



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0044593

(51)^{2020.01} C08F 210/00; C08F 4/70; C08F 220/04; (13) B
C08F 2/38

(21) 1-2020-02319

(22) 24/10/2018

(86) PCT/CN2018/111685 24/10/2018

(87) WO2019/080877 A1 02/05/2019

(30) 201711008111.7 24/10/2017 CN

(45) 25/04/2025 445

(43) 25/08/2021 401A

(71) 1. CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (CN)

22A Chaoyangmenbei Street, Chaoyang District, Beijing 100728, China

2. BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, CHINA

PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (CN)

No. 14, Beisanhuan East Road, Chaoyang District, Beijing 100013, China

(72) GAO, Rong (CN); GUO, Zifang (CN); ZHOU, Junling (CN); LIU, Dongbing (CN);
FU, Jie (CN); LAI, Jingjing (CN); HUANG, Tingjie (CN); XU, Shiyuan (CN); LI,
Xinyang (CN).

(74) Công ty TNHH Lê & Lê (LE & LE)

(54) HẠT COPOLYME CỦA OLEFIN VÀ AXIT CARBOXYLIC KHÔNG BẢO HÒA
HOẶC DẪN XUẤT CỦA AXIT CARBOXYLIC KHÔNG BẢO HÒA VÀ
PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ HẠT COPOLYME NÀY

(21) 1-2020-02319

(57) Sáng chế đề cập đến hạt copolyme của olefin và axit carboxylic không bão hòa hoặc dẫn xuất của axit carboxylic không bão hòa, hạt copolyme này là hạt copolyme hình cầu và/hoặc hạt copolyme giống hình cầu. Hạt copolyme được đề xuất trong sáng chế thể hiện hình thái tốt và có triển vọng tốt trong sử dụng công nghiệp.

Ngoài ra, sáng chế còn đề xuất phương pháp điều chế hạt copolyme nêu trên.

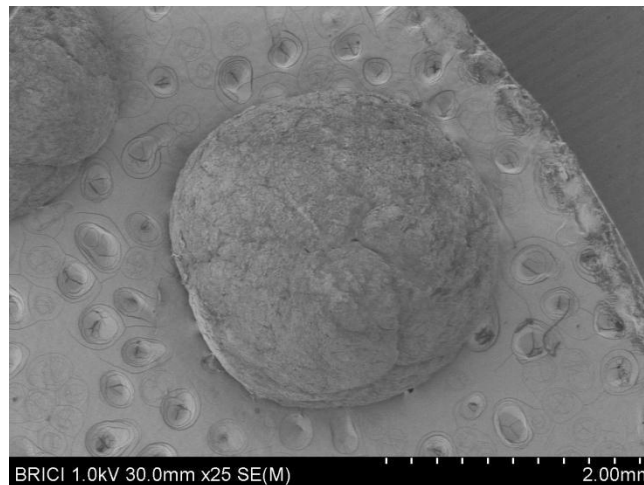


Fig. 1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực polyme hóa olefin, và đặc biệt đề cập đến copolyme của olefin và axit carboxylic không bão hòa hoặc dẫn xuất của axit carboxylic không bão hòa.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các sản phẩm polyolefin thì không đắt tiền, có hiệu quả tuyệt vời, và có nhiều ứng dụng. Trong điều kiện các tính chất vật lý và hóa học tuyệt vời ban đầu của polyolefin được giữ lại, việc đưa các nhóm phân cực vào chuỗi phân tử của polyolefin thông qua phương pháp tổng hợp hóa học có thể cải thiện tính trơ hóa học, đặc tính nhuộm, khả năng thấm ướt, và khả năng tương thích với các vật liệu khác của chúng, mang lại những đặc tính mới mà nguyên liệu thô không có.

Phương pháp đồng trùng hợp và phương pháp ghép nối là các phương pháp thuần thực chủ yếu để điều chế copolyme có nhóm phân cực. Sự polyme hóa gốc ở áp suất cao được sử dụng nhiều nhất trong phương pháp đồng trùng hợp để thúc đẩy sự đồng trùng hợp của olefin và monome olefin có nhóm phân cực. Mặc dù các monome phân cực có thể được đưa trực tiếp vào chuỗi polyolefin bằng cách sử dụng quá trình đồng trùng hợp gốc ở áp suất cao, phương pháp này đòi hỏi điều kiện nhiệt độ cao và áp suất cao, sự tiêu thụ năng lượng cao, và giá thành thiết bị đắt.

Sự đồng trùng hợp xúc tác phối trí, như một công nghệ điều chế polyme ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển, đã nhận được sự quan tâm rộng rãi cho vai trò quan trọng của nó trong việc giảm tiêu thụ năng lượng và cải thiện hiệu quả phản ứng. Sự tham gia của chất xúc tác trong quá trình phản ứng làm giảm đáng kể năng lượng hoạt hóa của phản ứng đồng trùng hợp của các monome olefin và monome phân cực, dẫn đến việc thu được các polyme chức năng có khối lượng phân tử cao hơn ở nhiệt độ và

áp suất thấp hơn. Hiện nay, chỉ có một lượng nhỏ tài liệu báo cáo việc sử dụng các phức chất kim loại chuyển tiếp để xúc tác quá trình đồng trùng hợp của olefin và axit carboxylic không bão hòa. Tuy nhiên, trong các công nghệ hiện có, bất kể phương pháp nào được sử dụng cho phản ứng trùng hợp, polyme thu được là tất cả chất rắn cục dính dày, dễ dàng để chia tỉ lệ trong thiết bị trùng hợp, gây ra sự khó khăn trong việc vận chuyển polyme, loại bỏ dung môi, và tạo hạt.

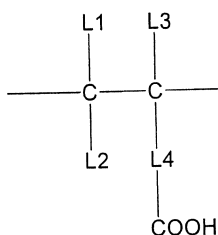
Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến copolyme của olefin và axit carboxylic không bão hòa hoặc dẫn xuất của axit carboxylic không bão hòa, và copolyme bao gồm một polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu. Polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu có thể thu được bằng cách polyme hóa trực tiếp olefin và axit carboxylic không bão hòa hoặc dẫn xuất của nó, và quá trình xử lý tiếp theo như tạo hạt là không cần thiết. Copolyme thể hiện hình thái tốt và có triển vọng tốt trong sử dụng công nghiệp.

Theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế, copolyme của olefin và axit carboxylic không bão hòa hoặc dẫn xuất của axit carboxylic không bão hòa được đề xuất, bao gồm polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, trong copolyme, ít nhất một phần của polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu có một khoang rỗng trong đó.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, copolyme bao gồm một đơn vị cấu trúc được bắt nguồn từ olefin và một đơn vị cấu trúc có công thức I hoặc đơn vị cấu trúc của dẫn xuất của công thức I,



Công thức I

trong đó trong công thức I, L1-L3 độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có H và C₁-C₃₀ alkyl, và L4 là C₁-C₃₀ alkylen có một nhóm biên; dẫn xuất của công thức I là muối kim loại nhóm IIA, IIIA hoặc IIB của công thức I; và C₁-C₃₀ alkyl được thể tùy ý bằng một nhóm thế, và tốt hơn nhóm thế này là một hoặc nhiều nhóm thế được chọn từ nhóm gồm có halogen, C₁-C₁₀ alkyl, C₁-C₁₀ alkoxy, C₆-C₁₀ aryl, nhóm xyano và carboxyl.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, nhóm biên trong L4 là một hoặc nhiều nhóm được chọn từ nhóm gồm có halogen, C₆-C₂₀ aryl, C₁-C₂₀ alkyl và C₁-C₂₀ alkoxy. C₆-C₂₀ aryl, C₁-C₂₀ alkyl, và C₁-C₂₀ alkoxy được thể tùy ý bằng một nhóm thế, và tốt hơn nhóm thế này là một hoặc nhiều nhóm được chọn từ nhóm gồm có halogen, C₁-C₁₀ alkyl, C₁-C₁₀ alkoxy, C₆-C₁₀ aryl và carboxyl.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, nhóm biên trong L4 là một hoặc nhiều nhóm được chọn từ nhóm gồm có halogen, C₆-C₂₀ aryl, C₁-C₂₀ alkyl, C₁-C₂₀ alkyl được thể bởi carboxyl, và C₁-C₂₀ alkyl được thể bởi alkoxy. Tốt hơn là, nhóm biên là một hoặc nhiều nhóm được chọn từ nhóm gồm có halogen, C₆-C₂₀ aryl, C₁-C₂₀ alkyl, C₁-C₁₀ alkyl được thể bởi carboxyl, và C₁-C₁₀ alkyl được thể bởi alkoxy. Tốt hơn nữa, nhóm biên là một hoặc nhiều nhóm được chọn từ nhóm gồm có halogen, C₆-C₁₀ aryl, và C₁-C₁₀ alkyl. Tốt hơn nữa, nhóm biên là một hoặc nhiều nhóm được chọn từ nhóm gồm có halogen, phenyl, và C₁-C₆ alkyl. Ví dụ về C₁-C₆ alkyl gồm có metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, pentyl và hexyl.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, trong công thức I, L1 và L2 là H, L3 là H hoặc C₁-C₃₀ alkyl, L4 là C₁-C₃₀ alkylen có một nhóm biên. C₁-C₃₀ alkyl được thể bởi tùy ý bởi một nhóm thế, và tốt hơn nhóm thế này là một hoặc nhiều nhóm được chọn từ nhóm gồm có halogen, C₁-C₁₀ alkyl, C₁-C₁₀ alkoxy, C₆-C₁₀ aryl, nhóm xyano và carboxyl.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, trong công thức I, L1 và L2 là H, L3 là H, C₁-C₁₀ alkyl hoặc C₁-C₁₀ alkyl được thể bởi halogen, tốt hơn là L3 là H hoặc C₁-C₁₀ alkyl; và L4 là C₁-C₂₀ alkylen có một nhóm biên. Ví dụ, L4 là metylen có một nhóm biên, etylen có một nhóm biên, propylen có một nhóm biên, butylen có một

nhóm biên, C₅ alkylen có một nhóm biên, C₆ alkylen có một nhóm biên, C₇ alkylen có một nhóm biên, C₈ alkylen có một nhóm biên, C₉ alkylen có một nhóm biên, C₁₀ alkylen có một nhóm biên, C₁₂ alkylen có một nhóm biên, C₁₄ alkylen có một nhóm biên, C₁₈ alkylen có một nhóm biên, và C₂₀ alkylen có một nhóm biên. Tốt hơn L4 là C₁-C₁₀ alkylen có một nhóm biên.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, trong công thức I, L1 và L2 là H, L3 là H hoặc C₁-C₁₀ alkyl; và L4 là C₁-C₁₀ alkylen có một nhóm biên.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, trong công thức I, L1 và L2 là H, L3 là H hoặc C₁-C₆ alkyl (chẳng hạn methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl và hexyl); và L4 là C₁-C₁₀ alkylen có một nhóm biên.

Trong sáng chế, số carbon n của C_n alkylen đề cập đến số C trên mạch thẳng, không bao gồm số C trên nhóm biên. Ví dụ, isopropyliden (-CH₂-CH(CH₃)-) trong sáng chế được gọi là C₂ alkylen có một nhóm biên (methyl).

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, mật độ của polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu nằm trong khoảng 0,3000-0,8500g/cm³. Ví dụ, mật độ có thể bằng 0,3000g/cm³, 0,3500g/cm³, 0,4000g/cm³, 0,4500g/cm³, 0,5000g/cm³, 0,5500g/cm³, 0,6000g/cm³, 0,6500g/cm³, 0,7000g/cm³, 0,7500g/cm³, 0,8000g/cm³, 0,8500g/cm³, hoặc giá trị bất kỳ nằm giữa khoảng này. Tốt hơn là, mật độ nằm trong khoảng 0,4000-0,7500g/cm³. Mật độ được đo bằng cách sử dụng phương pháp GB/T6463-2009.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, kích thước hạt trung bình của polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu nằm trong khoảng 0,1-50,0mm. Ví dụ, kích thước hạt có thể bằng 0,1mm, 0,5mm, 1,0mm, 2,0mm, 3,0mm, 5,0mm, 8,0mm, 10,0mm, 15,0mm, 20,0mm, 25,0mm, 30,0mm, 35,0mm, 40,0mm, 45,0mm, 50,0mm, hoặc giá trị bất kỳ giữa khoảng này. Tốt hơn là, kích thước hạt trung bình nằm trong khoảng 0,5-20,0mm.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, thể tích khoang rỗng trong polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu có khoang rỗng trong đó nằm trong

khoảng 5-99% thể tích của polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu. Ví dụ, thể tích khoang rỗng có thể bằng 5%, 8%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 99%, hoặc giá trị bất kỳ giữa khoảng này, thể tích của polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu. Tốt hơn là, thể tích khoang rỗng bằng 30-95% thể tích của polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu. Tốt hơn nữa là, thể tích khoang rỗng bằng 50-90% thể tích của polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu có khoang rỗng trong đó là polyme có cấu trúc lõi-vỏ. Khoang rỗng là lõi, và lớp polyme bao phủ khoang rỗng là vỏ. Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, khoang rỗng là hình cầu và/hoặc giống hình cầu.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, trong copolyme, hàm lượng đơn vị cấu trúc có công thức I hoặc đơn vị cấu trúc của dẫn xuất có công thức I nằm trong khoảng 0,2-15,0mol%. Ví dụ, hàm lượng có thể bằng 0,2mol%, 0,4mol%, 0,5mol%, 0,7mol%, 0,8mol%, 1,0mol%, 1,5mol%, 2,0mol%, 3,0mol%, 4,0mol%, 5,0mol%, 8,0mol%, 9,0mol%, 10,0mol%, 11,0mol%, 12,0mol%, 13,0mol%, 14,0mol%, 15,0mol%, hoặc giá trị bất kỳ giữa khoảng này. Tốt hơn là, hàm lượng nằm trong khoảng 0,4-10,0mol%.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, khối lượng phân tử trung bình số của copolyme nằm trong khoảng 5000-200000, Tốt hơn là nằm trong khoảng 15000-150000.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, điểm nóng chảy nằm trong khoảng 45-130 °C. Ví dụ, điểm nóng chảy bằng 45 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C, 130 °C, hoặc giá trị bất kỳ giữa khoảng này.

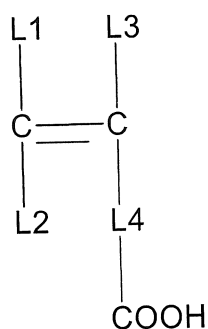
Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, đơn vị cấu trúc bắt nguồn từ olefin bao gồm đơn vị cấu trúc bắt nguồn từ C₂-C₁₆ olefin, và tốt hơn là được chọn từ đơn vị cấu trúc bắt nguồn từ C₂-C₁₆ α-olefin hoặc từ C₃-C₁₆ xycloolefin.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, α-olefin hoặc xycloolefin là

monoolefine. Ví dụ, đơn vị cấu trúc bắt nguồn từ olefin có thể là đơn vị cấu trúc bắt nguồn từ một hoặc nhiều đơn vị cấu trúc trong số etylen, propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 1-hepten, và 1-octen.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, kim loại nhóm IIA là Mg hoặc Ca, tốt hơn là Mg; kim loại nhóm IIIA là Al hoặc Ga, tốt hơn là Al; và kim loại nhóm IIB là Zn hoặc Cd, tốt hơn là Zn.

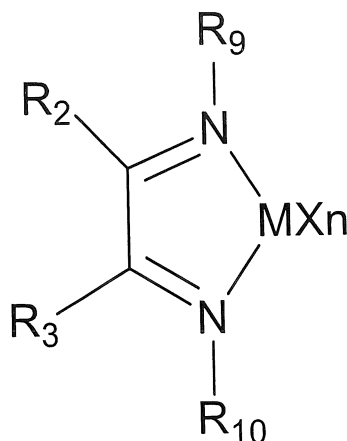
Theo khía cạnh khác của sáng chế, phương pháp điều chế copolyme của olefin và axit carboxylic không bão hòa hoặc dẫn xuất của axit carboxylic không bão hòa được đề xuất. Phương pháp điều chế bao gồm việc cho tiếp xúc olefin và axit carboxylic không bão hòa được thể hiện trong công thức II hoặc dẫn xuất của axit carboxylic không bão hòa được thể hiện trong công thức II với chất xúc tác và tùy ý một chất chuyển mạch để phản ứng trong sự có mặt của dung môi alkan để thu được copolyme;



Công thức II

trong đó trong công thức II, các định nghĩa về L1-L4 giống với định nghĩa về L1-L4 trong công thức I, và dẫn xuất của axit carboxylic không bão hòa đề cập đến muối kim loại nhóm IIA, IIIA, hoặc IIB của axit carboxylic không bão hòa; và

chất xúc tác bao gồm một chất xúc tác chính và một chất đồng xúc tác, và chất xúc tác chính là phức chất kim loại được thể hiện trong công thức III:

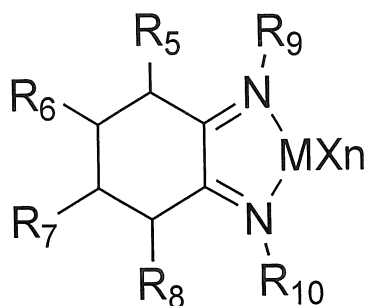


Công thức III

trong đó trong công thức III, R_9 và R_{10} giống hoặc khác nhau, và mỗi nhóm độc lập được chọn từ hydrocarbyl được thế hoặc không được thế; R_2 và R_3 giống nhau hoặc khác nhau, mỗi nhóm độc lập được chọn từ nhóm gồm có H, halogen, và hydrocarbyl được thế hoặc không được thế, và R_2 và R_3 tùy ý cùng với nhau tạo thành một vòng; M là kim loại nhóm VIII; X là một hoặc nhiều nhóm được chọn từ nhóm gồm có halogen, hydrocarbyl và hydrocarbyloxy, và tốt hơn là một hoặc nhiều nhóm được lựa chọn từ nhóm gồm có halogen và C_1 - C_{10} alkyl; và n là một số nguyên đáp ứng trạng thái hóa trị M.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, R_9 và R_{10} độc lập được chọn từ nhóm gồm có aryl được thế hoặc không được thế và aralkyl được thế hoặc không được thế, và tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm có C_6 - C_{30} aryl được thế hoặc không được thế và C_7 - C_{30} aralkyl được thế hoặc không được thế. Tốt hơn là, R_9 và R_{10} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có C_6 - C_{30} aryl được thế bởi C_1 - C_{10} hydrocarbyl và C_6 - C_{30} aryl được thế bởi C_1 - C_{10} hydrocarbyloxy, và tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm có phenyl được thế bởi C_1 - C_{10} hydrocarbyl, và phenyl được thế bởi C_1 - C_{10} hydrocarbyloxy, ví dụ, phenyl được thế bởi metyl, etyl, isopropyl, n-propyl, isobutyl, n-butyl, tert-butyl, metoxyl, etoxyl, isopropoxyl, n-propoxyl, isobutoxyl, n-butoxyl và/hoặc tert-butoxyl.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, chất xúc tác chính là phức chất kim loại có công thức IV:

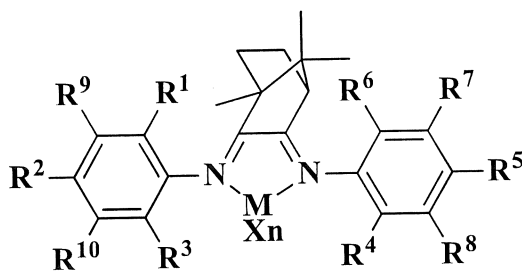


Công thức IV

trong đó trong công thức IV, R_9 , R_{10} , M , X , và n có định nghĩa giống như trong công thức III; và R_5 - R_8 giống hoặc khác nhau, độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có H, halogen, và C_1 - C_{20} hydrocarbyl được thế hoặc không được thế, và R_5 - R_8 tùy ý tạo với nhau thành một vòng.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, trong công thức IV, R_5 - R_8 giống hoặc khác nhau, độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có H và C_1 - C_{20} hydrocarbyl, và R_5 - R_8 tùy ý tạo với nhau thành một vòng. Tốt hơn là, R_5 - R_8 giống hoặc khác nhau, độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có H và C_1 - C_6 alkyl, và tốt hơn là tạo thành vòng bằng liên kết; và M là kim loại nhóm VIII, và X được chọn từ halogen.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, chất xúc tác chính là phức chất kim loại có công thức V:



Công thức V

trong đó trong công thức V, R^1 - R^{10} giống hoặc khác nhau, và độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có H, halogen, C_1 - C_{24} hydrocarbyl và C_1 - C_{24} hydrocarbyloxy, R^1 - R^3 , R^9 , và R^{10} tùy ý tạo với nhau thành một vòng, R^4 - R^6 , R^7 , và R^8 tùy ý tạo với nhau thành một vòng; và M , X và n có định nghĩa giống như trong công thức III và công thức

IV.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, trong công thức III, công thức IV và công thức V, M là nickel.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, X là halogen, và tốt hơn là Br hoặc Cl.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, trong công thức V, R^1 - R^{10} giống hoặc khác nhau, độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có H và C_1 - C_{10} alkyl, và tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm có H và C_1 - C_6 alkyl. Tốt hơn là, R^7 - R^{10} là H, và R^1 - R^6 giống hoặc khác nhau và độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có H và C_1 - C_6 alkyl; và tốt hơn nữa, R^7 - R^{10} là H, và R^1 - R^6 giống hoặc khác nhau và độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có H và C_1 - C_4 alkyl (gồm có methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, butyl).

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, chất xúc tác chính là một hoặc nhiều chất được chọn từ nhóm gồm có các phức chất sau: Phức chất 1, trong công thức V, R^1 - R^6 đều là methyl, và R^7 - R^{10} là H;

Phức chất 2, trong công thức V, R^1 - R^6 đều là ethyl, và R^7 - R^{10} là H;

Phức chất 3, trong công thức V, R^1 - R^6 đều là isopropyl, và R^7 - R^{10} là H;

Phức chất 4, trong công thức V, R^1 - R^6 đều là n-propyl, và R^7 - R^{10} là H;

Phức chất 5, trong công thức V, R^1 - R^6 đều là butyl, và R^7 - R^{10} là H;

Phức chất 6, trong công thức V, R^1 , R^3 , R^4 , R^6 đều là methyl, và R^2 , R^5 , R^7 - R^{10} là H;

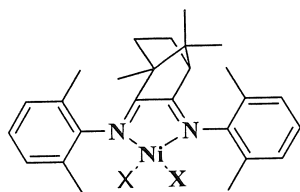
Phức chất 7, trong công thức V, R^1 , R^3 , R^4 , R^6 đều là ethyl, và R^2 , R^5 , R^7 - R^{10} là H;

Phức chất 8, trong công thức V, R^1 , R^3 , R^4 , R^6 đều là n-propyl, và R^2 , R^5 , R^7 - R^{10} là H;

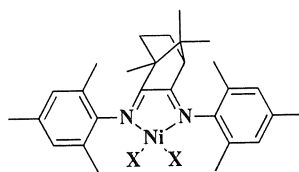
Phức chất 9, trong công thức V, R^1 , R^3 , R^4 , R^6 đều là isopropyl, và R^2 , R^5 , R^7 - R^{10} là H;

Phức chất 10, trong công thức V, R^1, R^3, R^4, R^6 đều là butyl, và R^2, R^5, R^7-R^{10} là H.

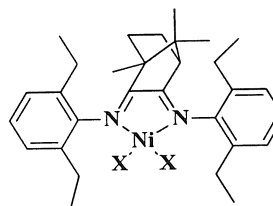
Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, chất xúc tác chính được chọn từ ít nhất một hợp chất được thể hiện bởi công thức a, một hợp chất được thể hiện bởi công thức b và một hợp chất được thể hiện bởi công thức c:



Công thức a



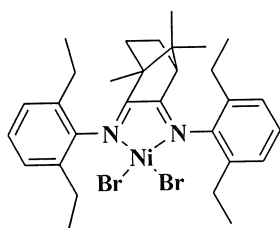
Công thức b



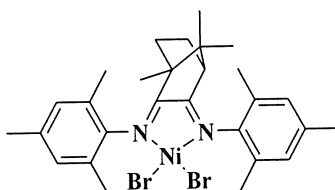
Công thức c

trong công thức a, công thức b và công thức c, X là Br hoặc Cl.

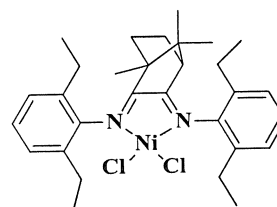
Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, chất xúc tác chính được chọn từ ít nhất một trong các phức chất a1, phức chất b1 và phức chất c1.



Phức chất a1



Phức chất b1



Phức chất c1

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, nồng độ của chất xúc tác chính trong hệ thống phản ứng nằm trong khoảng 0,00001-100mmol/L. Ví dụ, nồng độ này có thể bằng 0,00001mmol/L, 0,00005mmol/L, 0,0001mmol/L, 0,0005mmol/L, 0,001mmol/L, 0,005mmol/L, 0,01mmol/L, 0,05mmol/L, 0,1mmol/L, 0,3mmol/L, 0,5mmol/L, 0,8mmol/L, 1mmol/L, 5mmol/L, 8mmol/L, 10mmol/L, 20mmol/L, 30mmol/L, 50mmol/L, 70mmol/L, 80mmol/L, 100mmol/L, hoặc giá trị bất kỳ giữa khoảng này. Tốt hơn là, nồng độ này nằm trong khoảng 0,0001-1mmol/L. Tốt hơn nữa, nồng độ của chất xúc tác chính trong hệ thống phản ứng nằm trong khoảng 0,001-0,5mmol/L.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, chất đồng xúc tác được chọn từ nhóm gồm có hợp chất nhôm hữu cơ và an hợp chất bo hữu cơ.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, hợp chất nhôm hữu cơ được chọn từ nhóm gồm có alkyl aluminosiloxan hoặc hợp chất nhôm hữu cơ có công thức chung $AlR_nX^{1}_{3-n}$ (alkyl nhôm hoặc alkyl nhôm halogenua). Trong công thức chung $AlR_nX^{1}_{3-n}$, R is H, C_1 - C_{20} hydrocarbyl hoặc C_1 - C_{20} hydrocarbyloxy, và tốt hơn là C_1 - C_{20} alkyl, C_1 - C_{20} alkoxy, C_7 - C_{20} aralkyl, hoặc C_6 - C_{20} aryl; và X^1 là halogen, và tốt hơn là clo hoặc brom; và $0 < n \leq 3$. Ví dụ cụ thể về hợp chất nhôm hữu cơ gồm có, nhưng không giới hạn bởi, trimethyl nhôm, triethyl nhôm, triisobutyl nhôm, tri-n-hexyl nhôm, trioctyl nhôm, diethyl nhôm monohydro, diisobutyl nhôm monohydro, diethyl nhôm monoclorua, diisobutyl nhôm monoclorua, etyl nhôm sesquiclorua, etyl nhôm diclorua, metylaluminosiloxan (MAO) và metylaluminosiloxan được biến đổi (MMAO). Tốt hơn là, hợp chất nhôm hữu cơ là metylaluminosiloxan (MAO).

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, hợp chất bo hữu cơ được chọn từ aryl bo và/hoặc borat. Aryl bo tốt hơn là được thế hoặc không được thế phenylboron, và tốt hơn nữa là tris(pentafluorophenyl) bo. Borat tốt hơn là N, N-dimetylanilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borat và/hoặc triphenylmetylium tetrakis (pentafluorophenyl) borat.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, khi chất đồng xúc tác là hợp chất nhôm hữu cơ, tỉ lệ mol của nhôm trong chất đồng xúc tác và M trong chất xúc tác chính nằm trong khoảng (10-10000000):1. Tốt hơn là, tỉ lệ mol là 10:1, 20:1, 50:1, 100:1, 200:1, 300:1, 500:1, 700:1, 800:1, 1000:1, 2000:1, 3000:1, 5000:1, 10000:1, 100000:1, 1000000:1, hoặc giá trị bất kỳ giữa khoảng này. Tốt hơn là, tỉ lệ mol nằm trong khoảng (10-100000):1. Tốt hơn nữa, tỉ lệ mol nằm trong khoảng (100-10000):1. Khi chất đồng xúc tác là hợp chất bo hữu cơ, tỉ lệ mol của bo trong chất đồng xúc tác và M trong chất xúc tác chính nằm trong khoảng (0,1-1000):1. Ví dụ, tỉ lệ mol là 0,1:1, 0,2:1, 0,5:1, 1:1, 2:1, 3:1, 5:1, 8:1, 10:1, 20:1, 50:1, 100:1, 200:1, 300:1, 500:1, 700:1, 800:1, 1000:1, hoặc giá trị bất kỳ giữa khoảng này. Tốt hơn là, tỉ lệ mol nằm trong khoảng (0,1-500):1.

Trong một số phương án của sáng chế, olefin là C_2 - C_{16} olefin, và tốt hơn olefin là etylen hoặc α -olefin có 3-16 nguyên tử cacbon.

Trong các phương án khác của sáng chế, olefin là C_3 - C_{16} xycloolefin, và tốt hơn là xycloolefin có 5 cạnh hoặc 6 cạnh.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, ví dụ cụ thể về axit carboxylic không bão hòa được thể hiện trong công thức II bao gồm, nhưng không giới hạn bởi, axit 2-metyl-4-pentenoic, axit 2,3-dimetyl-4-pentenoic, axit 2,2-dimetyl-4-pentenoic, axit 2-etyl-4-pentenoic, axit 2-isopropyl-4-pentenoic, axit 2,2,3-trimetyl-4-pentenoic, axit 2,3,3-trimetyl-4-pentenoic, axit 2-etyl-3-metyl-4-pentenoic, axit 2-(2-metylpropyl)-4-pentenoic, axit 2,2-dietyl-4-pentenoic, axit 2-metyl-2-etyl-4-pentenoic, axit 2,2,3,3-tetrametyl-4-pentenoic, axit 2-metyl-5-hexenoic, axit 2-etyl-5-hexenoic, axit 2-propyl-5-hexenoic, axit 2,3-dimetyl-5-hexenoic, axit 2,2-dimetyl-5-hexenoic, axit 2-isopropyl-5-hexenoic, axit 2-metyl-2-etyl-5-hexenoic, axit 2-(1-metylpropyl)-5-hexenoic, axit 2,2,3-trimetyl-5-hexenoic, axit 2,2-dietyl-5-hexenoic, axit 2-metyl-6-heptenoic, axit 2-etyl-6-heptenoic, axit 2-propyl-6-heptenoic, axit 2,3-dimetyl-6-heptenoic, axit 2,4-dimetyl-6-heptenoic, axit 2,2-dimetyl-6-heptenoic, axit 2-isopropyl-5-metyl-6-heptenoic, axit 2-isopropyl-6-heptenoic, axit 2,3,4-trimetyl-6-heptenoic, axit 2-metyl-2-etyl-6-heptenoic, axit 2-(1-metylpropyl)-6-heptenoic, axit 2,2,3-trimetyl-6-heptenoic, axit 2,2-dietyl-6-heptenoic, axit 2-metyl-7-octenoic, axit 2-etyl-7-octenoic, axit 2-propyl-7-octenoic, axit 2,3-dimetyl-7-octenoic, axit 2,4-dimetyl-7-octenoic, axit 2,2-dimetyl-7-octenoic, axit 2-isopropyl-5-metyl-7-octenoic, axit 2-isopropyl-7-octenoic, axit 2,3,4-trimetyl-7-octenoic, axit 2-metyl-2-etyl-7-octenoic, axit 2-(1-metylpropyl)-7-octenoic, axit 2,2,3-trimetyl-7-octenoic, axit 2,2-dietyl-7-octenoic, axit 2-metyl-8-nonenoic, axit 2-etyl-8-nonenoic, axit 2-propyl-8-nonenoic, axit 2,3-dimetyl-8-nonenoic, axit 2,4-dimetyl-8-nonenoic, axit 2,2-dimetyl-8-nonenoic, axit 2,2-dietyl-8-nonenoic, axit 2-isopropyl-5-metyl-8-nonenoic, axit 2-metyl-9-decenoic, axit 2,3-dimetyl-9-decenoic, axit 2,4-dimetyl-9-decenoic, hoặc axit 2-metyl-10-undecylenic.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, nồng độ của axit carboxylic

không bão hòa trong công thức II hoặc dẫn xuất của axit carboxylic không bão hòa được thể hiện trong công thức II trong hệ thống phản ứng nằm trong khoảng 0,01-6000mmol/L, tốt hơn là nằm trong khoảng 0,1-1000 mmol/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 1-500 mmol/L. Ví dụ, nồng độ này có thể bằng 1mmol/L, 10mmol/L, 20mmol/L, 30mmol/L, 50mmol/L, 70mmol/L, 90mmol/L, 100mmol/L, 200mmol/L, 300mmol/L, 400mmol/L, 500mmol/L, hoặc giá trị bất kỳ giữa khoảng này.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, chất chuyển mạch là một hoặc nhiều nhóm được chọn từ nhóm gồm có nhôm alkyl, magie alkyl và kẽm alkyl.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, chất chuyển mạch là trialkyl nhôm và/hoặc dialkyl kẽm, và tốt hơn là một hoặc nhiều chất được chọn từ nhóm gồm có trimetyl nhôm, trietyl nhôm, triisopropyl nhôm, triisobutyl nhôm, tri-n-hexyl nhôm, tri-n-octyl nhôm, dimethyl kẽm và diethyl kẽm.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, tỉ lệ mol của chất chuyển mạch và M trong chất xúc tác chính nằm trong khoảng (0,1-2000):1. Ví dụ, tỉ lệ mol có thể bằng 0,1:1, 0,2:1, 0,5:1, 1:1, 2:1, 3:1, 5:1, 8:1, 10:1, 20:1, 50:1, 100:1, 200:1, 300:1, 500:1, 600:1, 800:1, 1000:1, 2000:1, và giá trị bất kỳ giữa khoảng này. Tốt hơn là, tỉ lệ mol bằng (10-600):1.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, dung môi alkan là một hoặc nhiều dung môi được chọn từ nhóm gồm có C₃-C₂₀ alkan. Ví dụ, dung môi alkan thể là một hoặc nhiều dung môi được chọn từ nhóm gồm có butan, isobutan, pentan, hexan, heptan, octan, và xyclohexan. Tốt hơn là, dung môi alkan là một hoặc nhiều nhóm được chọn từ nhóm gồm có hexan, heptan, và xyclohexan. Tác giả sáng chế đã phát hiện ra, qua nghiên cứu, rằng polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu chỉ có thể được tạo ra bởi olefin và axit carboxylic không bão hòa hoặc dẫn xuất của axit carboxylic không bão hòa có cấu trúc được xác định trong sáng chế, và ít nhất một phần của các polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu có cấu trúc rỗng.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, axit carboxylic không bão hòa trải qua quá trình tiền xử lý loại bỏ hydro hoạt động trước. Tốt hơn là, chất đồng xúc

tác hoặc chất chuyển mạch nêu trên được sử dụng để thực hiện quá trình tiền xử lý axit carboxylic không bão hòa để loại bỏ hydro hoạt động trong axit carboxylic không bão hòa, bằng cách đó tạo ra dẫn xuất của axit carboxylic không bão hòa, tức là, muối kim loại nhóm IIA, IIIA, hoặc IIB. Tốt hơn là, trong quá trình tiền xử lý, tỉ lệ mol của carboxyl trong axit carboxylic không bão hòa và chất đồng xúc tác hoặc chất chuyển mạch là 10:1-1:10.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, phản ứng được thực hiện dưới điều kiện nước và oxy bị loại trừ.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, điều kiện phản ứng gồm có: nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ -50°C đến 50°C , Tốt hơn là nằm trong khoảng -20 - 50°C , tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 0 - 50°C , ví dụ, 0°C , 10°C , 20°C , 30°C , 40°C , 50°C , hoặc giá trị bất kỳ giữa khoảng này; và/hoặc độ dài thời gian phản ứng nằm trong khoảng 10-200 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng 20-60 phút. Tác giả sáng chế đã phát hiện ra, qua nghiên cứu, rằng nhiệt độ nằm trong khoảng nhiệt độ nêu trên là có lợi cho quá trình điều chế polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu.

Trong sáng chế, áp suất phản ứng không bị giới hạn cụ thể, và áp suất là có thể chấp nhận được miễn là phản ứng đồng trùng hợp phối trí của các monome có thể được thực hiện. Khi olefin là etylen, để làm giảm giá thành và đơn giản hóa quá trình polyme hóa, trong bình phản ứng, áp suất đối với etylen tốt hơn là nằm trong khoảng 1-1000 atm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 1-200 atm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 1-50 atm.

Trong sáng chế, “hệ thống phản ứng” đề cập đến toàn bộ được tạo ra bởi dung môi, olefin, monome của axit carboxylic không bão hòa hoặc của dẫn xuất của axit carboxylic không bão hòa, chất xúc tác, và tùy ý chất chuyển mạch.

Trong sáng chế, kích thước hạt của polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu trong sáng chế được coi là tương đương với đường kính của một quả cầu có cùng thể tích với hạt.

Trong sáng chế, “nhóm thể” trong cách viết “được thể hoặc không được thể” đề

cập đến nhóm được xác định theo đó. Ví dụ, nguyên tử C hoặc H trong olefin hoặc alkan tùy ý được thế bởi một nhóm thế. Nhóm thế được chọn từ halogen, hydrocarbyl (chẳng hạn C₁-C₁₀ alkyl), oxo(-O-), và các nhóm chứa các nguyên tố oxy, nitơ, bo, lưu huỳnh, phospho, silicon, germani và thiếc.

Trong sáng chế, “hydrocarbyl” và “alkyl”, trừ khi được tuyên bố khác, gồm có “hydrocarbyl” và “alkyl” mạch thẳng, mạch nhánh hoặc vòng. Trong sáng chế, “hydrocarbyl”, trừ khi được tuyên bố khác, gồm có hydrocarbyl béo hoặc hydrocarbyl thơm, và hydrocarbyl béo gồm có alkyl, olefin, và alkynyl.

Theo một khía cạnh khác của sáng chế, việc sử dụng copolyme của olefin và axit carboxylic không bão hòa hoặc dẫn xuất của axit carboxylic không bão hòa làm vật liệu polyolefin tạo bột được đề xuất.

Trong sáng chế, bằng cách lựa chọn các monome axit carboxylic không bão hòa và chất xúc tác để phản ứng và kiểm soát quá trình polyme hóa, polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu có hình thái tốt được điều chế. Sản phẩm polyme hóa thu được không dễ để chia tỉ lệ trong bình phản ứng và thuận tiện cho việc vận chuyển. Ít nhất một phần các polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu có cấu trúc rỗng, có thể được sử dụng làm vật liệu tạo bột mà không trải qua quá trình tạo bột, và có triển vọng tốt trong sử dụng công nghiệp.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các hình vẽ kèm theo được cung cấp để hiểu rõ hơn về sáng chế, tạo thành một phần của bản mô tả, được sử dụng để giải thích sáng chế cùng với các phương án của sáng chế, và không cấu thành giới hạn đối với sáng chế. Trong các hình vẽ:

Fig. 1 là hiển vi điện tử của polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu thu được trong ví dụ 2 của sáng chế.

Fig. 2 là hiển vi điện tử mặt cắt ngang của polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu có khoang rỗng trong đó thu được trong ví dụ 2 của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế được mô tả chi tiết bằng cách kết hợp các ví dụ dưới đây, nhưng sáng chế không bị giới hạn bởi các ví dụ sau đây.

Kết quả của sáng chế được đặc trưng bởi các phương pháp sau đây.

Trước khi đo lường, polyme được rửa với dung dịch axit, hàm lượng kim loại trong polyme $\leq 50\text{ppm}$.

Hàm lượng của các comonome trong copolyme (đơn vị cấu trúc của axit carboxylic không bão hòa được thể hiện trong công thức I hoặc đơn vị cấu trúc của dẫn xuất của axit carboxylic không bão hòa được thể hiện trong công thức I) được đo bằng cách sử dụng phổ ^{13}C NMR, trên máy quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân 400 MHz Bruker Avance 400, với máy dò PASEX 13 10 mm, thông qua sự hòa tan mẫu polyme với tetracloetan bị đoteri hóa ở nhiệt độ 130°C và phân tích và thử nghiệm.

Khối lượng phân tử của copolyme được đo bằng cách sử dụng PL-GPC220, với triclobenzen làm dung môi ở nhiệt độ 150°C (mẫu tiêu chuẩn: PS; vận tốc dòng chảy: 1,0 mL/phút; và cột: 3×Plgel 10 μm M1×ED-B 300×7,5 nm).

Điểm nóng chảy của copolyme được thử nghiệm bằng cách sử dụng phân tích nhiệt quét vi sai (DSC). Mẫu 10mg được đặt trong nồi nấu kim loại, và được đo ở máy phân tích nhiệt quét vi sai Pekin Elmer DSC 8500. Dưới không khí nitơ, nhiệt độ được tăng lên từ 0°C đến 180°C với tốc độ tăng $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ và được duy trì trong 1 phút, và giảm xuống 10°C với tốc độ $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ và được duy trì trong 3 phút. Sau đó, nhiệt độ được tăng lên đến 180°C với tốc độ tăng $10^\circ\text{C}/\text{phút}$, và quá trình quét dữ liệu trong quá trình tăng nhiệt độ thứ hai đã được ghi lại.

Mật độ của polyme được thử nghiệm bằng cách sử dụng phương pháp GB/T1033-1986 và GB/T6463-2009 lần lượt. Khi thử nghiệm được thực hiện bằng cách sử dụng phương pháp GB/T1033-1986, đối tượng thử nghiệm được chọn ngẫu nhiên từ sản phẩm đồng trùng hợp. Trong trường hợp thử nghiệm được thực hiện bằng cách sử dụng phương pháp GB/T6463-2009, đối tượng thử nghiệm được chọn ngẫu nhiên từ các polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu khi copolyme chứa các polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu, và đối tượng thử nghiệm được chọn ngẫu nhiên.

nhiên từ sản phẩm đồng trùng hợp khi copolyme không chứa các polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu.

Kích thước hạt của các polyme hình cầu và/hoặc polyme giống hình cầu được thử nghiệm bằng cách sử dụng phương pháp ASTM D1921.

Ví dụ 1

Một nồi hơi để polyme hóa bằng thép không gỉ 1L có trang bị một máy khuấy cơ học được sấy khô liên tục trong 6 giờ ở nhiệt độ 130°C, được rút hết đến chân không khi nóng, và được thay thế bằng khí N₂ 3 lần. 500 mL hexan được bơm vào hệ thống polyme hóa, và trong khi đó 2,5 μ mol (1,6 mg) phức chất a1, 15 mmol (2,55 g) axit 2,2-dimethyl-7-octenoic, 15 mL AlEt₃ (1,0 mol/L dung dịch hexan), và 3 mL metylaluminoxan (MAO) (dung dịch toluene 1,53 mol/L) được bổ sung vào. Phản ứng được thực hiện trong 30 phút bằng cách khuấy ở nhiệt độ 30°C và ở áp suất etylen bằng 10 atm. Cuối cùng, một dung dịch etanol được axit hóa bằng 20% thể tích axit clohydric đã được sử dụng để trung hòa để thu được polyme. Hoạt tính polyme hóa và các thông số hiệu suất của polyme được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 2

Một nồi hơi để polyme hóa bằng thép không gỉ 1L có trang bị một máy khuấy cơ học được sấy khô liên tục trong 6 giờ ở nhiệt độ 130°C, được rút hết đến chân không khi nóng, và được thay thế bằng khí N₂ 3 lần. 500 mL hexan được bơm vào hệ thống polyme hóa, và trong khi đó 2,5 μ mol (1,6 mg) phức chất a1, 30 mmol (5,10 g) axit 2,2-dimethyl-7-octenoic, 30 mL AlEt₃ (1,0 mol/L dung dịch hexan), và 3 mL metylaluminoxan (MAO) (dung dịch toluen 1,53 mol/L) được bổ sung vào. Phản ứng được thực hiện trong 30 phút bằng cách khuấy ở nhiệt độ 30°C và ở áp suất etylen bằng 10 atm. Cuối cùng, một dung dịch etanol được axit hóa bằng 20% thể tích axit clohydric đã được sử dụng để trung hòa để thu được polyme. Hoạt tính polyme hóa và các thông số hiệu suất của polyme được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 3 (So sánh)

Một nồi hơi để polyme hóa bằng thép không gỉ 1L có trang bị một máy khuấy cơ học được sấy khô liên tục trong 6 giờ ở nhiệt độ 130°C, được rút hết đến chân không khi nóng, và được thay thế bằng khí N₂ 3 lần. 500 mL hexan được bơm vào hệ thống polyme hóa, và trong khi đó 2,5 μ mol (1,6 mg) phức chất a1, 30 mmol (5,10 g) axit 2,2-dimethyl-7-octenoic, 30 mL AlEt₃ (1,0 mol/L dung dịch hexan), và 3 mL metylaluminoxan (MAO) (1,53 mol/L dung dịch toluen) được bổ sung vào. Phản ứng được thực hiện trong 30 phút bằng cách khuấy ở nhiệt độ 60°C và ở áp suất etylen bằng 10 atm. Cuối cùng, một dung dịch etanol được axit hóa bằng 20% thể tích axit clohydric đã được sử dụng để trung hòa để thu được polyme. Hoạt tính polyme hóa và các thông số hiệu suất của polyme được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 4

Một nồi hơi để polyme hóa bằng thép không gỉ 1L có trang bị một máy khuấy cơ học được sấy khô liên tục trong 6 giờ ở nhiệt độ 130°C, được rút hết đến chân không khi nóng, và được thay thế bằng khí N₂ 3 lần. 500 mL hexan được bơm vào hệ thống polyme hóa, và trong khi đó 2,5 μ mol (1,6 mg) phức chất a1, 30 mmol (5,10 g) axit 2,2-dimethyl-7-octenoic, 30 mL of AlEt₃ (1,0 mol/L dung dịch hexan), 0,25 mL dietyl kẽm (1 mol/L dung dịch hexan), và 3 mL metylaluminoxan (MAO) (1,53 mol/L dung dịch toluen) được bổ sung vào. Phản ứng được thực hiện trong 30 phút bằng cách khuấy ở nhiệt độ 30°C và ở áp suất etylen bằng 10 atm. Cuối cùng, một dung dịch etanol được axit hóa bằng 20% thể tích axit clohydric đã được sử dụng để trung hòa để thu được polyme. Hoạt tính polyme hóa và các thông số hiệu suất của polyme được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 5

Một nồi hơi để polyme hóa bằng thép không gỉ 1L có trang bị một máy khuấy cơ học được sấy khô liên tục trong 6 giờ ở nhiệt độ 130°C, được rút hết đến chân không khi nóng, và được thay thế bằng khí N₂ 3 lần. 500 mL hexan được bơm vào hệ thống polyme hóa, và trong khi đó 2,5 μ mol (1,6 mg) phức chất a1, 30 mmol (5,10 g) axit 2,2-dimethyl-7-octenoic, 30 mL AlEt₃ (1,0 mol/L dung dịch hexan), 0,5 mL dietyl kẽm (1 mol/L dung dịch hexan), và 3 mL metylaluminoxan (MAO) (1,53 mol/L dung dịch

toluen) được bổ sung vào. Phản ứng được thực hiện trong 30 phút bằng cách khuấy ở nhiệt độ 30°C và ở áp suất etylen bằng 10 atm. Cuối cùng, một dung dịch etanol được axit hóa bằng 20% thể tích axit clohydric đã được sử dụng để trung hòa để thu được polyme. Hoạt tính polyme hóa và các thông số hiệu suất của polyme được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 6 (So sánh)

Một nồi hơi để polyme hóa bằng thép không gỉ 1L có trang bị một máy khuấy cơ học được sấy khô liên tục trong 6 giờ ở nhiệt độ 130°C, được rút hết đến chân không khi nóng, và được thay thế bằng khí N₂ 3 lần. 500 mL hexan được bơm vào hệ thống polyme hóa, và trong khi đó 2,5 μ mol (1,6 mg) phức chất a1, 30 mmol (5,10 g) axit 2,2-dimetyl-7-octenoic, 30 mL AlEt₃ (1,0 mol/L dung dịch hexan), và 3 mL metylaluminoxan (MAO) (1,53 mol/L dung dịch toluen) được bổ sung vào. Phản ứng được thực hiện trong 30 phút bằng cách khuấy ở nhiệt độ 80°C và ở áp suất etylen bằng 10 atm. Cuối cùng, một dung dịch etanol được axit hóa bằng 20% thể tích axit clohydric đã được sử dụng để trung hòa để thu được polyme. Hoạt tính polyme hóa và các thông số hiệu suất của polyme được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 7

Một nồi hơi để polyme hóa bằng thép không gỉ 1L có trang bị một máy khuấy cơ học được sấy khô liên tục trong 6 giờ ở nhiệt độ 130°C, được rút hết đến chân không khi nóng, và được thay thế bằng khí N₂ 3 lần. 500 mL hexan được bơm vào hệ thống polyme hóa, và trong khi đó 2,5 μ mol (1,6 mg) phức chất a1, 50 mmol (8,51 g) axit 2,2-dimetyl-7-octenoic, 50 mL AlEt₃ (1,0 mol/L dung dịch hexan), và 3 mL metylaluminoxan (MAO) (1,53 mol/L dung dịch toluen) được bổ sung vào. Phản ứng được thực hiện trong 30 phút bằng cách khuấy ở nhiệt độ 30°C và ở áp suất etylen bằng 10 atm. Cuối cùng, một dung dịch etanol được axit hóa bằng 20% thể tích axit clohydric đã được sử dụng để trung hòa để thu được polyme. Hoạt tính polyme hóa và các thông số hiệu suất của polyme được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 8

Một nồi hơi để polyme hóa bằng thép không gỉ 1L có trang bị một máy khuấy cơ học được sấy khô liên tục trong 6 giờ ở nhiệt độ 130°C, được rút hết đến chân không khi nóng, và được thay thế bằng khí N₂ 3 lần. 500 mL hexan được bơm vào hệ thống polyme hóa, và trong khi đó 2,5 μ mol (1,6 mg) phức chất a1, 100 mmol (17,02 g) axit 2,2-dimetyl-7-octenoic, 100 mL AlEt₃ (1,0 mol/L dung dịch hexan), và 3 mL metylaluminoxan (MAO) (1,53 mol/L dung dịch toluen) được bổ sung vào. Phản ứng được thực hiện trong 30 phút bằng cách khuấy ở nhiệt độ 30°C và ở áp suất etylen bằng 10 atm. Cuối cùng, một dung dịch etanol được axit hóa bằng 20% thể tích axit clohydric đã được sử dụng để trung hòa để thu được polyme. Hoạt tính polyme hóa và các thông số hiệu suất của polyme được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 9

Một nồi hơi để polyme hóa bằng thép không gỉ 1L có trang bị một máy khuấy cơ học được sấy khô liên tục trong 6 giờ ở nhiệt độ 130°C, được rút hết đến chân không khi nóng, và được thay thế bằng khí N₂ 3 lần. 500 mL hexan được bơm vào hệ thống polyme hóa, và trong khi đó 2,5 μ mol (1,6 mg) phức chất a1, 30 mmol (4,69 g) axit 2,2-dimetyl-7-heptenoic, 30 mL AlEt₃ (1,0 mol/L dung dịch hexan), và 3 mL metylaluminoxan (MAO) (1,53 mol/L dung dịch toluen) được bổ sung vào. Phản ứng được thực hiện trong 30 phút bằng cách khuấy ở nhiệt độ 30°C và ở áp suất etylen bằng 10 atm. Cuối cùng, một dung dịch etanol được axit hóa bằng 20% thể tích axit clohydric đã được sử dụng để trung hòa để thu được polyme. Hoạt tính polyme hóa và các thông số hiệu suất của polyme được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 10

Một nồi hơi để polyme hóa bằng thép không gỉ 1L có trang bị một máy khuấy cơ học được sấy khô liên tục trong 6 giờ ở nhiệt độ 130°C, được rút hết đến chân không khi nóng, và được thay thế bằng khí N₂ 3 lần. 500 mL hexan được bơm vào hệ thống polyme hóa, và trong khi đó 2,5 μ mol (1,6 mg) phức chất a1, 30 mmol (4,26 g) axit 2-isopropyl-4-pentenoic, 30 mL AlEt₃ (1,0 mol/L dung dịch hexan), và 3 mL metylaluminoxan (MAO) (1,53 mol/L dung dịch toluen) được bổ sung vào. Phản ứng được thực hiện trong 30 phút bằng cách khuấy ở nhiệt độ 30°C và ở áp suất etylen bằng

10 atm. Cuối cùng, một dung dịch etanol được axit hóa bằng 20% thể tích axit clohydric đã được sử dụng để trung hòa để thu được polyme. Hoạt tính polyme hóa và các thông số hiệu suất của polyme được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 11

Một nồi hơi để polyme hóa bằng thép không gỉ 1L có trang bị một máy khuấy cơ học được sấy khô liên tục trong 6 giờ ở nhiệt độ 130°C, được rút hết đến chân không khi nóng, và được thay thế bằng khí N₂ 3 lần. 500 mL hexan được bơm vào hệ thống polyme hóa, và trong khi đó 2,5 μ mol (1,5 mg) phức chất b1, 30 mmol (5,10 g) axit 2,2-dimethyl-7-octenoic, 30 mL AlEt₃ (1,0 mol/L dung dịch hexan), và 3 mL metylaluminoxan (MAO) (1,53 mol/L dung dịch toluen) được bổ sung vào. Phản ứng được thực hiện trong 60 phút bằng cách khuấy ở nhiệt độ 30°C và ở áp suất etylen bằng 10 atm. Cuối cùng, một dung dịch etanol được axit hóa bằng 20% thể tích axit clohydric đã được sử dụng để trung hòa để thu được polyme. Hoạt tính polyme hóa và các thông số hiệu suất của polyme được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 12

Một nồi hơi để polyme hóa bằng thép không gỉ 1L có trang bị một máy khuấy cơ học được sấy khô liên tục trong 6 giờ ở nhiệt độ 130°C, được rút hết đến chân không khi nóng, và được thay thế bằng khí N₂ 3 lần. 500 mL hexan được bơm vào hệ thống polyme hóa, và trong khi đó 2,5 μ mol (1,5 mg) phức chất b1, 50 mmol (8,51 g) axit 2,2-dimethyl-7-octenoic, 50 mL AlEt₃ (1,0 mol/L dung dịch hexan), và 3 mL metylaluminoxan (MAO) (1,53 mol/L dung dịch toluen) được bổ sung vào. Phản ứng được thực hiện trong 60 phút bằng cách khuấy ở nhiệt độ 30°C và ở áp suất etylen bằng 10 atm. Cuối cùng, một dung dịch etanol được axit hóa bằng 20% thể tích axit clohydric đã được sử dụng để trung hòa để thu được polyme. Hoạt tính polyme hóa và các thông số hiệu suất của polyme được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 13

Một nồi hơi để polyme hóa bằng thép không gỉ 1L có trang bị một máy khuấy cơ học được sấy khô liên tục trong 6 giờ ở nhiệt độ 130°C, được rút hết đến chân không

khi nóng, và được thay thế bằng khí N_2 3 lần. 500 mL hexan được bơm vào hệ thống polyme hóa, và trong khi đó 2,5 μmol (1,4 mg) phức chất c1, 30 mmol (5,10 g) axit 2,2-dimethyl-7-octenoic, 30 mL AlEt_3 (1,0 mol/L dung dịch hexan), và 3 mL metylaluminoxan (MAO) (1,53 mol/L dung dịch toluen) được bổ sung vào. Phản ứng được thực hiện trong 30 phút bằng cách khuấy ở nhiệt độ 30°C và ở áp suất etylen bằng 10 atm. Cuối cùng, một dung dịch etanol được axit hóa bằng 20% thể tích axit clohydric đã được sử dụng để trung hòa để thu được polyme. Hoạt tính polyme hóa và các thông số hiệu suất của polyme được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 14

Một nồi hơi để polyme hóa bằng thép không gỉ 1L có trang bị một máy khuấy cơ học được sấy khô liên tục trong 6 giờ ở nhiệt độ 130°C , được rút hết đến chân không khi nóng, và được thay thế bằng khí N_2 3 lần. 500 mL hexan được bơm vào hệ thống polyme hóa, và trong khi đó 2,5 μmol (1,6 mg) phức chất a1, 30 mmol (5,10 g) axit 2,2-dimethyl-7-octenoic, 30 mL of AlEt_3 (1,0 mol/L dung dịch hexan) được bổ sung vào; và 2,5 mL dung dịch toluen chứa N, N-dimetylanilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borat (1 mmol/L dung dịch toluen) được bổ sung, tạo ra tỉ lệ $\text{Ni/B}=1$. Phản ứng được thực hiện trong 30 phút bằng cách khuấy ở nhiệt độ 30°C và ở áp suất etylen bằng 10 atm. Cuối cùng, một dung dịch etanol được axit hóa bằng 20% thể tích axit clohydric đã được sử dụng để trung hòa để thu được polyme. Hoạt tính polyme hóa và các thông số hiệu suất của polyme được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 15

Một nồi hơi để polyme hóa bằng thép không gỉ 1L có trang bị một máy khuấy cơ học được sấy khô liên tục trong 6 giờ ở nhiệt độ 130°C , được rút hết đến chân không khi nóng, và được thay thế bằng khí N_2 3 lần. 500 mL hexan được bơm vào hệ thống polyme hóa, và trong khi đó 2,5 μmol (1,6 mg) phức chất a1, 30 mmol (5,10 g) axit 2,2-dimethyl-7-octenoic, 30 mL AlEt_3 (1,0 mol/L dung dịch hexan), và 3 mL AlEt_2Cl (2 mmol/L dung dịch hexan) được bổ sung vào. Phản ứng được thực hiện trong 30 phút bằng cách khuấy ở nhiệt độ 30°C và ở áp suất etylen bằng 10 atm. Cuối cùng, một dung dịch etanol được axit hóa bằng 20% thể tích axit clohydric đã được sử dụng để trung

hòa để thu được polyme. Hoạt tính polyme hóa và các thông số hiệu suất của polyme được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 16

Một nồi hơi để polyme hóa bằng thép không gỉ 1L có trang bị một máy khuấy cơ học được sấy khô liên tục trong 6 giờ ở nhiệt độ 130°C, được rút hết đến chân không khi nóng, và được thay thế bằng khí N₂ 3 lần. 500 mL hexan được bơm vào hệ thống polyme hóa, và trong khi đó 5,0 μ mol (3,2 mg) phức chất a1, 30 mmol (5,10 g) axit 2,2-dimetyl-7-octenoic, 30 mL AlEt₃ (1,0 mol/L dung dịch hexan), và 3 mL metylaluminoxan (MAO) (1,53 mol/L dung dịch toluen) được bổ sung vào. Phản ứng được thực hiện trong 30 phút bằng cách khuấy ở nhiệt độ 30°C và ở áp suất etylen bằng 10 atm. Cuối cùng, một dung dịch etanol được axit hóa bằng 20% thể tích axit clohydric đã được sử dụng để trung hòa để thu được polyme. Hoạt tính polyme hóa và các thông số hiệu suất của polyme được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ so sánh 1

Một nồi hơi để polyme hóa bằng thép không gỉ 1L có trang bị một máy khuấy cơ học được sấy khô liên tục trong 6 giờ ở nhiệt độ 130°C, được rút hết đến chân không khi nóng, và được thay thế bằng khí N₂ 3 lần. 500 mL toluen được bơm vào hệ thống polyme hóa, và trong khi đó 2,5 μ mol (1,6 mg) phức chất a1, 30 mmol (5,10 g) axit 2,2-dimetyl-7-octenoic, 30 mL AlEt₃ (1,0 mol/L dung dịch hexan), và 3 mL metylaluminoxan (MAO) (1,53 mol/L dung dịch toluen) được bổ sung vào. Phản ứng được thực hiện trong 30 phút bằng cách khuấy ở nhiệt độ 30°C và ở áp suất etylen bằng 10 atm. Cuối cùng, một dung dịch etanol được axit hóa bằng 1% thể tích axit clohydric đã được sử dụng để trung hòa để thu được polyme. Hoạt tính polyme hóa và các thông số hiệu suất của polyme được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ so sánh 2

Một nồi hơi để polyme hóa bằng thép không gỉ 1L có trang bị một máy khuấy cơ học được sấy khô liên tục trong 6 giờ ở nhiệt độ 130°C, được rút hết đến chân không khi nóng, và được thay thế bằng khí N₂ 3 lần. 500 mL hexan được bơm vào hệ thống

polyme hóa, và trong khi đó 2,5 μmol (1,6 mg) phức chất a1, 30 mmol (5,53 g) axit 10-undecylenic, 30 mL AlEt_3 (1,0 mol/L dung dịch hexan), và 3 mL metylaluminoxan (MAO) (1,53 mol/L dung dịch toluen) được bổ sung vào. Phản ứng được thực hiện trong 30 phút bằng cách khuấy ở nhiệt độ 30°C và ở áp suất etylen bằng 10 atm. Cuối cùng, một dung dịch etanol được axit hóa bằng 20% thể tích axit clohydric đã được sử dụng để trung hòa để thu được polyme. Hoạt tính polyme hóa và các thông số hiệu suất của polyme được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1

Số sê-ri	Phức chất	Hoạt tính polyme hóa 10 ⁶ g/mol Ni/giờ	Mn (mười nghìn)	Hàm lượng Comonomer (mol %)	Điểm nóng chảy (°C)	Có các polyme hình cầu và/hoặc giống hình cầu trong copolyme hay không	Mật độ ^a (g·cm ⁻³)	Mật độ ^b (g·cm ⁻³)	Kích thước hạt trung bình của các polyme hình cầu và/hoặc giống hình cầu (mm)
Ví dụ 1	al	11,2	10,4	0,52	117,3	Có	0,965	0,672	1,4
Ví dụ 2	al	15,8	11,7	0,94	119,8	Có	0,975	0,675	1,2
Ví dụ 3	al	14,7	7,1	0,91	60,2	Không	0,952	0,940	-
Ví dụ 4	al	9,4	8,0	0,93	118,0	Có	0,975	0,672	1,1
Ví dụ 5	al	7,6	6,1	0,94	118,4	Có	0,975	0,672	1,0
Ví dụ 6	al	8,8	2,8	0,72	-	Không	0,924	0,912	-
Ví dụ 7	al	18,6	12,8	1,73	120,1	Có	0,980	0,677	1,2
Ví dụ 8	al	12,4	11,2	3,33	119,8	Có	0,984	0,678	1,0
Ví dụ 9	al	14,5	12,0	0,94	120,2	Có	0,976	0,726	0,7
Ví dụ 10	al	11,7	8,3	0,92	118,9	Có	0,974	0,768	1,1

Ví dụ 11	b1	18,6	5,9	1,02	122,3	Có	0,980	0,705	0,8
Ví dụ 12	b1	21,6	6,8	2,07	123,4	Có	0,986	0,710	0,7
Ví dụ 13	c1	14,4	11,8	0,92	119,1	Có	0,975	0,674	1,3
Ví dụ 14	a1	13,1	10,7	1,04	119,2	Có	0,975	0,675	1,1
Ví dụ 15	a1	8,4	6,7	0,73	119,0	Có	0,975	Nd	0,8
Ví dụ 16	a1	14,2	6,3	0,92	119,7	Có	0,975	0,650	2,5
Ví dụ so sánh 1	a1	16,7	11,8	0,96	119,8	Không	0,975	0,958	-
Ví dụ so sánh 2	a1	15,7	10,7	0,83	119,4	Không	0,975	0,964	-

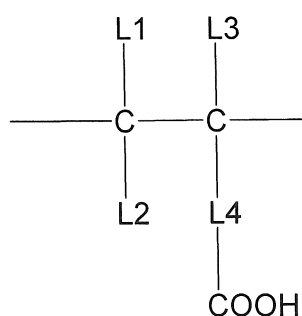
Mật độ^a ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) được thử nghiệm bằng cách sử dụng GB/T1033-1986.

Mật độ^b ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) được thử nghiệm bằng cách sử dụng GB/T6463-2009.

Lưu ý rằng các phương án được mô tả ở trên chỉ được sử dụng để giải thích sáng chế, và không tạo nên giới hạn bất kỳ đối với sáng chế. Sáng chế được mô tả bằng cách tham khảo các phương án ví dụ, nhưng sẽ được hiểu rằng các từ được sử dụng ở đây là các từ mô tả và giải thích, không giới hạn các từ. Các biến đổi có thể được thực hiện đối với sáng chế nằm trong phạm vi các điểm yêu cầu bảo hộ của sáng chế theo quy định, và những sửa đổi có thể được thực hiện đối với sáng chế mà không lệch ra khỏi phạm vi và tinh thần của sáng chế. Mặc dù sáng chế được mô tả liên quan đến các phương pháp, vật liệu và phương án cụ thể, điều đó không có nghĩa là sáng chế bị giới hạn bởi các ví dụ cụ thể được mô tả trong sáng chế, mà đúng hơn là sáng chế có thể được mở rộng cho tất cả các phương pháp và ứng dụng khác có cùng chức năng.

Yêu cầu bảo hộ

1. Hạt copolyme của olefin và axit carboxylic không bão hòa hoặc dẫn xuất của axit carboxylic không bão hòa, bao gồm hạt copolyme hình cầu và/hoặc giống hình cầu, ít nhất một phần của hạt copolyme hình cầu và/hoặc giống hình cầu có khoang rỗng trong đó, trong đó hạt copolyme bao gồm một đơn vị cấu trúc bắt nguồn từ olefin và một đơn vị cấu trúc có công thức I hoặc dẫn xuất của công thức I,



Công thức I

trong đó trong công thức I, L1-L3 độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có H và C₁-C₃₀ alkyl, và L4 là C₁-C₃₀ alkylen có một nhóm biên, dẫn xuất của công thức I là muối kim loại nhóm IIA, IIIA hoặc IIB của công thức I.

2. Hạt copolyme theo điểm 1, trong đó trong công thức I, C₁-C₃₀ alkyl tùy ý được thế bởi một nhóm thế là một hoặc nhiều nhóm được chọn từ nhóm gồm có halogen, C₁-C₁₀ alkyl, C₁-C₁₀ alkoxy, C₆-C₁₀ aryl, nhóm xyano và carboxyl; và/hoặc, nhóm biên trong L4 là một hoặc nhiều nhóm được chọn từ nhóm gồm có halogen, C₆-C₂₀ aryl, C₁-C₂₀ alkyl và C₁-C₂₀ alkoxy.

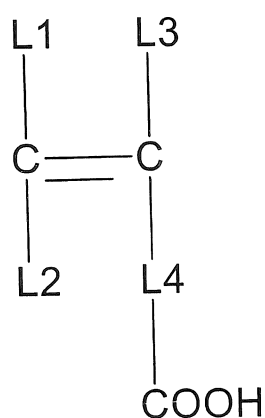
3. Hạt copolyme theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó mật độ của hạt copolyme hình cầu và/hoặc giống hình cầu nằm trong khoảng 0,3000-0,8500g/cm³, và mật độ được đo bằng cách sử dụng phương pháp GB/T6463-2009.

4. Hạt copolyme theo điểm 3, trong đó mật độ của hạt copolyme hình cầu và/hoặc giống hình cầu nằm trong khoảng 0,4000-0,7500g/cm³.

5. Hạt copolyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1-4, trong đó kích thước hạt trung bình của hạt copolyme hình cầu và/hoặc giống hình cầu nằm trong khoảng 0,1-50,0mm.
6. Hạt copolyme theo điểm 5, trong đó kích thước hạt trung bình của hạt copolyme hình cầu và/hoặc giống hình cầu nằm trong khoảng 0,5-20,0mm.
7. Hạt copolyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1-6, trong đó thể tích của khoang rỗng trong hạt copolyme hình cầu và/hoặc giống hình cầu có khoang rỗng trong đó nằm trong khoảng 5 - 99% thể tích của hạt copolyme hình cầu và/hoặc giống hình cầu.
8. Hạt copolyme theo điểm 7, trong đó thể tích của khoang rỗng trong hạt copolyme hình cầu và/hoặc giống hình cầu có khoang rỗng trong đó nằm trong khoảng 30 - 95% thể tích của hạt copolyme hình cầu và/hoặc giống hình cầu.
9. Hạt copolyme theo điểm 8, trong đó thể tích của khoang rỗng trong hạt copolyme hình cầu và/hoặc giống hình cầu có khoang rỗng trong đó nằm trong khoảng 50 - 90% thể tích của hạt copolyme hình cầu và/hoặc giống hình cầu.
10. Hạt copolyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1-9, trong đó trong hạt copolyme, hàm lượng đơn vị cấu trúc có công thức I hoặc dẫn xuất của công thức I nằm trong khoảng 0,2 - 15,0 mol%.
11. Hạt copolyme theo điểm 10, trong đó trong hạt copolyme, hàm lượng đơn vị cấu trúc có công thức I hoặc dẫn xuất của công thức I nằm trong khoảng 0,4 - 10,0 mol%.
12. Hạt copolyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1-11, trong đó khối lượng phân tử trung bình số của hạt copolyme nằm trong khoảng 5000-200000.
13. Hạt copolyme theo điểm 12, trong đó khối lượng phân tử trung bình số của hạt copolyme nằm trong khoảng 15000-150000.
14. Hạt copolyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1-13, trong đó trong công thức I, L1 và L2 là H, L3 là H, hoặc C₁-C₁₀ alkyl hoặc C₁-C₁₀ alkyl được thế halogen, L4 là C₁-

C₁₀ alkylen có một nhóm biên là một hoặc nhiều nhóm được chọn từ nhóm gồm có halogen, C₆-C₁₀ aryl, và C₁-C₁₀ alkyl.

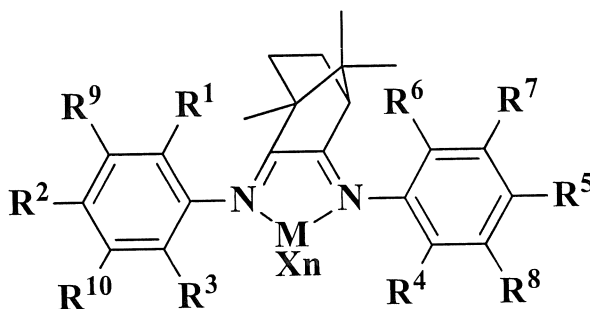
15. Phương pháp điều chế hạt copolyme được xác định theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1-14, phương pháp bao gồm: cho tiếp xúc olefin và axit carboxylic không bão hòa được thể hiện trong công thức II hoặc dẫn xuất axit carboxylic không bão hòa được thể hiện trong công thức II với chất xúc tác và tùy ý chất chuyển mạch để phản ứng với sự có mặt của dung môi alkan để thu được hạt copolyme;



Công thức II

trong đó, các định nghĩa về L1-L4 trong công thức II giống với các định nghĩa về L1-L4 trong công thức I, và

chất xúc tác bao gồm chất xúc tác chính và chất đồng xúc tác, và chất xúc tác chính là ít nhất một chất được chọn từ phức chất kim loại được thể hiện trong công thức V:



Công thức V

trong đó trong công thức V, R^1-R^{10} giống hoặc khác nhau, và độc lập được chọn từ nhóm gồm có hydro, halogen, C_1-C_{24} hydrocarbyl và C_1-C_{24} hydrocarbyloxy, R^1-R^3 , R^9 , và R^{10} tùy ý tạo với nhau thành một vòng, R^4-R^6 , R^7 , và R^8 tùy ý tạo với nhau thành một vòng;

M là kim loại nhóm VIII; X là một hoặc nhiều nhóm được chọn từ nhóm gồm có halogen và C_1-C_{10} alkyl; và n là số nguyên đáp ứng trạng thái hóa trị của M.

16. Phương pháp điều chế theo điểm 15, trong đó trong công thức V, R^7-R^{10} là H, và R^1-R^6 giống hoặc khác nhau và độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có H và C_1-C_3 alkyl.

17. Phương pháp điều chế theo điểm 15 hoặc 16, trong đó M là niken.

18. Phương pháp điều chế theo điểm bất kỳ trong số các điểm 15-17, trong đó chất đồng xúc tác được chọn từ nhóm gồm có hợp chất nhôm hữu cơ và hợp chất bo hữu cơ; hợp chất nhôm hữu cơ là một hoặc nhiều nhóm được chọn từ nhóm gồm có alkyl aluminovan, alkyl nhôm và alkyl nhôm halogenua; và

hợp chất bo hữu cơ được chọn từ nhóm gồm có aryl bo và borat.

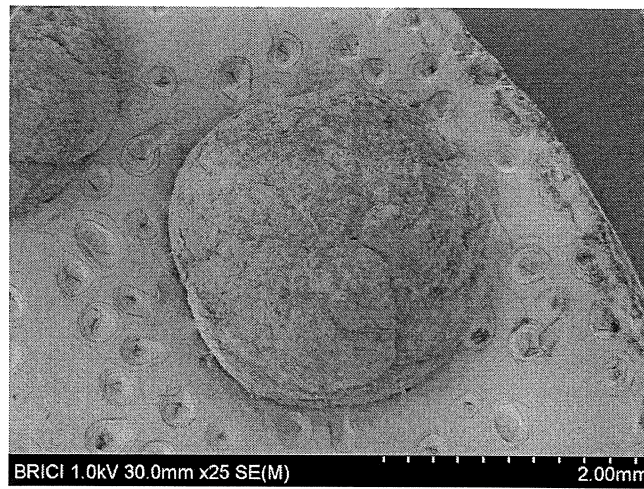
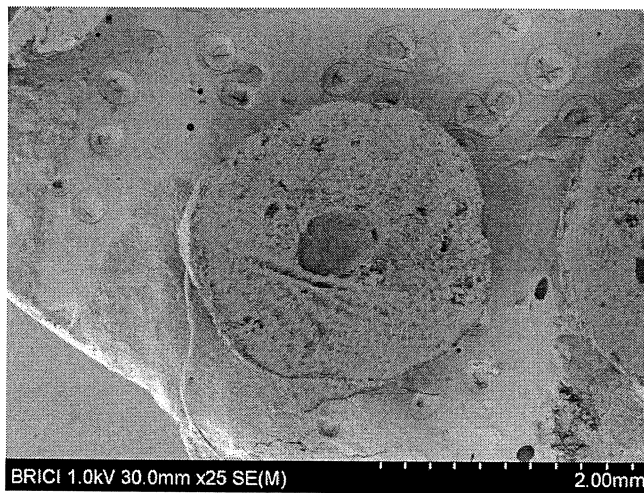
19. Phương pháp điều chế theo điểm bất kỳ trong số các điểm 15-18, trong đó nồng độ của chất xúc tác chính trong hệ thống phản ứng nằm trong khoảng 0,00001-100mmol/L; khi chất đồng xúc tác là hợp chất nhôm hữu cơ, tỉ lệ mol của nhôm trong chất đồng xúc tác và M trong chất xúc tác chính là (10-10000000):1; và khi chất đồng xúc tác là hợp chất bo hữu cơ, tỉ lệ mol của bo trong chất đồng xúc tác và M trong chất xúc tác chính là (0,1-1000):1.

20. Phương pháp điều chế theo điểm bất kỳ trong số các điểm 15-19, trong đó chất chuyển mạch là một hoặc nhiều nhóm được chọn từ nhóm gồm có nhôm alkyl, magie alkyl và kẽm alkyl, và tỉ lệ mol của chất chuyển mạch và M trong chất xúc tác chính là (0,1-2000):1

21. Phương pháp điều chế theo điểm bất kỳ trong số các điểm 15-20, trong đó nồng độ của axit carboxylic không bão hòa được thể hiện trong công thức II hoặc dẫn xuất của axit carboxylic không bão hòa được thể hiện trong công thức II trong hệ thống phản ứng nằm trong khoảng 0,01-6000mmol/L.

22. Phương pháp điều chế theo điểm bất kỳ trong số các điểm 15-21, trong đó điều kiện phản ứng bao gồm: nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ -50°C đến 50°C và thời gian phản ứng nằm trong khoảng từ 10 đến 200 phút.

1/1

**Fig. 1****Fig. 2**