



(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) 

1-0019357

(51)⁷ C08F 4/50

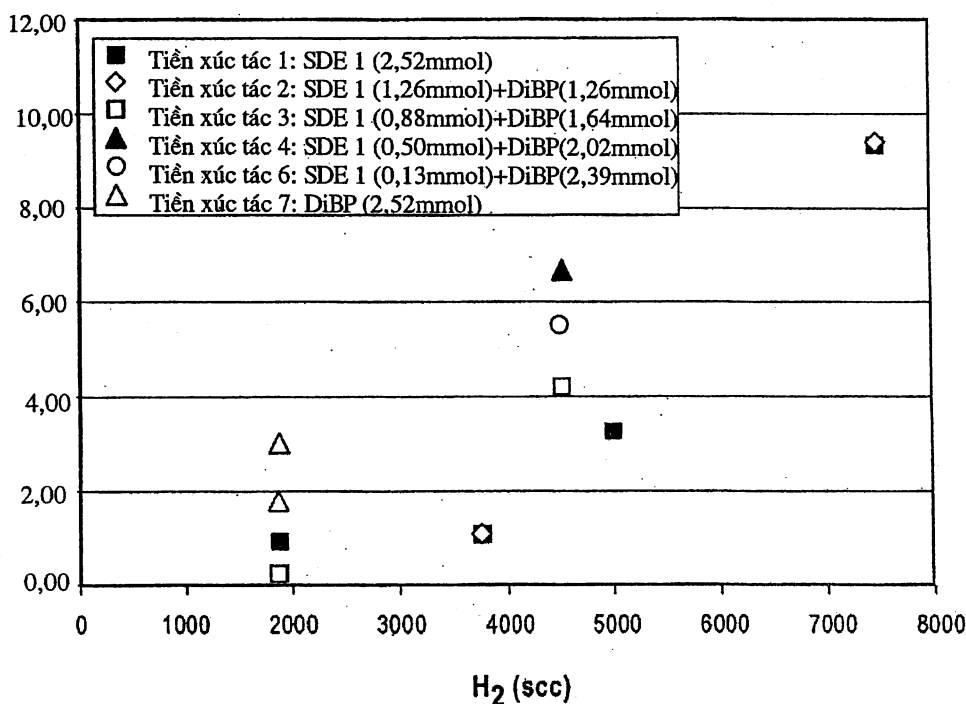
(13) B

(21) 1-2011-01353 (22) 23.11.2009
(86) PCT/US2009/065461 23.11.2009 (87) WO2010/065359 10.06.2010
(30) 61/117,763 25.11.2008 US
(45) 25.07.2018 364 (43) 25.09.2011 282
(73) W. R. GRACE & CO.-CONN. (US)
7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044 United States of America
(72) CHEN Linfeng (US)
(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)

(54) HỖN HỢP CHẤT XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH TRÙNG HỢP OLEFIN CÓ CHẤT CHO ĐIỆN TỬ BÊN TRONG HỖN HỢP CHỨA SILYL ESTE

(57) Sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác cho quá trình trùng hợp olefin có chất cho điện tử bên trong hỗn hợp chứa ít nhất là hai thành phần, một trong hai thành phần là silyl este. Thành phần khác của chất cho điện tử bên trong hỗn hợp có thể là thành phần cho điện tử. Thành phần cho điện tử này có thể là este của axit thơm, diete, và tổ hợp của chúng. Các hỗn hợp chất xúc tác chứa chất cho điện tử hỗn hợp biểu hiện khả năng đáp ứng hydro được cải thiện trong quá trình trùng hợp olefin và tạo ra các polyme trên cơ sở propylen có sự phân bố trọng lượng phân tử rộng, mô đun uốn cao, và lưu lượng dòng nóng chảy cao.

MF (g/10phút)



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp chất xúc tác cho quá trình trùng hợp olefin có chất cho điện tử hỗn hợp chứa silyl este và quy trình sản xuất các polyme trên cơ sở olefin bằng cách sử dụng các hỗn hợp chất xúc tác này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhu cầu toàn cầu đối với các polyme trên cơ sở olefin liên tục phát triển do các ứng dụng của các polyme này trở nên đa dạng và phức tạp hơn. Đã biết các hệ xúc tác Ziegler-Natta để tạo ra các polyme trên cơ sở olefin. Các hệ xúc tác Ziegler-Natta thông thường bao gồm chất tiền xúc tác chứa halogenua kim loại chuyển tiếp (tức là, titan, crom, vanadi), chất đồng xúc tác như hợp chất nhôm hữu cơ, và tùy ý là chất cho điện tử bên ngoài và/hoặc tác nhân giới hạn hoạt tính. Các polyme trên cơ sở olefin được xúc tác bởi Ziegler-Natta thông thường biểu hiện khoảng hẹp về sự phân bố trọng lượng phân tử và mô đun uốn thấp. Với việc xuất hiện thường xuyên các ứng dụng mới đối với các polyme trên cơ sở olefin, lĩnh vực kỹ thuật này luôn có nhu cầu về các polyme trên cơ sở olefin có các đặc tính thay đổi và được cải thiện. Sẽ được mong muốn nếu có hệ xúc tác Ziegler-Natta để tạo ra các polyme trên cơ sở olefin biểu hiện khả năng đáp ứng hydro cao trong quá trình trùng hợp và tạo ra các polyme trên cơ sở propylen có sự phân bố trọng lượng phân tử rộng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác cho quá trình trùng hợp olefin có các chất cho điện tử bên trong hỗn hợp chứa silyl este và các quy trình trùng hợp olefin. Các hỗn hợp chất xúc tác có các chất cho điện tử bên trong hỗn hợp theo sáng chế thể hiện hoạt tính xúc tác cao và khả năng đáp ứng hydro được cải thiện trong quá trình trùng hợp. Ngoài ra, các hỗn hợp chất xúc tác có các chất cho điện tử bên trong hỗn hợp này tạo ra các olefin nền propylen có các đặc tính của polyme được cải thiện như lưu lượng dòng nóng chảy cao, sự phân bố trọng lượng phân tử rộng, và/hoặc mô đun

uốn cao.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất hỗn hợp tiền xúc tác. Quy trình này bao gồm bước phản ứng của silyl este, thành phần cho điện tử, tiền chất tiền xúc tác, và tác nhân halogen hóa. Phản ứng này xảy ra trong hỗn hợp phản ứng. Quy trình này bao gồm bước tạo ra hỗn hợp tiền xúc tác chứa nhóm magie, nhóm titan, và chất cho điện tử hỗn hợp. Chất cho điện tử hỗn hợp chứa silyl este và thành phần cho điện tử. Thành phần cho điện tử có thể là este của axit thơm, diete, và tổ hợp của chúng.

Trình tự và phương thức các thành phần có thể được cho tiếp xúc và/hoặc được phản ứng có thể thay đổi. Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước cho tiếp xúc tiền chất tiền xúc tác với tác nhân halogen hóa trước khi bổ sung silyl este và/hoặc thành phần cho điện tử vào hỗn hợp phản ứng. Theo một phương án khác, quy trình này bao gồm bước bổ sung silyl este và thành phần cho điện tử vào hỗn hợp phản ứng này đồng thời, hoặc gần như là đồng thời. Theo một phương án khác, quy trình này bao gồm bước trộn silyl este và thành phần cho điện tử cùng với nhau để tạo ra hỗn hợp sơ chế trước khi bổ sung vào hỗn hợp phản ứng. Theo một phương án khác nữa, quy trình này bao gồm bước bổ sung thành phần cho điện tử vào hỗn hợp phản ứng trước khi bổ sung silyl este vào hỗn hợp phản ứng. Theo một phương án khác nữa, quy trình này bao gồm bước bổ sung silyl este vào hỗn hợp phản ứng trước khi bổ sung thành phần cho điện tử vào hỗn hợp phản ứng. Thành phần cho điện tử và silyl este có thể được bổ sung với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 0,1:1 đến 100:1.

Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước halogen hóa tiền chất tiền xúc tác với sự có mặt của thành phần cho điện tử và sau đó đưa vào silyl este trong quy trình halogen hóa sau đó.

Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước loại bỏ hỗn hợp tiền xúc tác ra khỏi hỗn hợp phản ứng. Hỗn hợp tiền xúc tác này tiếp đó được cho tiếp xúc với một lượng thứ hai của tác nhân halogen hóa, silyl este, và/hoặc thành phần cho điện tử.

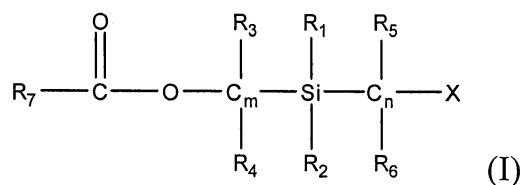
Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước loại bỏ hỗn hợp tiền xúc tác ra khỏi hỗn hợp phản ứng. Hỗn hợp tiền xúc tác này sau đó có thể được cho tiếp xúc với thành phần cho điện tử cùng loại hoặc khác loại, silyl este cùng loại hoặc khác loại, và/hoặc tác nhân halogen hóa cùng loại hoặc khác loại.

Theo một phương án, thành phần cho điện tử là este của axit thơm. Este của axit thơm có thể là este của axit béo hoặc este của axit benzoic. Este của axit phtalic hoặc este của axit benzoic có thể được bổ sung cùng với silyl diol este vào tiền chất tiền xúc tác để tạo ra hỗn hợp tiền xúc tác. Tiền chất tiền xúc tác có thể là tiền chất tiền xúc tác magie clorua chứa benzoat, tiền chất tiền xúc tác magie/titan hỗn hợp, hoặc tiền chất tiền xúc tác chứa nhóm magie.

Theo một phương án, thành phần cho điện tử là diete.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất hỗn hợp tiền xúc tác. Hỗn hợp tiền xúc tác chứa tổ hợp của nhóm magie, nhóm titan, và chất cho điện tử hỗn hợp chứa silyl este. Chất cho điện tử hỗn hợp chứa silyl este và thành phần cho điện tử. Thành phần cho điện tử là este của axit thơm, diete, và tổ hợp của chúng. Este của axit thơm có thể là este của axit benzoic, este của axit béo, và tổ hợp của chúng.

Silyl este có cấu trúc (I):



Mỗi giá trị m và n là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 5, mỗi giá trị này biểu thị cho hydrocacbyl có cùng số nguyên tử cacbon. R₁-R₇ là giống nhau hoặc khác nhau và được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm hydrocacbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocacbyl chưa được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và tổ hợp của chúng. X là nhóm cho điện tử chứa (các) nguyên tử O, S, N, và/hoặc P. Theo một phương án, silyl este là silyl diol este.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác. Hỗn hợp chất xúc tác bao gồm chất cho điện tử hỗn hợp và chất đồng xúc tác. Hỗn hợp chất xúc tác tùy ý có thể bao gồm chất cho điện tử bên ngoài và/hoặc tác nhân giới hạn hoạt tính. Chất cho điện tử hỗn hợp bao gồm silyl este và thành phần cho điện tử.

Theo một phương án khác, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất polyme trên cơ sở olefin. Quy trình này bao gồm bước cho tiếp xúc, dưới các điều kiện trùng hợp, olefin với hỗn hợp chất xúc tác. Hỗn hợp chất xúc tác bao gồm chất cho điện tử hỗn hợp. Chất cho điện tử hỗn hợp bao gồm silyl este và thành phần cho điện tử. Quy trình này bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở olefin. Theo một phương án, olefin là

propylen.

Ưu điểm của sáng chế là đề xuất hỗn hợp tiền xúc tác được cải thiện.

Ưu điểm của sáng chế là đề xuất hỗn hợp chất xúc tác được cải thiện cho quá trình trùng hợp các polyme trên cơ sở olefin.

Ưu điểm của sáng chế là hỗn hợp chất xúc tác chứa chất cho điện tử hỗn hợp chứa silyl este, hỗn hợp chất xúc tác biểu hiện khả năng đáp ứng hydro được cải thiện trong quá trình trùng hợp.

Ưu điểm của sáng chế là hỗn hợp chất xúc tác tạo ra polyme trên cơ sở propylen có lưu lượng dòng nóng chảy cao.

Ưu điểm của sáng chế là hỗn hợp chất xúc tác chứa chất cho điện tử bên trong silyl este tạo ra polyme nền propylen có sự phân bố trọng lượng phân tử rộng.

Ưu điểm của sáng chế là hỗn hợp chất xúc tác tạo ra polyme trên cơ sở propylen có mô đun uốn cao.

Ưu điểm của sáng chế là hỗn hợp chất xúc tác chứa chất cho điện tử hỗn hợp chứa silyl este, hỗn hợp chất xúc tác có khả năng đáp ứng hydro được cải thiện, hỗn hợp chất xúc tác tạo ra polyme trên cơ sở propylen có lưu lượng dòng nóng chảy cao, và/hoặc sự phân bố trọng lượng phân tử rộng, và/hoặc mô đun uốn cao.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1 là đồ thị thể hiện khả năng đáp ứng hydro và lưu lượng dòng nóng chảy polyme đối với các hỗn hợp chất xúc tác và các polyme trên cơ sở olefin được tạo ra từ chúng theo một phương án của sáng chế.

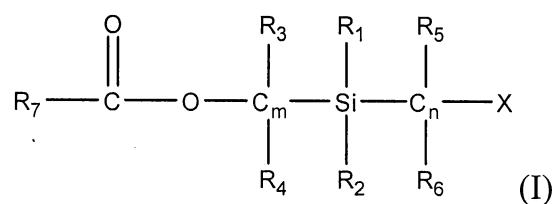
Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất hỗn hợp tiền xúc tác. Quy trình này bao gồm bước phản ứng của silyl este, thành phần cho điện tử, tiền chất tiền xúc tác, và tác nhân halogen hóa. Phản ứng này xảy ra trong hỗn hợp phản ứng. Phản ứng dẫn đến sự tạo thành của hỗn hợp tiền xúc tác. Hỗn hợp tiền xúc tác chứa nhóm magie, nhóm titan, và chất cho điện tử hỗn hợp. Chất cho điện tử hỗn hợp chứa silyl este và thành phần cho điện tử.

Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “chất cho điện tử bên trong” chỉ

hợp chất được bổ sung trong quá trình tạo thành hỗn hợp tiền xúc tác mà nó trao một cặp điện tử cho một hoặc nhiều kim loại có mặt trong hỗn hợp tiền xúc tác thu được. Mặc dù không muốn gắn liền bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, song điều tin chắc là chất cho điện tử bên trong trợ giúp cho việc điều tiết sự tạo thành của các vị trí hoạt tính, nhờ đó tăng cường tính chọn lọc lập thể của chất xúc tác. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “chất cho điện tử bên trong hỗn hợp” gồm (i) silyl este, (ii) thành phần cho điện tử, và (iii) tùy ý là một hoặc nhiều thành phần khác. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “thành phần cho điện tử” chỉ thành phần mà nó trao một cặp điện tử cho một hoặc nhiều kim loại có mặt trong hỗn hợp tiền xúc tác thu được. Theo khái niệm này, mỗi một trong số silyl este và thành phần cho điện tử là một chất cho điện tử bên trong. Theo một phương án, thành phần cho điện tử bên trong là este của axit thơm, diete, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, silyl este có cấu trúc (I):



Các giá trị “m” và “n” là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 5, m và n là giống nhau hoặc khác nhau, mỗi m và n biểu thị cho số nguyên tử cacbon trong mạch cacbon tương ứng. Cần phải hiểu rằng mỗi cacbon bổ sung trong mạch cacbon C_m và/hoặc trong mạch cacbon C_n có thể bao gồm một hoặc nhiều nhóm thế R' . Nhóm thế R' có thể là hydro hoặc nhóm hydrocacbyl được thế/chưa được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

Các nhóm thế $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$ và R_7 có thể là giống nhau hoặc khác nhau. R_1 - R_7 được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm hydrocacbyl được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocacbyl chưa được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và tổ hợp của chúng. Như được sử dụng trong tài liệu này, các thuật ngữ “hydrocacbyl” và “hydrocacbon” để chỉ nhóm thế chỉ chứa hydro và nguyên tử cacbon, bao gồm các dạng mạch nhánh hoặc mạch thẳng, no hoặc không no, vòng, đa vòng hoặc không vòng, và tổ hợp của chúng. Các ví dụ không giới hạn về các nhóm hydrocacbyl bao gồm các nhóm alkyl-, xycloalkyl-, alkenyl-, alkadienyl-, xycloalkenyl-, xycloalkadienyl-, aryl-, aralkyl, alkylaryl, và alkynyl-.

Như được sử dụng trong tài liệu này, mỗi thuật ngữ “hydrocacbyl được thế” và “hydrocacbon được thế” để chỉ nhóm hydrocacbyl mà nó được thế bằng một hoặc nhiều nhóm thế khác với hydrocacbyl. Ví dụ không giới hạn về nhóm thế khác với hydrocacbyl là nguyên tử khác loại. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “nguyên tử khác loại” là nguyên tử khác với cacbon hoặc hydro. Nguyên tử khác loại có thể là nguyên tử khác với cacbon thuộc các nhóm IV, V, VI, và VII của Bảng hệ thống tuần hoàn. Các ví dụ không giới hạn về các nguyên tử khác loại bao gồm: F, Cl, Br, N, O, P, B, S, và Si. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “halohydrocacbyl” chỉ hydrocacbyl mà nó được thế bằng một hoặc nhiều nguyên tử halogen.

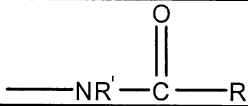
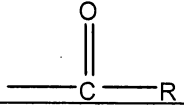
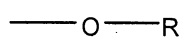
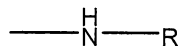
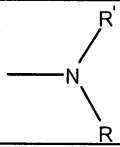
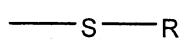
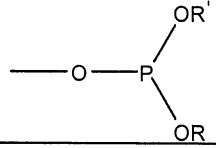
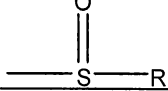
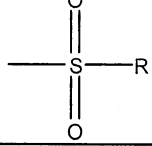
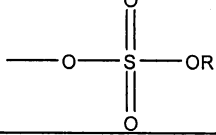
Ký hiệu “X” trong cấu trúc (I) chỉ nhóm cho điện tử. Thuật ngữ “nhóm cho điện tử” dùng để chỉ nhóm chức mà nó có khả năng cho một hoặc nhiều cặp điện tử cho (các) nguyên tử kim loại. Các ví dụ không giới hạn về các nhóm cho điện tử thích hợp bao gồm $-C(=O)OR$, $-O(O=)CR$, $-(O=)CNHR$, $-(O=)CNRR'$, $-NH(O=)CR$, $-NR'(O=)CR$, $-C(=O)R$, $-OR$, $-NHR$, $-NR'R$, $-SR$, $-OP(OR')(OR)$, $-S(=O)R$, $-S(=O)_2R$, $-OS(=O)_2(OR)$, và tổ hợp của chúng.

R và R' của nhóm cho điện tử X có thể là nhóm hydrocacbyl được thế hoặc chưa được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

Các cấu trúc của các nhóm cho điện tử được thể hiện trong bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

Công thức	Cấu trúc
$-C(=O)OR$	
$-O(O=)CR$	
$-(O=)CNHR$	
$-O(O=)CNRR'$	
$-NH(O=)CR$	

$-\text{NR}'(\text{O}=\text{C})\text{R}$	
$-\text{C}(=\text{O})\text{R}$	
$-\text{OR}$	
$-\text{NHR}$	
$-\text{NR}'\text{R}$	
$-\text{SR}$	
$-\text{OP}(\text{R}')(\text{OR})$	
$-\text{S}(=\text{O})\text{R}$	
$-\text{S}(=\text{O})_2\text{R}$	
$-\text{OS}(=\text{O})_2(\text{OR})$	

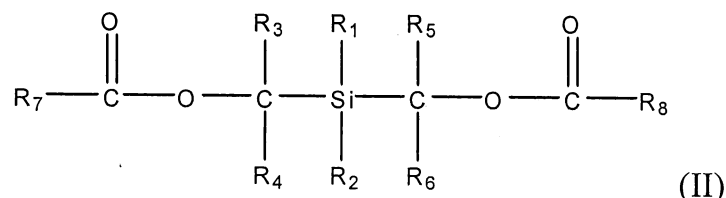
Theo một phương án, silyl este gồm R_7 là nhóm chứa vòng benzen. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “nhóm chứa vòng benzen” là thành phần mà nó bao gồm một hoặc nhiều vòng benzen. Các ví dụ không giới hạn về các nhóm chứa vòng benzen thích hợp bao gồm các nhóm benzen đơn như các nhóm phenyl, và các nhóm benzen hỗn hợp và/hoặc đã ngưng tụ như các nhóm naphtyl. Nhóm chứa vòng benzen này có tùy ý có thể được thể bằng một hoặc nhiều nhóm sau đây: (các) nhóm $\text{C}_{1-20}\text{alkyl}$, (các) nhóm $\text{C}_{1-20}\text{alkoxy}$, (các) nhóm $\text{C}_{1-20}\text{alkoxycarbonyl}$, (các) nguyên tử halogen, và tổ hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án, silyl este gồm R_7 là nhóm phenyl. R_1 và R_2 là giống nhau hoặc khác nhau, mỗi nhóm R_1 và R_2 được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm $\text{C}_1\text{-}_6\text{alkyl}$, và tổ hợp của chúng. Các ví dụ không giới hạn về các nhóm $\text{C}_1\text{-C}_6\text{alkyl}$ bao gồm các nhóm metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, isobutyl, n-butyl, t-butyl, n-pentyl, và

n-hexyl.

Theo một phương án, silyl este gồm R_7 là nhóm phenyl, R_3 - R_6 là hydro, và R_1 và R_2 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm C_{1-6} alkyl, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, silyl este là silyl diol este. Silyl diol este này có cấu trúc (II):



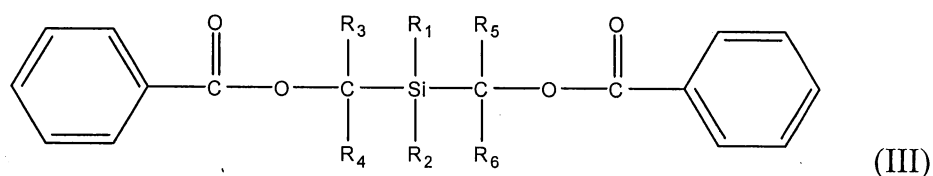
trong đó R_1 - R_8 là giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm trong số các nhóm từ R_1 đến R_8 được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm hydrocacbyl được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocacbyl chưa được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, R_7 và R_8 có thể là giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm trong số các nhóm R_7 và R_8 được chọn từ nhóm bao gồm nhóm chứa vòng benzen. Nhóm chứa vòng benzen này có tùy ý có thể được thế bằng một hoặc nhiều nhóm sau đây: (các) nhóm C_{1-20} alkyl, (các) nhóm C_{1-20} alkoxy, (các) nhóm C_{1-20} alkoxycarbonyl, (các) nguyên tử halogen, và tổ hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án, R_1 và R_2 có thể là giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm R_1 và R_2 được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm C_{1-6} alkyl, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, mỗi nhóm R_7 và R_8 là nhóm phenyl. R_1 - R_6 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm C_{1-6} alkyl, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, silyl diol este này có cấu trúc (III):



trong đó R_1 - R_6 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm C_{1-6} alkyl, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, silyl diol este có cấu trúc (III) bao gồm R_1 và R_2 chúng giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm bao gồm hydro, hoặc

nhóm C₁₋₆alkyl. Mỗi nhóm trong số các nhóm từ R₃ đến R₆ là hydro.

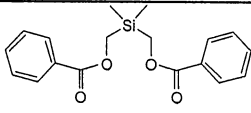
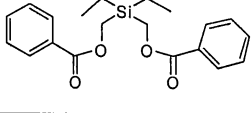
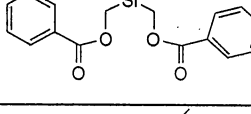
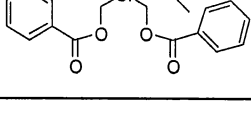
Theo một phương án, silyl diol este có cấu trúc (III) bao gồm R₁ và R₂ là giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm R₁ và R₂ được chọn từ nhóm bao gồm hydro, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, và tổ hợp của chúng. Mỗi nhóm trong số các nhóm từ R₃ đến R₆ là hydro.

Theo một phương án, silyl diol este có cấu trúc (III) bao gồm R₁ và R₂ là giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm R₁ và R₂ được chọn từ nhóm bao gồm hydro, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, và tổ hợp của chúng. Mỗi nhóm trong số các nhóm từ R₃ đến R₆ là metyl.

Theo một phương án, silyl diol este có cấu trúc (III) bao gồm R₁ và R₂ là giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm R₁ và R₂ được chọn từ nhóm bao gồm hydro, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, và tổ hợp của chúng. Mỗi R₃ và R₅ là metyl. Mỗi R₄ và R₆ là hydro.

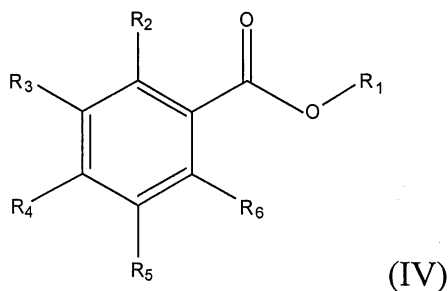
Các ví dụ không giới hạn về silyl diol este được nêu trong bảng 2 dưới đây.

Bảng 2

Tên gọi	Cấu trúc
Bis(benzoyloxy)dimetylsilan	
Bis(benzoyloxy)dietylsilan	
Bis(benzoyloxy)etylmetylsilan	
Bis(benzoyloxy)isobutylmetylsilan	

Quy trình này cũng bao gồm bước bổ sung thành phần cho điện tử vào hỗn hợp phản ứng. Theo một phương án, thành phần cho điện tử có thể là este của axit thơm, diete, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, thành phần cho điện tử là este của axit thơm. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “este của axit thơm” chỉ este của axit monocarboxylic hoặc este của axit polycarboxylic có cấu trúc (IV):

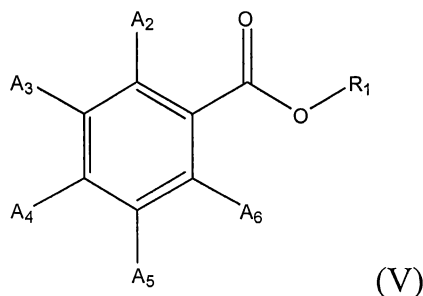


trong đó R_1 được chọn từ nhóm bao gồm hydrocacbyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, hydrocacbyl được thể có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, và nhóm chứa nguyên tử khác loại.

Theo một phương án, nhóm hydrocacbyl của R_1 có thể bao gồm nhóm hydrocacbyl được thể hoặc chưa được thể có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon.

R_2 - R_6 của este của axit thơm trong cấu trúc (IV) là giống nhau hoặc khác nhau, mỗi nhóm được chọn từ nhóm bao gồm hydro, hydrocacbyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, hydrocacbyl được thể có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, alkoxyacbonyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại, và tổ hợp của chúng.

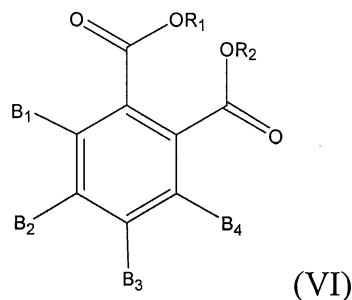
Theo một phương án, este của axit thơm là este của axit benzoic. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “este của axit benzoic” chỉ este của axit monocarboxylic có cấu trúc (V):



trong đó R_1 là giống như R_1 trong cấu trúc (IV). A_2 - A_6 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm bao gồm hydro, hydrocacbyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, hydrocacbyl được thể có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại, và tổ hợp của chúng. Các ví dụ không giới hạn về các este của axit benzoic thích hợp bao gồm alkyl p-alkoxybenzoat (như ethyl p-metoxibenzoat, methyl p-etoxibenzoat, ethyl p-etoxibenzoat), alkyl benzoat (như ethyl benzoat, methyl benzoat), alkyl p-halobenzoat (ethyl p-clobenzoat, ethyl p-brombenzoat), benzoyl halogenua (như benzoyl clorua), và benzoic anhydrit. Theo một

phương án, este của axit benzoic được chọn từ nhóm bao gồm etyl benzoat, benzoyl clorua, etyl p-brombenzoat, n-propyl benzoat, và benzoic anhydrit. Theo một phương án khác, este của axit benzoic là etyl benzoat.

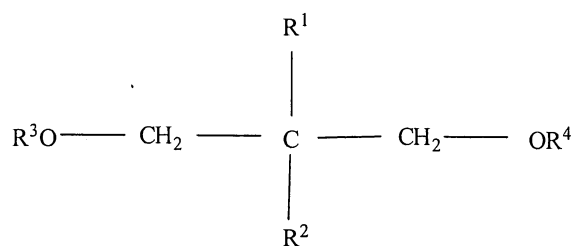
Theo một phương án, este của axit thơm là este của axit béo. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “este của axit phtalic” dùng để chỉ este của axit polycarboxylic có cấu trúc (VI):



trong đó R_1 và R_2 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm bao gồm hydrocacblyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và hydrocacblyl được thế có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon. B_1 - B_4 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm bao gồm hydro, hydrocacblyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, hydrocacblyl được thế có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại, và tổ hợp của chúng. Các ví dụ không giới hạn về các este của axit phtalic thích hợp bao gồm dimetyl phtalat, dietyl phtalat, di-n-propyl phtalat, diisopropyl phtalat, di-n-butyl phtalat, diisobutyl phtalat, di-tert-butyl phtalat, diisoamyl phtalat, di-tert-amyl phtalat, dineopentyl phtalat, di-2-ethylhexyl phtalat, di-2-etyldexyl phtalat, bis(2,2,2-trifloroetyl) phtalat, diisobutyl 4-t-butylphtalat, và diisobutyl 4-clophtalat. Theo một phương án, este của axit phtalic là diisobutyl phtalat.

Theo một phương án, este của axit thơm bao gồm các axyl halogenua hoặc anhydrit. Mặc dù không muốn được gắn liền bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, song điều tin chắc là các axyl halogenua và/hoặc anhydrit phản ứng với các loại etoxit trong tiền chất tiền xúc tác để tạo ra các etyl este tương ứng. Theo một phương án, benzoyl clorua được sử dụng một mình hoặc kết hợp với etyl benzoat. Theo một phương án khác, phtaloyl clorua và/hoặc phtalic anhydrit được sử dụng để thay thế cho phtalat.

Theo một phương án, thành phần cho điện tử là diete. Diete này có thể là hợp chất dialkyl diete có cấu trúc (VII):



(VII)

trong đó R^1 - R^4 độc lập là nhóm alkyl, aryl hoặc aralkyl có đến 20 nguyên tử cacbon, chúng tùy ý có thể chứa nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15, 16, hoặc 17, với điều kiện R^1 và R^2 có thể là nguyên tử hydro. R_1 và R_2 cũng có thể được liên kết để tạo ra cấu trúc vòng, như xyclopentadien hoặc floren. Dialkylete có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, và có thể bao gồm một hoặc nhiều hoặc hơn trong số các nhóm sau đây: các gốc alkyl, vòng béo, aryl, alkylaryl hoặc aralkyl có từ 1 đến 18 nguyên tử cacbon, và hydro. Các ví dụ không giới hạn về các hợp chất dialkyl diete thích hợp bao gồm dimetyl diete, dietyl diete, đibutyl diete, metyl etyl diete, metyl butyl diete, metyl xyclohexyl diete, 2,2-dimetyl-1,3-dimetoxypropan, 2,2-dietyl-1,3-dimetoxypropan, 2,2-di-n-butyl-1,3-dimetoxypropan, 2,2-diisobutyl-1,3-dimetoxypropan, 2-etyl-2-n-butyl-1,3-dimetoxypropan, 2-n-propyl-2-xyclopentyl-1,3-dimetoxypropan, 2,2-dimetyl-1,3-dimetoxypropan, 2-n-propyl-2-xyclohexyl-1,3-dimetoxypropan, 2-(2-etylhexyl)-1,3-dimetoxypropan, 2-isopropyl-1,3-dimetoxypropan, 2-n-butyl-1,3-dimetoxypropan, 2-sec-butyl-1,3-dimetoxypropan, 2-xyclohexyl-1,3-dimetoxypropan, 2-phenyl-1,3-dimetoxypropan, 2-cumyl-1,3-dimetoxypropan, 2-(2-phenyletyl)-1,3-dimetoxypropan, 2-(2-xyclohexyletyl)-1,3-dimetoxypropan, 2-(p-clophenyl)-1,3-dimetoxypropan, 2-(diphenylmetyl)-1,3-dimetoxypropan, 2-(1-naphtyl)-1,3-dimetoxypropan, 2-(florophenyl)-1,3-dimetoxypropan, 2-(1-dexahydronaphtyl)-1,3-dimetoxypropan, 2-(p-t-butylphenyl)-1,3-dimetoxypropan, 2,2-dixyclohexyl-1,3-dimetoxypropan, 2,2-di-n-propyl-1,3-dimetoxypropan, 2-metyl-2-n-propyl-1,3-dimetoxypropan, 2-metyl-2-benzyl-1,3-dimetoxypropan, 2-metyl-2-etyl-1,3-dimetoxypropan, 2-metyl-2-phenyl-1,3-dimetoxypropan, 2-metyl-2-xyclohexyl-1,3-dimetoxypropan, 2,2-bis(p-clophenyl)-1,3-dimetoxypropan, 2,2-bis(2-xyclohexyletyl)-1,3-dimetoxypropan, 2-metyl-2-isobutyl-1,3-dimetoxypropan, 2-metyl-2-(2-etylhexyl)-1,3-dimetoxy propan, 2-metyl-2-isopropyl-1,3-dimetoxypropan, 2,2-diphenyl-1,3-dimetoxypropan, 2,2-dibenzyl-1,3-dimetoxypropan, 2,2-bis(xyclohexylmetyl)-1,3-dimetoxypropan, 2,2-diisobutyl-1,3-dimetoxypropan, 2,2-diisobutyl-1,3-di-n-butoxypropan, 2,2-di-sec-butyl-1,3-

đimetoxypropan, 2,2-đi-t-butyl-1,3-đimetoxypropan, 2,2-đineopentyl-1,3-đimetoxypropan, 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-đimetoxypropan, 2-phenyl-2-benzyl-1,3-đimetoxypropan, 2-xyclohexyl-2-xyclohexylmetyl-1,3-đimetoxypropan, 2-isopropyl-2-(3,7-đimetyloctyl)-1,3-đimetoxypropan, 2,2-điisopropyl-1,3-đimetoxypropan, 2-isopropyl-2-xyclohexylmetyl-1,3-đimetoxypropan, 2,2-điisopentyl-1,3-đimetoxypropan, 2-isopropyl-2-xyclohexyl-1,3-đimetoxypropan, 2-isopropyl-2-xyclopentyl-1,3-đimetoxypropan, 2,2-đixylopentyl-1,3-đimetoxypropan, 2-n-heptyl-2-n-pentyl-1,3-đimetoxypropan, 9,9-bis(metoxymetyl)floren, 1,3-đixyclohexyl-2,2-bis(metoxymetyl)propan, và 3,3-bis(metoxymetyl)-2,5-đimetylhexan, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng. Theo một phương án, thành phần cho điện tử được chọn từ nhóm bao gồm 1,3-đixyclohexyl-2,2-bis(metoxymetyl)propan, 3,3-bis(metoxymetyl)-2,5-đimetylhexan, 2,2-đixyclopentyl-1,3-đimetoxypropan, và tổ hợp của chúng.

Hỗn hợp phản ứng bao gồm tiền chất tiền xúc tác và tác nhân halogen hóa. Tiền chất tiền xúc tác có thể gồm (i) magie; (ii) hợp chất kim loại chuyển tiếp của một nguyên tố thuộc các nhóm từ IV đến VIII của Bảng hệ thống tuần hoàn; (iii) halogenua, oxyhalogenua, và/hoặc alkoxit của (i) và/hoặc (ii); và (iv) các tổ hợp của (i), (ii), và (iii). Các ví dụ không giới hạn về các tiền chất tiền xúc tác thích hợp bao gồm các halogenua, các oxyhalogenua, và các alkoxit của magie, titan, mangan, vanadi, crom, molybden, zirconi, hafini, và tổ hợp của chúng.

Các phương pháp khác nhau để điều chế các tiền chất tiền xúc tác là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Các phương pháp này đã được mô tả, không kể những phương pháp khác, trong các patent Mỹ số US 6,825,146; 5,034,361; 5,082,907; 5,151,399; 5,229,342; 5,106,806; 5,146,028; 5,066,737; 5,077,357; 4,442,276; 4,540,679; 4,547,476; 4,460,701; 4,816,433; 4,829,037; 4,927,797; 4,990,479; 5,066,738; 5,028,671; 5,153,158; 5,247,031; 5,247,032, và các tài liệu khác. Theo một phương án, việc điều chế tiền chất tiền xúc tác bao gồm việc halogen hóa các magie và titan alkoxit hỗn hợp, và có thể bao gồm việc sử dụng một hoặc nhiều các hợp chất, được gọi là “các tác nhân xén”, nó hỗ trợ cho việc tạo ra trọng lượng phân tử thấp, đặc thù, các thành phần có hình thái học mong muốn. Các ví dụ không giới hạn về các tác nhân xén thích hợp bao gồm các trialkylborat, đặc biệt là trietylborat, các hợp chất phenolic, đặc biệt là crezol, và các silan.

Theo một phương án, tiền chất tiền xúc tác là hợp chất chứa nhóm magie (MagMo), hợp chất magie titan hỗn hợp (MagTi), hoặc magie clorua chứa benzoat (BenMag). Theo một phương án, tiền chất tiền xúc tác là tiền chất (“MagMo”) chứa nhóm magie. Thuật ngữ “tiền chất MagMo” chứa magie là một thành phần kim loại duy nhất. Tiền chất MagMo bao gồm nhóm magie. Các ví dụ không giới hạn về gốc magie thích hợp bao gồm magie clorua khan và/hoặc sản phẩm cộng rượu của nó, magie alkoxit hoặc aryloxit, magie alkoxy halogenua hỗn hợp, và/hoặc magie dialkoxit hoặc aryloxit đã carboxyl hóa. Theo một phương án, tiền chất MagMo là magie đi-(C₁₋₄)alkoxit. Theo một phương án khác, tiền chất MagMo là dietoxymagie.

Theo một phương án, tiền chất tiền xúc tác là hợp chất magie/titan hỗn hợp (“MagTi”). Thuật ngữ “tiền chất MagTi” có công thức $Mg_dTi(OR^e)_fX_g$ trong đó R^e là gốc hydrocarbon béo hoặc thơm có từ 1 đến 14 nguyên tử cacbon hoặc COR’ trong đó R’ là gốc hydrocarbon béo hoặc thơm có từ 1 đến 14 nguyên tử cacbon; mỗi nhóm OR^e là giống nhau hoặc khác nhau; X độc lập là clo, brom hoặc iot, tốt hơn là clo; d nằm trong khoảng từ 0,5 đến 56, hoặc từ 2 đến 4; f nằm trong khoảng từ 2 đến 116 hoặc từ 5 đến 15; và g nằm trong khoảng từ 0,5 đến 116, hoặc từ 1 đến 3. Các tiền chất được điều chế bằng cách kết tủa có kiểm soát thông qua việc loại bỏ rượu ra khỏi hỗn hợp phản ứng được sử dụng trong việc điều chế chúng. Theo một phương án, môi trường phản ứng bao gồm hỗn hợp của hợp chất thơm lỏng, đặc biệt là hợp chất thơm đã được clo hóa, đặc biệt nhất là clobenzen, cùng với alkanol, đặc biệt là etanol. Các tác nhân halogen hóa thích hợp bao gồm titan tetrabromua, titan tetraclorua hoặc titan trichlorua, đặc biệt là titan tetraclorua. Việc loại bỏ alkanol ra khỏi dung dịch được sử dụng trong quá trình halogen hoá, dẫn đến sự kết tủa của tiền chất rắn, có hình thái học và bề mặt riêng có thể được đặc biệt mong muốn. Hơn nữa, các tiền chất thu được đặc biệt đồng đều về cỡ hạt.

Theo một phương án, tiền chất tiền xúc tác là hợp chất magie clorua chứa benzoat (“BenMag”). Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “magie clorua chứa benzoat” (“BenMag”) có thể là một tiền xúc tác (tức là, tiền chất tiền xúc tác đã được halogen hoá) chứa chất cho điện tử bên trong benzoat. Hợp chất BenMag cũng có thể chứa nhóm titan, như titan halogenua. Chất cho điện tử bên trong benzoat là không bền và có thể được thay thế bằng các chất cho điện tử khác trong quá trình tổng hợp

tiền xúc tác. Các ví dụ không giới hạn về các nhóm benzoat thích hợp bao gồm etyl benzoat, metyl benzoat, etyl p-metoxybenzoat, metyl p-etoxibenzoat, etyl p-etoxibenzoat, etyl p-clobenzoat. Theo một phương án, nhóm benzoat là etyl benzoat. Mặc dù không muốn được gắn liền bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, song điều đáng ngạc nhiên và bất ngờ đã phát hiện ra là tiền chất tiền xúc tác BenMag ức chế hoặc nếu không thì ngăn ngừa không cho silyl este của (các) hỗn hợp tiền xúc tác bị phân hủy trong quá trình điều chế hỗn hợp tiền xúc tác rắn. Các ví dụ không giới hạn về các tiền chất tiền xúc tác BenMag thích hợp bao gồm các chất xúc tác có các tên thương mại là SHACTM 103 và SHACTM 310 đã được bán từ hãng The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

Theo một phương án, tiền chất tiền xúc tác được chuyển hóa thành tiền xúc tác rắn bằng cách halogen hoá. Quá trình halogen hoá bao gồm bước cho tiếp xúc tiền chất tiền xúc tác với tác nhân halogen hóa với sự có mặt của các chất cho điện tử bên trong như silyl este và/hoặc thành phần cho điện tử. Các thành phần này tạo ra hỗn hợp phản ứng. Quá trình halogen hoá chuyển hóa nhóm magie có mặt trong tiền chất tiền xúc tác thành chất mang magie halogenua mà nhóm titan (như titan halogenua) được lắng đọng trên nó. Mặc dù không muốn được gắn liền bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, song điều tin chắc là trong quá trình halogen hoá (các) chất cho điện tử bên trong (1) điều tiết vị trí của titan trên chất mang trên nền magie, (2) tạo thuận lợi cho việc chuyển hóa của các nhóm magie và titan thành các halogenua tương ứng và (3) điều tiết kích thước của chất mang magie halogenua trong quá trình chuyển hóa. Do vậy, lợi ích của các chất cho điện tử bên trong là tạo ra hỗn hợp tiền xúc tác có tính chọn lọc lập thể.

Theo một phương án, tác nhân halogen hóa là titan halogenua có công thức $Ti(OR^e)_fX_h$ trong đó R^e và X là như được xác định là ở trên, f là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; h là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 4; và $f + h$ bằng 4. Theo một phương án, tác nhân halogen hóa là $TiCl_4$. Theo phương án khác, quá trình halogen hoá được tiến hành trong hỗn hợp phản ứng bao gồm hợp chất thơm lỏng đã được clo hóa hoặc chưa được clo hóa, như điclobenzen, o-clotoluen, clobenzen, benzen, toluen, hoặc xylen. Theo phương án khác nữa, quá trình halogen hoá được tiến hành bằng cách sử dụng hỗn hợp của tác nhân halogen hóa và hợp chất thơm đã được clo hóa chứa từ 40 đến 60 % thể tích của tác nhân halogen hóa, như $TiCl_4$.

Theo một phương án, hỗn hợp phản ứng này được gia nhiệt trong quá trình halogen hoá. Tiền chất tiền xúc tác và tác nhân halogen hóa được cho tiếp xúc vào lúc đầu ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0°C đến 60°C, hoặc nằm trong khoảng từ 20°C đến 30°C, và việc gia nhiệt khởi đầu với tốc độ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10,0°C/phút, hoặc với tốc độ nằm trong khoảng từ 1,0 đến 5,0°C/phút. (Các) chất cho điện tử bên trong có thể được bổ sung sau, sau giai đoạn tiếp xúc ban đầu giữa tác nhân halogen hóa và tiền chất tiền xúc tác. Nhiệt độ để halogen hóa nằm trong khoảng từ 60°C đến 150°C (hoặc giá trị bất kỳ hoặc khoảng phụ nằm giữa chúng), hoặc nằm trong khoảng từ 90°C đến 120°C. Quá trình halogen hóa có thể được tiếp tục khi gần như không có mặt của các chất cho điện tử bên trong trong khoảng thời gian từ 5 đến 60 phút, hoặc từ 10 đến 50 phút.

Cách thức mà trong đó tiền chất tiền xúc tác, tác nhân halogen hóa và (các) chất cho điện tử bên trong được cho tiếp xúc có thể được thay đổi. Theo một phương án, tiền chất tiền xúc tác đầu tiên được cho tiếp xúc với hỗn hợp chứa tác nhân halogen hóa và hợp chất thơm đã được clo hóa. Hỗn hợp thu được được khuấy và có thể được gia nhiệt nếu muốn. Tiếp theo, (các) chất cho điện tử bên trong được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng này mà không cần tách hoặc thu hồi tiền chất. Quy trình nêu trên có thể được tiến hành trong thiết bị phản ứng đơn cùng với việc bổ sung các thành phần khác được kiểm soát bởi sự kiểm soát quy trình tự động.

Các thời điểm tiếp xúc của tiền chất tiền xúc tác với (các) chất cho điện tử bên trong ít nhất là 10 phút, hoặc ít nhất là 15 phút, hoặc ít nhất là 20 phút, hoặc ít nhất là 1 giờ ở nhiệt độ từ ít nhất là 25°C, hoặc ít nhất là 50°C, hoặc ít nhất là 60°C lên đến nhiệt độ 150°C, hoặc lên đến 120°C, hoặc lên đến 115°C, hoặc lên đến 110°C.

Quy trình halogen hóa có thể được lặp lại một, hai, ba, hoặc nhiều lần nếu muốn. Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước loại bỏ hỗn hợp tiền xúc tác ra khỏi hỗn hợp phản ứng và bước cho tiếp xúc hỗn hợp tiền xúc tác với một lượng thứ hai của tác nhân halogen hóa, thành phần cho điện tử, silyl este, và tổ hợp bất kỳ của chúng. Theo một phương án khác, hợp chất rắn thu được được thu hồi từ hỗn hợp phản ứng này và được cho tiếp xúc một hoặc nhiều lần khi không có mặt (hoặc với sự có mặt) của các thành phần (các) chất cho điện tử bên trong cùng loại (hoặc khác loại) với hỗn hợp chứa tác nhân halogen hóa trong hợp chất thơm đã được clo hóa trong ít nhất

là khoảng 10 phút, hoặc ít nhất là khoảng 15 phút, hoặc ít nhất là khoảng 20 phút, và lên đến khoảng 1 giờ, hoặc lên đến khoảng 45 phút, hoặc lên đến khoảng 30 phút, ở nhiệt độ từ ít nhất là khoảng 25°C, hoặc ít nhất là khoảng 50°C, hoặc ít nhất là khoảng 60°C, đến nhiệt độ lên đến khoảng 150°C, hoặc lên đến khoảng 120°C, hoặc lên đến khoảng 115°C.

Sau quá trình halogen hóa nêu trên, hỗn hợp tiền xúc tác rắn thu được được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng được sử dụng trong quy trình cuối, bằng cách lọc chẳng hạn, để tạo ra bánh lọc ướt. Sau đó, bánh lọc ướt này có thể được xối hoặc được rửa bằng chất pha loãng lỏng để loại bỏ $TiCl_4$ chưa phản ứng có thể được làm khô để loại bỏ chất lỏng tồn dư, nếu muốn. Thông thường là, hỗn hợp tiền xúc tác rắn thu được được rửa một hoặc nhiều lần bằng “chất lỏng sạch” là hydrocacbon lỏng như hydrocacbon béo như isopentan, isooctan, isohexan, hexan, pentan, hoặc octan. Sau đó, hỗn hợp tiền xúc tác rắn có thể được tách ra và được làm khô hoặc được tạo huyền phù trong hydrocacbon, đặc biệt là hydrocacbon tương đối nặng như dầu khoáng để cất giữ tiếp hoặc sử dụng.

Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước loại bỏ, hoặc nếu không thì thu hồi, hỗn hợp tiền xúc tác ra khỏi hỗn hợp phản ứng. Hỗn hợp tiền xúc tác này sau đó được cho tiếp xúc với tác nhân halogen hóa thứ hai và một trong hai hoặc cả hai silyl diol este thứ hai và thành phần cho điện tử thứ hai. Tác nhân halogen hóa thứ hai, silyl diol este thứ hai, và thành phần cho điện tử thứ hai có thể là giống với hoặc khác với tác nhân halogen hóa ban đầu, silyl diol este ban đầu, và thành phần cho điện tử ban đầu tương ứng. Tác nhân halogen hóa thứ hai, silyl este thứ hai và thành phần cho điện tử thứ hai có thể là giống với hoặc khác với mỗi thành phần ban đầu tương ứng.

(Các) chất cho điện tử bên trong có thể được bổ sung trong cùng bước halogen hóa hoặc trong các bước khác nhau. Chất cho điện tử bên trong bất kỳ có thể được bổ sung trong nhiều bước thay vì trong một bước halogen hóa. Theo một phương án, etyl benzoat được bổ sung trong các bước halogen hóa thứ nhất và thứ hai và silyl diol este được bổ sung trong bước halogen hóa thứ ba. Theo một phương án khác, etyl benzoat được bổ sung trong bước halogen hóa thứ nhất, benzoyl clorua được bổ sung trong bước halogen hóa thứ hai, và silyl diol este được bổ sung trong bước halogen hóa cuối cùng. Theo một phương án khác, diisobutyl phtalat được sử dụng trong bước halogen

hóa thứ nhất và silyl diol este được bổ sung trong bước halogen hóa thứ hai.

Theo một phương án, hỗn hợp tiền xúc tác rắn thu được có hàm lượng titan nằm trong khoảng từ 0,1 đến 6,0 phần trăm khối lượng, tính theo tổng khối lượng chất rắn, hoặc nằm trong khoảng từ 1,0 đến 4,5 phần trăm khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 1,5 đến 3,5 phần trăm khối lượng. Theo một phương án, chất cho điện tử hỗn hợp có thể có mặt trong hỗn hợp tiền xúc tác với tỷ lệ mol giữa chất cho điện tử hỗn hợp và magie là nằm trong khoảng từ 0,01:1 đến 0,5:1, hoặc nằm trong khoảng từ 0,03:1 đến 0,2:1. Phần trăm khối lượng được tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp tiền xúc tác.

Theo một phương án, hỗn hợp tiền xúc tác có thể được xử lý tiếp bởi một hoặc nhiều quy trình dưới đây trước hoặc sau khi phân lập hỗn hợp tiền xúc tác rắn. Hỗn hợp tiền xúc tác rắn có thể được cho tiếp xúc (được halogen hoá) với một lượng khác của hợp chất titan halogenua, nếu muốn; nó có thể được trao đổi dưới các điều kiện hoán vị với một axit clorua, như phthaloyl điclorua hoặc benzoyl clorua; và nó có thể được xối hoặc rửa, được xử lý nhiệt; hoặc được hóa già. Các quá trình bổ sung nêu trên có thể được kết hợp theo trình tự bất kỳ hoặc được áp dụng một cách riêng rẽ, hoặc không phải là tất cả.

Mặc dù không muốn gắn liền bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, song điều tin chắc là (1) quá trình halogen hóa sau đó bởi việc cho tiếp xúc hỗn hợp tiền xúc tác đã tạo thành trước đó với hợp chất titan halogenua, đặc biệt là dung dịch của nó trong chất pha loãng halohydrocacbon, và/hoặc (2) rửa tiếp hỗn hợp tiền xúc tác đã tạo thành trước đó bằng halohydrocacbon hoặc hydrocacbon ở nhiệt độ cao (nằm trong khoảng từ 100 đến 150°C), dẫn đến sự cải biến mong muốn của hỗn hợp tiền xúc tác, có thể là bởi việc loại bỏ các hợp chất kim loại bất hoạt nhất định mà chúng tan trong chất pha loãng nêu trên. Do đó, theo một phương án, tiền xúc tác được cho tiếp xúc với tác nhân halogen hóa, như hỗn hợp của titan halogenua và chất pha loãng halohydrocacbon, như $TiCl_4$ và clobenzen, một hoặc nhiều lần trước khi phân lập hoặc thu hồi. Theo một phương án khác, tiền xúc tác được rửa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 150°C bằng clobenzen hoặc o-clotoluen một hoặc nhiều lần trước khi phân lập hoặc thu hồi.

Theo một phương án, hỗn hợp tiền xúc tác được đề xuất chứa tổ hợp của nhóm magie, nhóm titan và chất cho điện tử hỗn hợp. Chất cho điện tử hỗn hợp bao gồm silyl este và thành phần cho điện tử. Hỗn hợp tiền xúc tác được tạo ra bằng phương pháp

halogen hóa nêu trên chuyển hóa tiền chất tiền xúc tác và silyl este/thành phần cho điện tử thành tổ hợp của các nhóm magie và titan, mà các chất cho điện tử bên trong được kết hợp vào nó. Tiền chất tiền xúc tác mà từ đó hỗn hợp tiền xúc tác được tạo ra có thể là tiền chất chứa nhóm magie, tiền chất magie/titan hỗn hợp, hoặc tiền chất magie clorua chứa benzoat.

Chất cho điện tử hỗn hợp bao gồm silyl este, thành phần cho điện tử, và ít nhất một thành phần khác như đã được mô tả ở trên. Silyl este có thể là silyl este bất kỳ như đã được mô tả. Thành phần cho điện tử hỗn hợp chứa khoảng từ 0,1% mol đến 99,9% mol silyl este và khoảng từ 99,9% mol đến 0,1% mol.

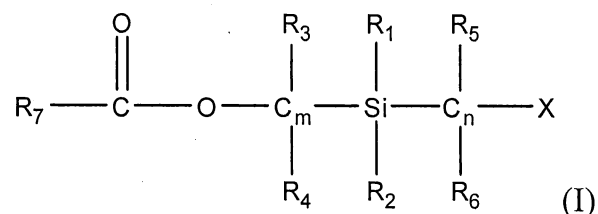
Theo một phương án, thành phần cho điện tử là este của axit thơm, diete, hoặc tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, nhóm magie là magie halogenua. Theo một phương án khác, magie halogenua là magie clorua, hoặc sản phẩm cộng rượu magie clorua.

Theo một phương án, nhóm titan là titan clorua. Theo một phương án khác titan halogenua là titan tetracolorua.

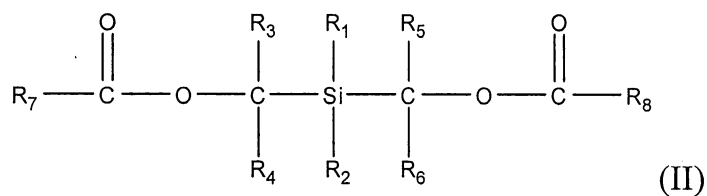
Theo một phương án, hỗn hợp tiền xúc tác là tổ hợp của magie clorua, titan clorua và chất cho điện tử hỗn hợp. Theo một phương án khác, hỗn hợp tiền xúc tác gồm chất mang magie clorua mà titan clorua được lắng đọng và chất cho điện tử hỗn hợp được kết hợp vào trong đó.

Theo một phương án, chất cho điện tử hỗn hợp của hỗn hợp tiền xúc tác chứa silyl este có cấu trúc (I):



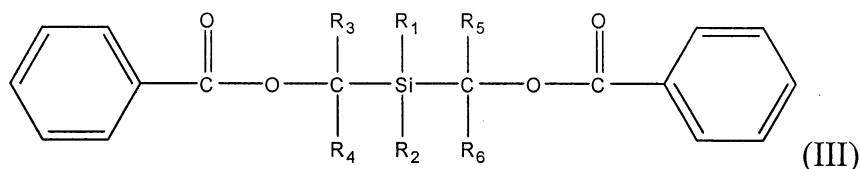
trong đó C_m , C_n , R_{1-7} và X có thể là nhóm thế bất kỳ như đã được mô tả ở trên đối với cấu trúc (I). Chất cho điện tử hỗn hợp của hỗn hợp tiền xúc tác có thể bao gồm một hoặc nhiều phương án về cấu trúc (I) như đã được mô tả ở trên.

Theo một phương án, chất cho điện tử bên trong hỗn hợp chứa silyl diol este có cấu trúc (II):



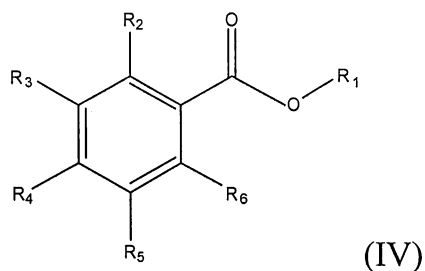
trong đó R_1 - R_8 là giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm trong số các nhóm từ R_1 đến R_8 được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm hydrocacbyl được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocacbyl chưa được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và tổ hợp của chúng. Chất cho điện tử hỗn hợp của hỗn hợp tiền xúc tác có thể bao gồm một hoặc nhiều phương án về cấu trúc (II) như đã được mô tả ở trên.

Theo một phương án, chất cho điện tử hỗn hợp chứa silyl diol este có cấu trúc (III):



trong đó R_1 - R_6 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm C_{1-6} alkyl, và tổ hợp của chúng. Chất cho điện tử bên trong hỗn hợp của hỗn hợp tiền xúc tác có thể bao gồm một hoặc nhiều phương án về cấu trúc (III) như đã được mô tả ở trên.

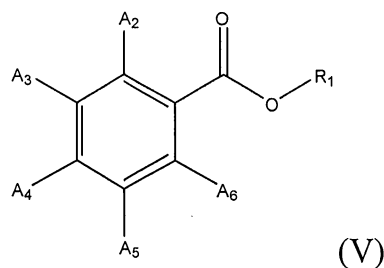
Theo một phương án, chất cho điện tử hỗn hợp gồm thành phần cho điện tử là este của axit thơm có cấu trúc (IV):



trong đó R_1 được chọn từ nhóm bao gồm hydrocacbyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, hydrocacbyl được thế có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, và nhóm chứa nguyên tử khác loại. R_2 - R_6 của este của axit thơm có thể là nhóm thế bất kỳ như đã được mô tả ở trên đối với cấu trúc (IV). Chất cho điện tử hỗn hợp của hỗn hợp tiền xúc tác có thể bao gồm một hoặc nhiều phương án về cấu trúc (IV) như đã được mô tả ở trên.

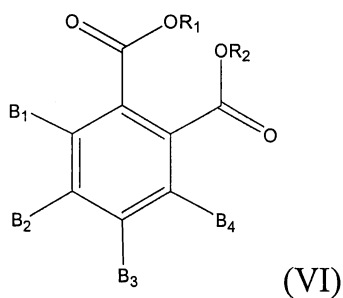
Theo một phương án, chất cho điện tử hỗn hợp gồm thành phần cho điện tử là este của axit benzoic có cấu trúc (V):

19357



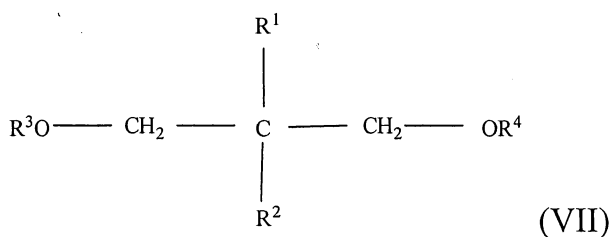
trong đó R_1 là giống như R_1 trong cấu trúc (IV). A_2-A_6 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm bao gồm hydro, hydrocacblyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, hydrocacblyl được thế có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại, và tổ hợp của chúng. Chất cho điện tử hỗn hợp của hỗn hợp tiền xúc tác có thể bao gồm một hoặc nhiều phương án về cấu trúc (V) như đã được mô tả ở trên.

Theo một phương án, chất cho điện tử hỗn hợp gồm thành phần cho điện tử là este của axit béo có cấu trúc (VI):



trong đó R_1 và R_2 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm bao gồm hydrocacbonyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và hydrocacbonyl được thế có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon. B_1-B_4 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm bao gồm hydro, hydrocacblyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, hydrocacblyl được thế có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại, và tổ hợp của chúng. Chất cho điện tử hỗn hợp của hỗn hợp tiền xúc tác có thể bao gồm một hoặc nhiều phương án về cấu trúc (VI) như đã được mô tả ở trên.

Theo một phương án, chất cho điện tử hỗn hợp gồm thành phần cho điện tử là diete có cấu trúc (VII):



trong đó R^1 - R^4 độc lập với nhau là nhóm alkyl, aryl hoặc aralkyl có đến 20 nguyên tử cacbon, chúng tùy ý có thể chứa nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15, 16, hoặc 17, với điều kiện R^1 và R^2 có thể là nguyên tử hydro. R_1 và R_2 cũng có thể được liên kết để tạo ra cấu trúc vòng, như xyclopentadien hoặc floren. Chất cho điện tử hỗn hợp của hỗn hợp tiền xúc tác có thể bao gồm một hoặc nhiều phương án về cấu trúc (VII) như đã được mô tả ở trên.

Theo một phương án, chất cho điện tử hỗn hợp bao gồm silyl este và este của axit thơm.

Theo một phương án, chất cho điện tử hỗn hợp chứa silyl diol este và este của axit benzoic.

Theo một phương án, chất cho điện tử hỗn hợp chứa silyl diol este và este của axit phthalic.

Theo một phương án, chất cho điện tử hỗn hợp chứa silyl diol este và diete. Các ví dụ không giới hạn về các diete thích hợp bao gồm 1,3 đixyclohexyl-2,2-bis(metoxymetyl)propan, 3-3-bis(metoxymetyl)-2,5-dimetylhexan, và tổ hợp của chúng.

Hàm lượng etoxit trong hỗn hợp tiền xúc tác chỉ báo tính hoàn tất của sự chuyển hóa tiền chất kim loại etoxit thành kim loại halogenua. Chất cho điện tử bên trong hỗn hợp theo sáng chế trợ giúp việc chuyển hóa etoxit thành halogenua trong quá trình halogen hóa. Theo một phương án, hỗn hợp tiền xúc tác chứa etoxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,01% đến 1,0% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 0,05% đến 0,5% khối lượng. Phần trăm khối lượng được tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp tiền xúc tác.

Theo một phương án, hỗn hợp tiền xúc tác chứa etyl benzoat với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 15,0% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 1,0% đến 12,0% khối lượng. Mặc dù không muốn được gắn liền bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, song điều tin chắc là sự có mặt của benzoat trong quá trình tạo thành tiền xúc tác sẽ ức chế hoặc nêu không thì làm giảm sự phân hủy của silyl este. Nguồn gốc của etyl benzoat có thể là từ (i) tiền chất tiền xúc tác, (ii) silyl este, (iii) thành phần cho điện tử, (iv) bổ sung etyl benzoat, benzoic anhydrit, hoặc benzoyl clorua trong quá trình halogen hóa, và (iv) tổ hợp kỳ của từ (i) đến (iv).

Theo một phương án, hỗn hợp tiền xúc tác chứa silyl este với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 20% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 1,0% đến 16% khối lượng. Phần trăm khối lượng được tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp tiền xúc tác.

Theo một phương án, hỗn hợp tiền xúc tác chứa titan với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 6,0% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 1,0% đến 5,0% khối lượng. Phần trăm khối lượng được tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp tiền xúc tác.

Theo một phương án, tỷ lệ mol giữa magie và chất cho điện tử bên trong hỗn hợp là nằm trong khoảng từ 100:1 đến 1:1, hoặc nằm trong khoảng từ 30:1 đến 2:1, hoặc nằm trong khoảng từ 20:1 đến 3:1.

Hỗn hợp tiền xúc tác có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án đã bộc lộ ở đây.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “hỗn hợp chất xúc tác” chỉ hỗn hợp mà nó tạo ra polyme trên cơ sở olefin khi được tiếp xúc với một olefin dưới các điều kiện trùng hợp. Hỗn hợp chất xúc tác bao gồm hỗn hợp tiền xúc tác và chất đồng xúc tác. Hỗn hợp tiền xúc tác có thể là các hỗn hợp tiền xúc tác bất kỳ nêu trên chứa chất cho điện tử hỗn hợp. Hỗn hợp chất xúc tác này tùy ý có thể bao gồm chất cho điện tử bên ngoài và/hoặc tác nhân giới hạn hoạt tính.

Theo một phương án, chất cho điện tử hỗn hợp gồm (i) silyl este, và (ii) este thơm, diete, và tổ hợp của chúng.

Hỗn hợp chất xúc tác bao gồm chất đồng xúc tác. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “chất đồng xúc tác” chỉ chất có khả năng chuyển hóa hỗn hợp tiền xúc tác thành chất xúc tác trùng hợp hoạt tính. Chất đồng xúc tác có thể bao gồm các hydrua, các alkyl, hoặc các aryl của nhôm, liti, kẽm, thiếc, cadimi, berili, magie, và tổ hợp của chúng. Theo một phương án, chất đồng xúc tác là chất đồng xúc tác hydrocacbyl nhôm có công thức R_3Al trong đó mỗi nhóm R là alkyl, xycloalkyl, aryl, hoặc hydrua gốc; ít nhất một nhóm R là gốc hydrocacbyl; hai hoặc ba nhóm R có thể được kết hợp trong một gốc vòng tạo ra cấu trúc dị vòng; mỗi nhóm R có thể là giống nhau hoặc khác nhau; và mỗi nhóm R, là gốc hydrocacbyl, có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và tốt hơn là từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon. Theo phương án khác, mỗi gốc alkyl có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh và gốc hydrocacbyl như vậy có thể là gốc hỗn hợp, tức là gốc này có thể chứa các nhóm alkyl, aryl, và/hoặc xycloalkyl. Các ví dụ

không giới hạn về các gốc thích hợp gồm: metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, n-pentyl, neopentyl, n-hexyl, 2-methylpentyl, n-heptyl, n-octyl, isooctyl, 2-ethylhexyl, 5,5-đimethylhexyl, n-nonyl, n-đexyl, isodexyl, n-undexyl, n-đodexyl, phenyl, phenetyl, metoxyphenyl, benzyl, tolyl, xylyl, naphtyl, metylnaphtyl, xyclohexyl, xycloheptyl, và xyclooctyl.

Các ví dụ không giới hạn về các hợp chất hydrocacbyl nhôm thích hợp như: triisobutylalumin, trihexylalumin, điiisobutylalumin hydrua, đihexylalumin hydrua, isobutylalumin đihydrua, hexylalumin đihydrua, đii-isobutylhexylalumin, isobutyl đihexylalumin, trimetylalumin, trietylalumin, tri-n-propylalumin, triisopropylalumin, tri-n-butylalumin, tri-n-octylalumin, tri-n-đexylalumin, tri-n-đodexylalumin, tribenzylalumin, triphenylalumin, trinaphtylalumin, và tritolylalumin. Theo một phương án, chất đồng xúc tác được chọn từ nhóm bao gồm trietylalumin, triisobutylalumin, tri-n-hexylalumin, đii-isobutylalumin hydrua, và đii-n-hexylalumin hydrua.

Theo một phương án, chất đồng xúc tác là hợp chất hydrocacbyl nhôm có công thức R_nAlX_{3-n} trong đó $n = 1$ hoặc 2 , R là alkyl, và X là halogenua hoặc alkoxit. Các ví dụ không giới hạn về các hợp chất thích hợp như: metylaluminoxan, isobutylaluminoxan, dietylalumin etoxit, điiisobutylalumin clorua, tetraetylđialuminoxan, tetraisobutylđialuminoxan, dietylalumin clorua, etylalumin điclорua, metylalumin điclорua, và đimetylalumin điclорua.

Theo một phương án, chất đồng xúc tác là trietylalumin. Tỷ lệ mol giữa nhôm và titan là nằm trong khoảng từ 5:1 đến 500:1, hoặc nằm trong khoảng từ 10:1 đến 200:1, hoặc nằm trong khoảng từ 15:1 đến 150:1, hoặc nằm trong khoảng từ 20:1 đến 100:1. Theo một phương án khác, tỷ lệ mol giữa nhôm và titan là khoảng 45:1.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác bao gồm chất cho điện tử bên ngoài. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “chất cho điện tử bên ngoài” chỉ hợp chất được bổ sung độc lập với sự tạo thành tiền xúc tác và chứa ít nhất một nhóm chức có khả năng cho một cặp điện tử cho nguyên tử kim loại. Mặc dù không muốn gắn liền bởi lý thuyết cụ thể, song điều tin chắc là chất cho điện tử bên ngoài tăng cường tính chọn lọc lập thể của chất xúc tác, (tức là, làm giảm hợp chất tan trong xylen trong polyme tạo thành).

Theo một phương án, chất cho điện tử bên ngoài có thể được chọn từ nhóm bao gồm một hoặc nhiều trong số các: alkoxysilan, amin, ete, carboxylat, keton, amit, carbamat, phosphin, phosphat, phosphit, sulfonat, sulfon, và/hoặc sulfoxit.

Theo một phương án, chất cho điện tử bên ngoài là alkoxysilan. Alkoxysilan này có công thức chung: $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$ (I) trong đó R độc lập trong mỗi lần xuất hiện là hydro hoặc hydrocacbyl hoặc nhóm amino tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nhóm thế chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15, 16, hoặc 17, R này chứa đến 20 nguyên tử không tính đến hydro và halogen; R' là nhóm $\text{C}_{1-20}\text{alkyl}$; và m bằng 0, 1, 2 hoặc 3. Theo một phương án, R là C_{6-12} aryl, alkyl hoặc aralkyl, C_{3-12} xycloalkyl, $\text{C}_{3-12}\text{alkyl}$ mạch nhánh, hoặc nhóm $\text{C}_{3-12}\text{amino}$ vòng hoặc không vòng, R' là $\text{C}_{1-4}\text{alkyl}$, và m bằng 1 hoặc 2. Các ví dụ không giới hạn về các thành phần silan thích hợp bao gồm đixyclopentylđimetoxyasilan, đi-tert-butylđimetoxyasilan, metylxyclohexylđimetoxyasilan, metylxyclohexylđiethoxyasilan, etylxyclohexylđimetoxyasilan, diphenylđimetoxyasilan, diisopropylđimetoxyasilan, di-n-propylđimetoxyasilan, diisobutylđimetoxyasilan, diisobutylđiethoxyasilan, di-n-butylđimetoxyasilan, isobutylisopropylđimetoxyasilan, xyclopentyltrimetoxyasilan, isopropyltrimetoxyasilan, n-propyltrimetoxyasilan, n-propyltriethoxyasilan, etyltriethoxyasilan, tetrametoxyasilan, tetraethoxyasilan, diethylaminotriethoxyasilan, xyclopentylpyrolidinodimetoxyasilan, bis(pyrolidino)đimetoxyasilan, bis(perhydroisoquinolino)đimetoxyasilan, và dimetylđimetoxyasilan. Theo một phương án, thành phần silan là đixyclopentylđimetoxyasilan (DCPDMS), metylxyclohexylđimetoxyasilan (MChDMS), hoặc n-propyltrimetoxyasilan (NPTMS), và tổ hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án, chất cho điện tử bên ngoài là đixyclopentylđimetoxyasilan. Theo một phương án khác, chất cho điện tử bên ngoài là n-propyltrimetoxyasilan.

Theo một phương án, chất cho điện tử bên ngoài có thể là hỗn hợp của ít nhất hai alkoxysilan. Theo phương án khác, hỗn hợp này có thể gồm đixyclopentylđimetoxyasilan kết hợp với các hợp chất bất kỳ như: metylxyclohexylđiethoxyasilan, di-n-butylđimetoxyasilan, diisobutylđiethoxyasilan, n-propyltriethoxyasilan, etyltriethoxyasilan, tetrametoxyasilan, tetraethoxyasilan, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, chất cho điện tử bên ngoài được chọn từ nhóm bao gồm một hoặc nhiều trong số các: benzoat, succinat, và/hoặc diol este. Theo một phương án, chất cho điện tử bên ngoài là 2,2,6,6-tetrametylpiperidin. Theo một phương án khác, chất cho điện tử bên ngoài là diete.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chứa tác nhân giới hạn hoạt tính (ALA: activity limiting agent). Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “tác nhân giới hạn hoạt tính” (“ALA”) chỉ hợp chất mà nó làm giảm hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ cao (tức là, nhiệt độ lớn hơn khoảng 85°C). ALA ức chế hoặc nếu không thì ngăn ngừa sự rối loạn trong thiết bị phản ứng trùng hợp và đảm bảo tính liên tục của quy trình trùng hợp. Thông thường là, hoạt tính của các chất xúc tác Ziegler-Natta tăng khi nhiệt độ phản ứng tăng. Các chất xúc tác Ziegler-Natta thường là vẫn duy trì hoạt tính cao ở gần sát nhiệt độ điểm nóng chảy của polyme được tạo ra. Nhiệt sinh ra bởi phản ứng trùng hợp tỏa nhiệt có thể làm cho các hạt polyme kết tụ và có thể cuối cùng dẫn đến việc phá hủy tính liên tục cho quy trình trùng hợp. ALA làm giảm hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ cao, nhờ đó ngăn ngừa sự rối loạn trong thiết bị phản ứng, làm giảm (hoặc ngăn ngừa) sự kết tụ hạt, và đảm bảo tính liên tục của quy trình trùng hợp.

Tác nhân giới hạn hoạt tính có thể là este của axit carboxylic, diete, diol este, poly(alken glycol), poly(alken glycol) este, và tổ hợp của chúng. Este của axit carboxylic có thể là este của axit mono- hoặc poly-carboxylic, béo hoặc thơm. Các ví dụ không giới hạn về các este của axit monocarboxylic thích hợp bao gồm etyl và methyl benzoat, etyl p-metoxybenzoat, methyl p-etoxybenzoat, etyl p-etoxybenzoat, etyl acrylat, methyl metacrylat, etyl axetat, etyl p-clobenzoat, hexyl p-aminobenzoat, isopropyl naphtenat, n-amyl toluat, etyl xyclohexanoat và propyl pivalat.

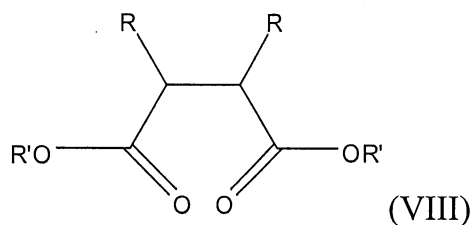
Các ví dụ không giới hạn về các este của axit polycarboxylic thích hợp bao gồm dimethyl phtalat, diethyl phtalat, di-n-propyl phtalat, diisopropyl phtalat, di-n-butyl phtalat, diisobutyl phtalat, di-tert-butyl phtalat, diisoamyl phtalat, di-tert-amyl phtalat, di-neopentyl phtalat, di-2-ethylhexyl phtalat, và di-2-etyldexyl phtalat.

Este của axit carboxylic béo có thể là este của axit béo có từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon, có thể là este mono- hoặc poly- (hai hoặc hơn), có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, có thể là no hoặc chưa no, và tổ hợp bất kỳ của chúng. Este của axit béo có từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon cũng có thể được thể bằng một hoặc nhiều nhóm thế

chứa nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15 hoặc 16. Các ví dụ không giới hạn về các este của axit béo có từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon thích hợp bao gồm các C_{1-20} alkyl este của các axit C_{4-30} monocarboxylic béo, các C_{1-20} alkyl este của các axit C_{8-20} monocarboxylic béo, các C_{1-4} alyl mono- và di-este của các axit C_{4-20} monocarboxylic béo và các axit dicarboxylic, các C_{1-4} alkyl este của các axit C_{8-20} monocarboxylic béo và các axit dicarboxylic, và các C_{4-20} mono- hoặc poly-carboxylat của các C_{2-100} (poly)glycol hoặc C_{2-100} (poly)glycol ete. Theo phương án khác, este của axit béo có từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon có thể là myristat, sebacat, các (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di-axetat, các (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di-myristat, các (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di-laurat, các (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di-oleat, glyxeryl tri(axetat), glyxeryl tri-este của các axit C_{2-40} carboxylic béo, và hỗn hợp của chúng. Theo phương án khác, C_{4-30} este béo là isopropyl myristat hoặc di-n-butyl sebacat.

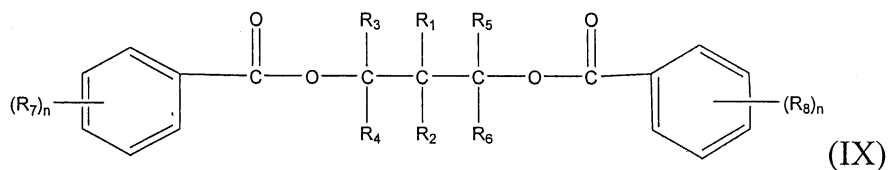
Theo một phương án, tác nhân giới hạn hoạt tính bao gồm diete. Diete này có thể là diete bất kỳ có cấu trúc (VII) như đã được mô tả ở trên.

Theo một phương án, tác nhân giới hạn hoạt tính bao gồm thành phần succinat có cấu trúc (VIII):



trong đó R và R' có thể là giống nhau hoặc khác nhau, R và/hoặc R' bao gồm một hoặc nhiều nhóm sau đây: nhóm alkyl, alkenyl, xycloalkyl, aryl, arylalkyl hoặc alkylaryl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tùy ý chứa các nguyên tử khác loại. Một hoặc nhiều cấu trúc vòng có thể là được tạo thành qua một hoặc cả hai nguyên tử cacbon ở vị trí 2- và 3-.

Theo một phương án, tác nhân giới hạn hoạt tính bao gồm diol este có cấu trúc (IX):



trong đó n là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 5. R_1 và R_2 , có thể là giống nhau

hoặc khác nhau, và mỗi nhóm có thể là được chọn từ nhóm bao gồm hydro, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, alyl, phenyl, hoặc halophenyl nhóm. R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , và R_8 , có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và mỗi nhóm có thể là được chọn từ nhóm bao gồm hydro, halogen, hydrocacbyl được thế hoặc chưa được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon. R_1 - R_6 tùy ý có thể chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thay thế cho cacbon, hydro hoặc cả hai, nguyên tử khác loại được chọn từ nhóm bao gồm nitơ, oxy, lưu huỳnh, silic, phospho và halogen. Các nhóm R_1 đến R_6 bất kỳ có thể được liên kết để tạo ra cấu trúc vòng. R_7 và R_8 , có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và có thể được liên kết với nguyên tử cacbon bất kỳ ở vị trí 2-, 3-, 4-, 5-, và 6- của vòng phenyl.

Theo một phương án, chất cho điện tử bên ngoài và tác nhân giới hạn hoạt tính có thể được bổ sung vào thiết bị phản ứng một cách tách biệt. Theo một phương án khác, chất cho điện tử bên ngoài và tác nhân giới hạn hoạt tính có thể là được trộn cùng với nhau trước và sau đó được bổ sung vào thiết bị phản ứng ở dạng hỗn hợp. Trong hỗn hợp này, nhiều hơn một chất cho điện tử bên ngoài hoặc nhiều hơn một tác nhân giới hạn hoạt tính có thể được sử dụng. Theo một phương án, hỗn hợp này gồm đixyclopentylđimetoxyasilan và isopropyl myristat, đixyclopentylđimetoxyasilan và poly(etylen glycol) laurat, đixyclopentylđimetoxyasilan và isopropyl myristat và poly(etylen glycol) dioleat, metylxyclohexylđimetoxyasilan và isopropyl myristat, n-propyltrimetoxyasilan và isopropyl myristat, đimetylđimetoxyasilan và metylxyclohexylđimetoxyasilan và isopropyl myristat, đixyclopentylđimetoxyasilan và n-propyltriethoxyasilan và isopropyl myristat, và đixyclopentylđimetoxyasilan và tetraethoxyasilan và isopropyl myristat và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác bao gồm các chất cho điện tử bên ngoài bất kỳ nêu trên kết hợp với số tác nhân giới hạn hoạt tính bất kỳ nêu trên.

Hỗn hợp chất xúc tác theo sáng chế có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án đã bộc lộ ở đây.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất polyme trên cơ sở olefin. Quy trình này bao gồm bước cho tiếp xúc olefin với hỗn hợp chất xúc tác dưới các điều kiện trùng hợp. Hỗn hợp chất xúc tác bao gồm chất cho điện tử hỗn hợp chứa silyl este. Chất cho điện tử hỗn hợp có thể là chất cho điện tử bên trong hỗn hợp bất kỳ

như đã được mô tả. Quy trình này còn bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở olefin.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác bao gồm hỗn hợp tiền xúc tác và chất đồng xúc tác. Hỗn hợp tiền xúc tác có thể là hỗn hợp tiền xúc tác bất kỳ như đã được mô tả. Hỗn hợp tiền xúc tác có thể bao gồm chất cho điện tử hỗn hợp như đã được mô tả. Chất đồng xúc tác có thể là chất đồng xúc tác bất kỳ như đã được mô tả. Hỗn hợp chất xúc tác tùy ý có thể bao gồm chất cho điện tử bên ngoài và/hoặc tác nhân giới hạn hoạt tính như đã được mô tả ở trên.

Theo một phương án, polyme trên cơ sở olefin có thể là olefin nền propylen, olefin nền etylen, và tổ hợp của chúng. Theo một phương án, polyme trên cơ sở olefin là polyme nền propylen.

Một hoặc nhiều monome olefin có thể là được đưa vào thiết bị phản ứng trùng hợp để phản ứng với chất xúc tác và để tạo ra polyme, (hoặc tầng sôi của các hạt polyme). Các ví dụ không giới hạn về các monome olefin thích hợp bao gồm etylen, propylen, các $C_{4-20}\alpha$ -olefin, như 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 1-hepten, 1-octen, 1-đexen, 1-dodexen và tương tự; các C_{4-20} điolefin, như 1,3-butadien, 1,3-pentadien, norbornadien, 5-etyliđen-2-norbornen (ENB) và dicyclopentadien; các hợp chất thơm C_{8-40} vinyl bao gồm styren, o-, m-, và p-metylstyren, divinylbenzen, vinylbiphenyl, vinylnaptalen; và các hợp chất thơm C_{8-40} vinyl được thế halogen như clostyren và flostyren.

Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “các điều kiện trùng hợp” chỉ các thông số nhiệt độ và áp suất bên trong thiết bị phản ứng trùng hợp thích hợp để xúc tiến quá trình trùng hợp giữa hỗn hợp chất xúc tác và olefin để tạo ra polyme được mong muốn. Quy trình trùng hợp này có thể là quy trình trùng hợp pha khí, huyền phù, hoặc khối, vận hành trong một hoặc nhiều thiết bị phản ứng.

Theo một phương án, quá trình trùng hợp xảy ra bằng cách trùng hợp pha khí. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “trùng hợp pha khí” chỉ sự chuyển của môi trường tạo tầng sôi từ dưới lên, môi trường tạo tầng sôi này chứa một hoặc nhiều monome, với sự có mặt của chất xúc tác qua tầng sôi của các hạt polyme được duy trì ở trạng thái tầng sôi bởi môi trường tạo tầng sôi. Thuật ngữ “tầng sôi”, “được tạo tầng sôi” hoặc “tạo tầng sôi” để chỉ quy trình tiếp xúc khí-rắn trong đó tầng của các hạt polyme mịn được đẩy lên và được khuấy bởi dòng khí đi lên. Sự tạo tầng sôi xuất hiện

trong tầng của các hạt khi dòng chất lưu hướng lên đi qua qua các khe hở của tầng các hạt tạo ra sự chênh áp và gia số lực ma sát lớn hơn trọng lượng hạt. Do vậy, thuật ngữ “tầng sôi” để chỉ việc nhiều hạt polyme được treo lửng ở trạng thái tầng sôi bởi dòng môi trường tạo tầng sôi. Thuật ngữ “môi trường tạo tầng sôi” chỉ một hay nhiều khí olefin, tùy ý là khí mang (như H_2 hoặc N_2) và tùy ý là một chất lỏng (như hydrocacbon) hướng từ dưới lên qua thiết bị phản ứng pha khí.

Một thiết bị phản ứng trùng hợp pha khí thông thường (hoặc thiết bị phản ứng pha khí) bao gồm bình phản ứng (tức là, thiết bị phản ứng), tầng sôi, đĩa phân phối, đường ống vào và ra, máy nén, bộ làm mát khí tuần hoàn hoặc bộ trao đổi nhiệt, và hệ thống tháo sản phẩm. Bình phản ứng gồm vùng phản ứng và vùng giảm tốc độ, mỗi vùng này đều nằm bên trên đĩa phân phối. Tầng sôi nằm trong vùng phản ứng. Theo một phương án, môi trường tạo tầng sôi bao gồm khí propylen và ít nhất một khí khác như olefin và/hoặc khí mang như hydro hoặc nitơ.

Theo một phương án, việc tiếp xúc xảy ra bằng cách cấp hỗn hợp chất xúc tác vào thiết bị phản ứng trùng hợp và đưa olefin vào thiết bị phản ứng trùng hợp. Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước cho tiếp xúc olefin với chất đồng xúc tác. Chất đồng xúc tác có thể được trộn với hỗn hợp tiền xúc tác (trộn trước) trước khi đưa hỗn hợp tiền xúc tác vào thiết bị phản ứng trùng hợp. Theo một phương án khác, chất đồng xúc tác được bổ sung vào thiết bị phản ứng trùng hợp một cách độc lập với hỗn hợp tiền xúc tác. Việc đưa một cách độc lập chất đồng xúc tác vào thiết bị phản ứng trùng hợp có thể thực hiện một cách đồng thời, hoặc gần như là đồng thời, cùng với việc cấp hỗn hợp tiền xúc tác.

Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước trộn chất cho điện tử bên ngoài (và tùy ý là tác nhân giới hạn hoạt tính) với hỗn hợp tiền xúc tác. Chất cho điện tử bên ngoài có thể được tạo phức cùng với chất đồng xúc tác và được trộn với hỗn hợp tiền xúc tác (trộn trước) trước khi cho tiếp xúc giữa hỗn hợp chất xúc tác và olefin. Theo một phương án khác, chất cho điện tử bên ngoài và/hoặc tác nhân giới hạn hoạt tính có thể được bổ sung một cách độc lập vào thiết bị phản ứng trùng hợp. Theo một phương án, chất cho điện tử bên ngoài là dicyclopentyl dimetoxysilan hoặc n-propyltrimetoxysilan.

Theo một phương án khác, hỗn hợp chất xúc tác bao gồm

đixyclopentylđimetoxysilan hoặc n-propyltrimetoxysilan và tác nhân giới hạn hoạt tính như isopropyl myristat.

Theo một phương án, homopolyme polypropylen được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Các hợp chất trong thiết bị phản ứng thứ nhất này tiếp đó được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ hai mà trong đó etylen (và tùy ý là propylen) đã được đưa vào. Kết quả là tạo ra copolyme propylen-etylen (copolyme đặc) trong thiết bị phản ứng thứ hai.

Theo một phương án, homopolyme polypropylen được tạo ra nhờ việc đưa vào propylen và các hỗn hợp tiền xúc tác bất kỳ theo sáng chế, các chất đồng xúc tác, các chất cho điện tử bên ngoài, và các tác nhân giới hạn hoạt tính trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Homopolyme polypropylen được đưa vào thiết bị phản ứng thứ hai cùng với etylen (và tùy ý là propylen) và tùy ý là chất cho điện tử bên ngoài và/hoặc tùy ý là tác nhân giới hạn hoạt tính. Chất cho điện tử bên ngoài và tác nhân giới hạn hoạt tính có thể là giống hoặc khác với các thành phần tương ứng đã được sử dụng trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Việc này tạo ra copolyme propylen-etylen (như copolyme đặc) trong thiết bị phản ứng thứ hai.

Theo một phương án, olefin là propylen. Quy trình này bao gồm bước tạo ra polyme nền propylen có lưu lượng dòng nóng chảy (MFR) nằm trong khoảng từ 0,01g/10phút đến 800g/10phút, hoặc nằm trong khoảng từ 0,1g/10phút đến 200g/10phút, hoặc nằm trong khoảng từ 0,5g/10phút đến 150g/10phút. Theo phương án khác, polyme nền propylen là homopolyme polypropylen.

Theo một phương án, olefin là propylen. Quy trình này bao gồm bước tạo ra polyme nền propylen có hàm lượng chất tan trong xylen là nằm trong khoảng từ 0,5% đến 10%, hoặc nằm trong khoảng từ 1% đến 8%, hoặc nằm trong khoảng từ 1% đến 4%. Theo phương án khác, polyme nền propylen là homopolyme polypropylen.

Theo một phương án, olefin là propylen. Quy trình này bao gồm bước tạo ra polyme nền propylen có chỉ số đa phân tán (PDI: Polydispersity Index) nằm trong khoảng từ 4 đến 20, hoặc nằm trong khoảng từ 5 đến 20, hoặc nằm trong khoảng từ 6 đến 15, hoặc nằm trong khoảng từ 4 đến 8. Theo phương án khác, polyme nền propylen là homopolyme polypropylen.

Theo một phương án, olefin là propylen. Quy trình này bao gồm bước tạo ra

polyme nền propylen có mô đun uốn nằm trong khoảng từ 200kpsi (1378×10^3 KPa) đến 400kpsi (2756×10^3 KPa), hoặc nằm trong khoảng từ 220kpsi (1515.10^3 KPa) đến 390kpsi (2687×10^3 KPa), hoặc nằm trong khoảng từ 230kpsi (1584×10^3 KPa) đến 350kpsi (2411×10^3 KPa), hoặc nằm trong khoảng từ 240kpsi (1653×10^3 KPa) đến 320kpsi (2204×10^3 KPa). Theo phương án khác, polyme nền propylen là homopolyme polypropylen.

Người nộp đơn đã phát hiện ra điều bất ngờ và đáng ngạc nhiên là sự có mặt của chất cho điện tử bên trong hỗn hợp trong hỗn hợp chất xúc tác cải thiện khả năng đáp ứng hydro và hoạt tính chất xúc tác trong quá trình trùng hợp và tạo ra các polyme nền propylen, cụ thể là các polyme tạo thành biểu hiện các đặc tính được cải thiện. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “khả năng đáp ứng hydro” dùng để chỉ độ nhạy của hỗn hợp chất xúc tác đến sự chuyển mạch bằng hydro. Một hỗn hợp chất xúc tác có khả năng đáp ứng hydro “cao” đòi hỏi ít hydro hơn để đạt được trọng lượng phân tử polyme được mong muốn. Một hỗn hợp chất xúc tác có khả năng đáp ứng hydro “thấp” hoặc “kém” đòi hỏi nhiều hydro hơn để đạt được trọng lượng phân tử polyme được mong muốn tương đương. Một hỗn hợp chất xúc tác có khả năng đáp ứng hydro cao là có lợi do có thể (1) đạt được MFR cao mà điều này không thể có được bằng cách sử dụng hỗn hợp chất xúc tác thông thường do sự giới hạn về thiết bị hoặc tác động bất lợi của áp suất riêng phần H_2 cao đến năng suất, và (2) giảm bớt thời gian cần thiết để chuyển tiếp từ một áp suất riêng phần H_2 này sang một áp suất riêng phần H_2 khác.

Khả năng đáp ứng hydro được cải thiện được tạo ra bởi các hỗn hợp tiền xúc tác theo sáng chế một cách có lợi cho phép tạo ra các polyme trên cơ sở olefin (đặc biệt là các polyme nền propylen) có lưu lượng dòng nóng chảy cao. Ví dụ, các hỗn hợp chất xúc tác chứa các hỗn hợp tiền xúc tác theo sáng chế biểu hiện khả năng đáp ứng hydro cao và một cách có lợi cho phép tạo ra các olefin nền propylen có lưu lượng dòng nóng chảy cao hơn so với các hỗn hợp chất xúc tác có duy nhất chất cho điện tử bên trong silyl este.

Ngoài ra, người nộp đơn đã phát hiện ra điều bất ngờ và đáng ngạc nhiên là các hỗn hợp chất xúc tác theo sáng chế có chất cho điện tử bên trong hỗn hợp tạo ra các polyme nền propylen có mô đun uốn cao hơn so với các polyme nền propylen được tạo

ra bằng chất xúc tác có duy nhất chất cho điện tử bên trong phthalat. Theo một phương án, polyme nền propylen được tạo ra bằng hỗn hợp chất xúc tác theo sáng chế (có chất cho điện tử hỗn hợp) có giá trị mô đun uốn lớn hơn từ 4% đến 15%, hoặc từ 5% đến 10% so với giá trị mô đun uốn của polyme nền propylen được tạo ra từ hỗn hợp chất xúc tác có thành phần duy nhất chất cho điện tử bên trong là phthalat.

Quy trình trùng hợp theo sáng chế có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án đã bộc lộ ở đây.

Các định nghĩa

Toàn bộ các viện dẫn đến Bảng hệ thống tuần hoàn của các nguyên tố đề cập đến Bảng tuần hoàn của các nguyên tố đã được công bố và đăng ký bởi CRC Press, Inc., 2003. Ngoài ra, các viện dẫn bất kỳ đến nhóm hoặc các nhóm để chỉ nhóm hoặc các nhóm được nêu trong Bảng tuần hoàn của các nguyên tố sử dụng hệ thống IUPAC để đánh số cho các nhóm. Trừ khi chỉ ra một cách cụ thể trong này, các phần và các phần trăm đều được đưa ra trên cơ sở khối lượng. Với mục đích thực hành patent ở Mỹ, các nội dung của patent, đơn yêu cầu cấp patent, hoặc công bố bất kỳ được kết hợp toàn bộ bằng cách viện dẫn vào trong tài liệu này (hoặc biến thể tương đương theo luật Mỹ của chúng cũng được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn), đặc biệt là đối với phần mô tả về kỹ thuật tổng hợp, các định nghĩa (đến mức độ mà không trái ngược với định nghĩa bất kỳ được đưa ra ở đây) và các khái niệm chung trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Thuật ngữ “bao gồm” và cách thể hiện khác của nó, không được dự định để loại trừ sự có mặt của thành phần, bước hoặc phương pháp bổ sung bất kỳ, giống hoặc không giống như được mô tả đây. Để tránh nghi ngờ, toàn bộ các hỗn hợp chất được yêu cầu bảo hộ thông qua việc sử dụng thuật ngữ “bao gồm” có thể chứa chất phụ gia bổ sung, chất hỗ trợ, hoặc hợp chất bất kỳ có thể là hoặc không phải là polyme, trừ khi được chỉ ra một cách cụ thể. Trái lại, thuật ngữ, “bao gồm chủ yếu” loại trừ ra khỏi phạm vi của phần định nghĩa tiếp sau thành phần, bước hoặc phương pháp bổ sung bất kỳ, không kể các thành phần không đóng vai trò chủ yếu tới khả năng vận hành. Thuật ngữ “gồm” loại trừ thành phần, bước hoặc phương pháp bổ sung bất kỳ không được lưu ý hoặc liệt kê một cách cụ thể. Thuật ngữ “hoặc”, trừ khi có chỉ dẫn khác được chỉ ra một cách cụ thể, đề cập đến các thành phần riêng biệt được liệt kê cũng như tổ hợp

bất kỳ của chúng.

Khoảng giá trị bất kỳ được nêu trong bản mô tả này, bao gồm tất cả các giá trị từ giá trị thấp đến giá trị cao, theo số gia của một đơn vị, với điều kiện có sự phân cách ít nhất hai đơn vị giữa giá trị thấp bất kỳ và giá trị cao bất kỳ. Ví dụ, nếu tuyên bố rằng hàm lượng của thành phần, hoặc giá trị của đặc tính thành phần hoặc đặc tính vật lý như, ví dụ, lượng hỗn hợp trộn, nhiệt độ chảy mềm, chỉ số nóng chảy, v.v., nằm trong khoảng từ 1 đến 100, có nghĩa là tất cả các giá trị riêng biệt, như 1, 2, 3, v.v. và khoảng con, như từ 1 đến 20, 55 đến 70, 97 đến 100, v.v., được liệt kê trong bản mô tả sáng chế. Đối với khoảng chứa giá trị nhỏ hơn một, một đơn vị được xem xét là 0,0001, 0,001, 0,01 hoặc 0,1, là thích hợp. Đây chỉ là ví dụ về các giá trị cụ thể nhằm đến và tất cả các giá trị có thể của các giá trị nằm trong khoảng giữa giá trị thấp nhất và giá trị cao nhất được liệt kê, đều được bao hàm trong sáng chế. Khoảng giá trị đã được nêu, như đã được đề cập trong bản mô tả này, liên quan đến chỉ số nóng chảy, lưu lượng dòng nóng chảy, và các đặc tính khác.

Các thuật ngữ “hỗn hợp trộn” hoặc “hỗn hợp trộn polyme” như được sử dụng trong tài liệu này, để chỉ một hỗn hợp trộn của hai hoặc nhiều polyme. Một hỗn hợp trộn như vậy có thể hoặc không thể trộn lẫn được (không tách pha ở mức phân tử). Hỗn hợp trộn như vậy có thể hoặc không thể tách pha. Một hỗn hợp trộn như vậy có thể hoặc không chứa một hoặc nhiều cấu hình vùng, khi được xác định từ các phương pháp quang phổ điện tử truyền, phân tán ánh sáng, tán xạ tia X, và các phương pháp khác đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Thuật ngữ “hỗn hợp chất” như được sử dụng trong tài liệu này, chỉ hỗn hợp của các chất chứa hỗn hợp chất này, cũng như các sản phẩm phản ứng và các sản phẩm phân hủy được tạo thành từ các chất của hỗn hợp chất.

Thuật ngữ “polyme” chỉ hợp chất đại phân tử được điều chế bằng cách trùng hợp các monome cùng loại hoặc khác loại. Thuật ngữ “polyme” bao gồm các homopolyme, các copolyme, các terpolyme, interpolyme (liên polyme), v.v.. Thuật ngữ “interpolyme” chỉ polyme được điều chế bằng cách trùng hợp ít nhất là hai loại monome hoặc comonome. Nó bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các copolyme (nó thường dùng để chỉ các polyme được điều chế từ hai loại khác nhau của các monome hoặc các comonome, các terpolyme (nó thường dùng để chỉ các polyme được điều chế

từ ba loại khác nhau của các monome hoặc các comonome), tetrapolyme (nó thường dùng để chỉ các polyme được điều chế từ bốn loại khác nhau của các monome hoặc các comonome), và tương tự.

Thuật ngữ “interpolyme” như được sử dụng trong tài liệu này, chỉ các polyme được điều chế bởi quá trình trùng hợp ít nhất là hai loại monome khác nhau. Thuật ngữ chung interpolyme do vậy bao gồm các copolyme, thường được sử dụng để nói đến các polyme được điều chế từ hai monome khác nhau, và các polyme được điều chế từ nhiều hơn hai loại monome khác nhau.

Thuật ngữ “polyme trên cơ sở olefin” để chỉ polyme chứa, ở dạng đã trùng hợp, chiếm phần trăm khối lượng chủ yếu là olefin, ví dụ, etylen hoặc propylen, tính theo tổng khối lượng polyme. Các ví dụ không giới hạn về các polyme trên cơ sở olefin bao gồm các polyme nền etylen và các polyme nền propylen.

Thuật ngữ “polyme nền etylen” như được sử dụng trong tài liệu này, chỉ polyme bao gồm phần trăm khối lượng chiếm chủ yếu là monome etylen đã trùng hợp (tính theo tổng khối lượng của các monome có thể trùng hợp được), và tùy ý là có thể chứa ít nhất một comonome đã được trùng hợp.

Thuật ngữ “interpolyme etylen/ α -olefin” như được sử dụng trong tài liệu này, chỉ interpolyme bao gồm phần trăm khối lượng chiếm chủ yếu là etylen monome đã trùng hợp (tính theo tổng khối lượng của các monome có thể trùng hợp được), và ít nhất một α -olefin đã được trùng hợp.

Thuật ngữ “polyme nền propylen” như được sử dụng trong tài liệu này, chỉ polyme bao gồm phần trăm khối lượng chiếm chủ yếu là monome propylen đã trùng hợp (tính theo tổng khối lượng của các monome có thể trùng hợp được), và tùy ý là có thể chứa ít nhất một comonome đã được trùng hợp.

Thuật ngữ “alkyl” như được sử dụng trong tài liệu này, chỉ gốc hydrocacbon không vòng mạch nhánh hoặc mạch thẳng, no hoặc không no. Các ví dụ không giới hạn về các gốc alkyl thích hợp bao gồm, ví dụ, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, 2-propenyl (hoặc alyl), vinyl, n-butyl, t-butyl, i-butyl (hoặc 2-metylpropyl), v.v.. Các alkyl này có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

Thuật ngữ “alkyl được thế” như được sử dụng trong tài liệu này, chỉ alkyl như vừa được mô tả ở trên trong đó một hoặc nhiều nguyên tử hydro liên kết với cacbon bất

kỳ của alkyl được thay thế bằng một nhóm khác như halogen, aryl, aryl được thế, xycloalkyl, xycloalkyl được thế, heteroxycloalkyl, heteroxycloalkyl được thế, halogen, haloalkyl, hydroxy, amino, phosphido, alkoxy, amino, thio, nitro, và tổ hợp của chúng. Các alkyl được thế thích hợp bao gồm, ví dụ, benzyl, triflorometyl và các alkyl tương tự.

Thuật ngữ “aryl” như được sử dụng trong tài liệu này, chỉ nhóm thế thơm mà nó có thể là vòng thơm đơn vòng hoặc vòng thơm đa vòng đã được ngưng tụ với nhau, được liên kết cộng hóa trị, hoặc được liên kết với một nhóm thông thường như nhóm metylen hoặc etylen. (Các) vòng thơm có thể bao gồm phenyl, naphtyl, antraxenyl, và biphenyl, không kể những nhóm khác. Các aryl này có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

Các phương pháp thử nghiệm

Mô đun uốn được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D790-00.

Lưu lượng dòng nóng chảy (MFR) được đo theo phương pháp thử nghiệm ASTM D 1238-01 ở 230°C với khối lượng 2,16 kg của các polyme nền propylen.

Sự hòa tan trong xylen (XS: Xylene Solubles) đo được bằng cách áp dụng phương pháp ^1H NMR như được mô tả trong patent Mỹ số 5,539,309.

Chỉ số đa phân tán (PDI: Polydispersity Index) được đo bằng lưu biến kế AR-G2 là một quang phổ kế động kiểm soát ứng suất do hãng TA Instruments sản xuất bằng cách áp dụng phương pháp theo Zeichner GR, Patel PD (1981) “A comprehensive Study of Polypropylene Melt Rheology” Proc. of the 2nd World Congress of Chemical Eng., Montreal, Canada. Lò ETC được sử dụng để kiểm soát nhiệt độ ở $180^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$. Nitơ được sử dụng để làm sạch bên trong lò nhằm giữ cho mẫu không bị thoái biến bởi oxy và hơi ẩm. Cặp phễu có đường kính 25mm và bộ kẹp mẫu dạng tấm được sử dụng. Các mẫu được đúc ép thành tấm có kích thước 50mm x 100mm x 2mm. Sau đó, các mẫu được cắt thành hình vuông có cạnh 19mm và được để vào chính giữa của tấm đáy. Hình học của phễu bên trên gồm (1) góc côn: 5:42:20 (độ:phút:giây); (2) đường kính: 25mm; (3) khe cắt: 149 micromét. Dạng hình học của tấm đáy là hình trụ cỡ 25mm. Phương pháp thử nghiệm:

* Phễu và bộ kẹp mẫu dạng tấm được gia nhiệt trong lò ETC ở 180°C trong 2 giờ. Sau đó, khe hở được làm bằng không dưới sự chụp khí nitơ.

- * Phễu được nâng lên 2,5mm và mẫu được đặt vào bên trên tấm đáy.
- * Bắt đầu định thời gian trong 2 phút.
- * Phễu bên trên ngay lập tức được hạ xuống sát ngay trên mẫu bằng cách quan sát lực pháp tuyến.
- * Sau hai phút, mẫu được ép xuống khe cắt 165 micromét bằng cách hạ thấp phễu bên trên.
- * Lực pháp tuyến được quan sát. Khi lực pháp tuyến giảm xuống $< 0,05$ Neuton, mẫu thừa được lấy ra khỏi mép của phễu và bộ kẹp mẫu dạng tấm bằng dao bay.
- * Phễu bên trên được hạ thấp một lần nữa xuống khe cắt có kích thước 149 micromét.
- * Thử nghiệm quét tần số dao động (Oscillatory Frequency Sweep) được thực hiện dưới các điều kiện:
 - i) Thử nghiệm trễ ở 180°C trong 5 phút.
 - ii) Các tần số: nằm trong khoảng từ 628,3r/s đến 0,1r/s.
 - iii) Tốc độ thu thập dữ liệu: 5 điểm theo hệ thập phân.
 - iv) Độ biến dạng: 10%
- * Khi thử nghiệm này hoàn tất, mô đun cắt đứt (G_c : crossover modulus) được dò tìm bằng chương trình phân tích dữ liệu Rheology Advantage Data Analysis của hãng TA Instruments.
- * $\text{PDI} = 100000 \div G_c$ (tính theo các đơn vị Pa).

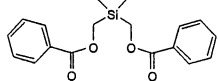
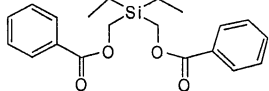
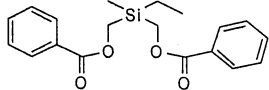
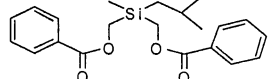
Ví dụ thực hiện sáng chế

Bằng cách ví dụ và không nhằm giới hạn, các ví dụ theo sáng chế được đưa ra dưới đây.

1. Các silyl este

Các silyl diol este được điều chế như được mô tả trong đơn sáng chế Mỹ số 61/117,820 nộp ngày 25/11/2008, (số hồ sơ 67098). Các ví dụ không giới hạn về các silyl diol este thích hợp được nêu trong bảng 2 dưới đây.

Bảng 2
Các silyl diol este (SDE)

Hợp chất	Cấu trúc
Bis(benzoyloxy)đimetylsilan (SDE 1)	
Bis(benzoyloxy)dietylsilan (SDE 2)	
Bis(benzoyloxy)etylmetylsilan (SDE 3)	
Bis(benzoyloxy)-isobutylmetylsilan (SDE 4)	

2. Điều chế tiền xúc tác

Trong bình cầu có phân lọc đáy dưới môi trường N_2 , 2,00g chất xúc tác SHACTM 310 (tiền chất BenMag được tạo ra từ tiền chất tiền xúc tác MagTi và chất cho điện tử bên trong etyl benzoat; được tạo ra theo ví dụ 2 trong Patent Mỹ số 6,825,146) hoặc 3,00g thành phần magie/titan hỗn hợp (tiền chất MagTi được điều chế theo ví dụ 1 trong Patent Mỹ số 6,825,146) được xử lý bằng (các) chất cho điện tử bên trong (hàm lượng của mỗi chất cho điện tử bên trong được đưa ra trong các bảng 3 và bảng 5) và 60ml dung dịch $TiCl_4$ trong clobenzen (mcb) ($TiCl_4$ /mcb: 50/50 thể tích/ thể tích) trong khi khuấy với tốc độ 250 vòng/phút ở $115^\circ C$ trong 60 phút. Dung dịch này được lọc và chất rắn còn lại được xử lý bằng 60ml dung dịch $TiCl_4$ trong khi khuấy với tốc độ 250 vòng/phút ở $115^\circ C$ trong 60 phút. Chất cho điện tử bên trong bổ sung được bổ sung ở thời điểm bắt đầu xử lý bằng $TiCl_4$, nếu cần. Quy trình này được lặp lại một lần. Sau đó, tiền xúc tác rắn được rửa bằng 70ml iso-octan ở nhiệt độ môi trường trong 3 lần và được làm khô bằng dòng N_2 trong 2 giờ.

Bảng 3

Các hỗn hợp tiền xúc tác có SDE/phtalat este được trộn với chất cho điện tử bên trong

Loại tiền xúc tác	Mô tả (mmol)	Tiền xúc tác #	Ti (%)	OEt (%)	DiBP (%)	SDE (%)	EB (%)
1	SDE 1 (2,52)/SHAC TM 310	2521-19-2	3,27	0,11		NM	0,20
		2549-8-3	2,44	NM		NM	NM
		1332-46-1	2,62	0,17		15,12	0,39
2	SDE 1 (1,26) + DiBP (1,26)/SHAC TM 310	2521-19-4	2,90	NM	NM	NM	NM
3	SDE 1 (0,88) + DiBP (1,64)/SHAC TM 310	1332-47-1	2,89	0,10	8,78	6,93	0,29
4	SDE 1 (0,50) + DiBP (2,02)/SHAC TM 310	1332-47-2	3,45	0,12	0,27		11,39
5	SDE 1(0,25) + DiBP (2,27)/SHAC TM 310	1332-47-3	3,56	0,11			9,11
6	SDE 1 (0,13) + DiBP (2,39)/SHAC TM 310	1332-47-4	3,17	0,12			8,14
7*	DiBP (2,52)/SHAC TM 310	2549-8-4	3,90	NM	NM		NM
		1332-45-4	3,80	0,11	20,59		1,27
		2521-19-3	3,49	0,11	17,62		1,00

* = So sánh

SDE 1 = silyl diol este (từ bảng 2)

NM = Không được đo

SHACTM 310 = MagTi có chất cho điện tử bên trong etyl benzoat (BenMag)

DiBP = diisobutyl phtalat

EB = etyl benzoat

OEt = etoxit

% = phần trăm khối tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp tiền xúc tác

3. Quy trình trùng hợp

Quá trình trùng hợp bằng các hỗn hợp tiền xúc tác nêu trong bảng 3 và bảng 5 được thực hiện trong propylen lỏng trong nồi hấp loại 1 galon (3,78lít). Sau khi điều hòa, các thiết bị phản ứng được nạp 1375g propylen và một lượng đã định của hydro và đưa đến 62°C. Chất cho điện tử bên ngoài (hoặc là DCPDMS hoặc NPTMS) được bổ sung vào dung dịch 0,27M triethylalumin trong isooctan huyền phù đặc chất xúc tác 5% khối lượng trong dầu khoáng (như được chỉ ra trong các bảng dữ liệu dưới đây) và được trộn sơ bộ ở nhiệt độ môi trường trong 20 phút trước khi được phun vào trong thiết bị phản ứng để khơi mào phản ứng trùng hợp. Các thành phần chất xúc tác đã trộn sơ bộ được phun vào trong thiết bị phản ứng cùng với isooctan sử dụng bơm phun chất xúc tác áp lực cao. Sau khi tỏa nhiệt, nhiệt độ được kiểm soát ở 67°C. Tổng thời gian trùng hợp là 1 giờ.

Bảng 4A đưa ra các dữ liệu tính năng của chất xúc tác có DCPDMS làm chất

cho điện tử bên ngoài. Fig.1 là đồ thị thể hiện khả năng đáp ứng hydro và lưu lượng dòng nóng chảy polyme của các hỗn hợp chất xúc tác trong bảng 4A. Bảng 4B đưa ra các dữ liệu tính năng của chất xúc tác có NPTMS làm chất cho điện tử bên ngoài. Các đặc tính của polyme được đưa ra trong bảng 4C.

Bảng 4A

Tính năng của chất xúc tác sử dụng DCPDMS

Loại tiền xúc tác	Ký hiệu	Tiền xúc tác #	EED	Tiền xúc tác (mg)	TEAl (mmol)	Al/EED	H ₂ (scc)	Hoạt tính (kg/g-giờ)	BD (g/cc)	MFR	XS (%)
1	B-7081	2521-19-2	DCPDMS	16,34	2,00	8	7480	24,1	0,39	9,39	3,18
	A-7233	1332-46-1	DCPDMS	16,07	2,00	8	5000	31,8	0,39	3,27	3,21
	B-7079	2521-19-2	DCPDMS	16,34	2,00	8	3740	27,9	0,41	1,13	3,52
	C-6865	2521-19-2	DCPDMS	16,34	1,00	4	1870	22,3	0,38	0,93	2,40
	G-6970	2549-8-3	DCPDMS	11,80	2,00	8	7400	29,0	0,41	5,60	3,18
	H-5939	2549-8-3	DCPDMS	11,80	2,00	8	5000	28,4	0,40	4,12	3,11
2	G-6859	2521-19-4	DCPDMS	17,40	2,00	8	7480	26,4	0,42	9,53	3,56
	F-6155	2521-19-4	DCPDMS	17,40	2,00	8	3740	28,2	0,42	1,14	1,17
	G-6810	2521-19-4	DCPDMS	17,40	1,00	4	1870	28,0	0,40	VL	2,21
3	A-7238	1332-47-1	DCPDMS	15,13	2,00	8	4500	38,9	0,39	4,19	3,18
	H-5987	1332-47-1	DCPDMS	15,13	2,00	8	1870	33,6	0,42	0,27	2,93
	C-7055	1332-47-1	DCPDMS	10,26	2,00	8	3000	33,3	0,40	3,60	3,22
4	B-7183	1332-47-2	DCPDMS	16,50	2,00	8	4500	34,8	0,39	6,63	3,53
	F-6292	1332-47-2	DCPDMS	11,19	2,00	8	3000	28,3	0,41	3,90	3,32
5	G-6998	1332-47-3	DCPDMS	11,23	2,00	8	3000	29,6	0,41	8,12	3,68
6	F-6254	1332-47-4	DCPDMS	16,85	2,00	8	4500	42,5	0,39	5,50	2,92
7*	A-7236	2549-8-4	DCPDMS	17,40	2,00	8	2000	28,9	0,40	2,58	3,78
	F-6247	1332-45-4	DCPDMS	17,09	2,00	8	1870	36,9	0,39	1,77	3,61
	E-5626	2521-19-3	DCPDMS	16,36	1,00	4	1870	24,9	0,38	2,99	3,29
	C-7013	1332-45-4	DCPDMS	11,39	2,00	8	1870	35,5	0,39	11,05	4,25
	H-5950	1332-45-4	DCPDMS	11,39	2,00	8	850	28,9	0,40	2,53	3,59
	H-5779	1332-45-4	DCPDMS	11,39	2,00	8	900	27,1	0,40	2,28	3,28
	H-5949	2549-8-4	DCPDMS	9,30	2,00	8	1300	33,0	0,41	3,26	3,19

* = So sánh

DCPDMS = đixyclopentylđimetoxysilan

TEAl = trietyl nhôm

EED= chất cho điện tử bên ngoài

XS = các chất tan trong xylen

BD = tỷ trọng khối

EB = etyl benzoat

MFR = lưu lượng dòng nóng chảy, g/10phút

VL = Rất Thấp

Bảng 4B

Tính năng của chất xúc tác sử dụng NPTMS

Loại tiền xúc tác	Ký hiệu	Tiền xúc tác #	EED	Tiền xúc tác (mg)	TEAl (mmol)	Al/EED	H ₂ (scc)	Hoạt tính (kg/g-giờ)	BD (g/cc)	MFR	XS (%)
1	A-7136	2521-19-2	NPTMS	16,34	2,00	8	5600	21,0	0,40	5,34	2,75
	A-7134	2521-19-2	NPTMS	16,34	2,00	8	2800	23,5	0,41	0,41	2,63
	D-7572	2521-19-2	NPTMS	16,34	1,00	4	1400	22,1	0,39	<0,22	1,88
2	C-6914	2521-19-4	NPTMS	17,40	2,00	8	2800	23,4	0,43	1,52	1,99
3	A-7287	1332-47-1	NPTMS	15,13	2,00	8	1400	28,8	0,42	0,73	1,53
4	A-7323	1332-47-2	NPTMS	15,60	2,00	8	350	7,9	0,42	0,29	1,95
5	B-7270	1332-47-3	NPTMS	16,56	2,00	8	500	7,6	0,42	1,21	3,09
7*	F-6106	2521-19-3	NPTMS	16,36	1,00	4	1400	19,7	0,39	4,85	3,69

* = So sánh

DCPDMS = dixyclopentylđimetoxyasilan

EED= chất cho điện tử bên ngoài

NPTMS = n-propyltrimetoxyasilan

XS = các chất tan trong xylen

BD = tỷ trọng khối đã sa lắng

EB = etyl benzoat

MFR = lưu lượng dòng nóng chảy, g/10phút

TEAl = trietyl nhôm

Các đặc tính polyme của polyme được tạo ra bằng các tiền xúc tác từ các bảng 4A, 4B được đưa ra trong bảng 4C. Fig.1 là hình vẽ minh họa khả năng đáp ứng H₂ cho các tiền xúc tác với các tỷ lệ khác nhau giữa silyl diol este và phtalat khi khoảng hàm lượng tương đương của tiền xúc tác được sử dụng (khoảng 13mg) có DCPDMS làm chất cho điện tử bên ngoài.

Bảng 4C

Các đặc tính của polyme

Loại tiền xúc tác	Ký hiệu	Tiền xúc tác #	EED	MFR	XS (%)	PDI	Mô đun (kpsi; 72 giờ)
1	A-7233	1332-46-1	DCPDMS	3,27	3,21		248,4 (1711×10 ³ KPa)
	G-6970	2549-8-3	DCPDMS	5,60	3,18	7,03	
3	C-7055	1332-47-1	DCPDMS	3,60	3,22	6,46	262,1 (1805×10 ³ KPa)
4	G-6998	1332-47-3	DCPDMS	8,12	3,68	6,00	249,9 (1721×10 ³ KPa)
5	G-6998	1332-47-3	DCPDMS	8,12	3,68	6,00	249,9 (1721×10 ³ KPa)
7*	H-5950	1332-45-4	DCPDMS	2,53	3,59	4,96	231,4 (1594×10 ³ KPa)
	H-5979	1332-45-4	DCPDMS	2,28	3,28	5,06	232,2 (1599×10 ³ KPa)

* = So sánh

DCPDMS = dixyclopentylđimetoxyasilan

EED= chất cho điện tử bên ngoài

NPTMS = n-propyltrimetoxyasilan

TEAl = trietyl nhôm

BD = tỷ trọng khối đã sa lắng

EB = etyl benzoat

MFR = lưu lượng dòng nóng chảy, g/10phút

PP = olefin nền propylen được sản xuất (kg)/hỗn hợp chất xúc tác (g)/giờ

XS = các chất tan trong xylen

Các dữ liệu trong các bảng 3 đến bảng 4C chứng tỏ rằng chất cho điện tử hỗn hợp bao gồm silyl diol este và este của axit béo cải thiện khả năng đáp ứng hydro trong

khi duy trì hoặc cải thiện hoạt tính xúc tác cao. Các polyme nền propylen được tạo ra bằng chúng biểu hiện hàm lượng tan trong xylen thấp hơn, mô đun cao hơn, và sự phân bố trọng lượng phân tử rộng hơn so với các polyme nền propylen được tạo ra bằng các hỗn hợp chất xúc tác gồm SHACTM 310 làm tiền chất tiền xúc tác và chất cho điện tử bên trong diisobutyl phtalat.

Bảng 5

Các hỗn hợp tiền xúc tác có hỗn hợp các chất cho điện tử bên trong SDE/este của axit monocarboxylic

ID #	Tiền chất	Bổ sung chất cho ở quá trình halogen hoá thứ nhất (TiCl ₄) (mmol)	Bổ sung chất cho ở quá trình halogen hoá thứ hai (TiCl ₄) (mmol)	Bổ sung chất cho ở quá trình halogen hoá thứ ba (TiCl ₄) (mmol)	Ti (%)	OEt (%)	DiBP (%)	SDE 1 (%)	EB (%)
2549-8-1	MagTi	SDE 1: 2,42			2,33	NM		NM	NM
1264-55-3	MagTi	SDE 1: 2,11			NM	NM		NM	NM
1332-65-1	SHAC TM 310	SDE 1: 2,42			2,43	0,16		14,76	0,03
1264-68-1	SHAC TM 310	SDE 1: 2,54			2,43	0,31		13,59	2,64
1332-65-2	MagTi	SDE 1: 2,42/EB: 2,50			2,07	0,35		21,37	0,13
1264-68-2	MagTi	SDE 1: 2,53/EB: 2,50			2,14	0,35		16,68	1,87
1264-68-3	MagTi	SDE 1: 2,53/EB: 1,67			2,11	0,38		16,53	1,33
1264-69-1	MagTi	SDE 1: 1,26/EB: 1,25			2,62	0,34		12,27	3,28
1264-69-2	MagTi	SDE 1: 1,89/EB: 1,67			2,29	0,30		16,67	1,98
1264-69-3	MagTi	SDE 1: 1,89/EB: 0,70			2,36	0,19		14,40	1,71
1332-66-1	MagTi	SDE 1: 2,42/EB: 2,78	EB: 2,78		2,35	0,26		16,15	12,32
1332-65-3	MagTi	SDE 1: 2,42/EB: 2,78	EB: 2,78	EB: 2,78	2,40	0,35		18,54	0,03
1332-66-2	MagTi	EB: 2,78	SDE 1: 2,42		3,47	0,40		13,86	1,15
1264-54-2	MagTi	SDE 1: 2,11/BC: 3,02			1,82	0,19		16,98	1,53
1264-55-1	MagTi	SDE 1: 2,11/			NM	NM	NM	NM	NM

		BA: 1,15							
1264-54-1	MagTi	SDE 1: 2,11/EA: 2,56			2,10	0,24		15,72	0,52
1264-54-3	MagTi	SDE 1: 2,11/ EBB: 2,51			2,23	0,30		8,45	0,31
1264-54-4	MagTi	SDE 1: 2,11/ PB: 2,50			1,48	0,18		15,59	0,41
*1264-68-4	MagTi	DiBP: 2,42			2,75	0,34	15,66		
*1264-69-4	MagTi	DiBP: 2,42			3,09	0,25	12,13		

* = So sánh

BA = benzoic anhydrit

BC = benzoyl clorua

DiBP = diisobutyl phtalat

EB = etyl benzoat

EBB = etyl p-brombenzoat

NM = Không được đo

OEt = etoxit

PB = propyl benzoat

SDE 1 = silyl diol este (từ bảng 2)

SHACTM 310 = (BenCat) - tiền chất MagTi có chất cho điện tử bên trong etyl benzoat

% = phần trăm khối lượng tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp tiền xúc tác

Các bảng 6A, bảng 6B, bảng 6C và bảng 6D đưa ra dữ liệu tính năng của chất xúc tác và các đặc tính của polyme được tạo ra bằng các hỗn hợp chất xúc tác kết hợp các hỗn hợp tiền xúc tác nêu trong bảng 5.

Bảng 6A

ID # (Bảng 5)	EED	BD (g/cc)	MFR (g/10 phút)	XS (%)	Hoạt tính (kg/g- giờ)	Pro- chất xúc tác (mg)	TEAl (mmol)	EED (mmol)	Al/ EED	H ₂ (scc)	PDI
2549-8-1	DCPDMS	0,31	1,9	5,0	11,8	17,4	2,00	0,25	8,00	2000	5,38
1264-55-3	NPTMS		2,9	2,1	5,7	16,7	1,71	0,25	6,84	3000	5,78
1264-55-3	DCPDMS		2,4	2,0	5,3	16,7	1,71	0,25	6,84	4000	5,72
1332-65-1	DCPDMS	0,43	1,2	4,3	17,1	16,7	2,00	0,25	8,00	1870	
1332-65-1	DCPDMS	0,44	0,9	3,8	15,1	16,7	1,71	0,25	6,84	1870	
1332-65-1	DCPDMS	0,34	2,3	3,3	18,5	16,7	1,71	0,25	6,84	4000	6,61
1332-65-1	DCPDMS	0,37	8,6	4,6	19,2	17,4	2,00	0,25	8,00	5000	6,79
1332-65-1	NPTMS	0,42	0,7	3,6	10,5	16,7	1,71	0,25	6,84	1200	
1332-65-1	NPTMS	0,22	2,3	2,5	11,9	16,7	1,71	0,25	6,84	3000	6,39
1264-68-1	DCPDMS	0,30	2,7	3,2	19,1	17,4	2,00	0,25	4,00	3000	6,24
1264-68-1	DCPDMS	0,31	8,5	3,1	21,7	17,4	2,00	0,25	4,00	6000	6,18
*1264-68-4	DCPDMS	0,35	4,6	2,6	33,5	17,4	2,00	0,25	4,00	3000	
*1264-68-4	DCPDMS	0,41	3,5	2,2	23,8	11,6	2,00	0,25	4,00	2000	4,60
*1264-68-4	DCPDMS	0,40	10,0	2,2	22,9	11,6	2,00	0,25	4,00	4000	4,87
*1264-68-4	DCPDMS	0,36	12,6	2,3	36,1	17,4	2,00	0,25	4,00	6000	
*1264-69-4	NPTMS	0,40	5,0	2,1	13,6	11,6	2,00	0,25	4,00	800	3,82
*1264-69-4	DCPDMS	0,40	2,4	2,1	19,5	11,6	2,00	0,25	4,00	1250	4,42

* = So sánh

BD = tỷ trọng khối đã sa lắng

DCPDMS = dicyclopentylđimetoxyasilan

EED = chất cho điện tử bên ngoài

NPTMS = n-propyltrimetoxyasilan

Bảng 6B

ID # (Bảng 5)	EED	BD (g/cc)	MF (g/10 phút)	XS (%)	Hoạt tính (kg/g- giờ)	Tiền xúc tác (mg)	TEAl (mmol)	EED (mmol)	Al/ EED	H ₂ (scc)	PDI
1332-65-2	DCPDMS	0,30	0,6	2,6	12,8	16,7	1,71	0,25	6,84	1870	
1332-65-2	DCPDMS	0,30	1,7	2,4	13,4	16,7	1,71	0,25	6,84	4000	6,21
1332-65-2	DCPDMS	0,34	3,4	2,9	9,5	17,4	2,00	0,25	8,00	5000	6,85
1332-65-2	NPTMS	0,31	0,4	2,5	12,3	16,7	1,71	0,25	6,84	1200	
1332-65-2	NPTMS	0,39	1,7	1,4	10,0	16,7	1,71	0,25	6,84	3000	6,16
1224-68-2	DCPDMS	0,27	1,6	2,0	13,2	17,4	2,00	0,25	4,00	3000	6,31
1264-68-2	DCPDMS	0,25	7,2	1,9	14,6	17,4	2,00	0,25	4,00	6000	6,29

BD = tỷ trọng khối đã sa lắng

DCPDMS = đixyclopentylđimetoxyasilan

EED = chất cho điện tử bên ngoài

NPTMS = n-propyltrimetoxyasilan

Chất cho điện tử hỗn hợp bao gồm silyl diol este và este của axit benzoic (xem bảng 6B) cải thiện hoạt tính xúc tác và tính chọn lọc lập thể (XS thấp) so với các chất xúc tác có duy nhất diol este và không có este của axit benzoic trong chất cho điện tử bên trong (bảng 6A). Các chất xúc tác có chất cho điện tử hỗn hợp gồm silyl este/este của axit benzoic cũng tạo ra olefin nền propylen có MWD rộng (giá trị PDI cao). So sánh giữa bảng 6A (chất cho điện tử bên trong chỉ gồm silyl este, không có este của axit benzoic) với dữ liệu trong bảng 6B (chất cho điện tử bên trong hỗn hợp bao gồm silyl diol este và este của axit benzoic).

Bảng 6C

ID # (Bảng 5)	EED	BD (g/cc)	MF (g/10 phút)	XS (%)	Hoạt tính (kg/g- giờ)	Tiền xúc tác (mg)	TEAl (mmol)	EED (mmol)	Al/ EED	H ₂ (scc)	PDI
1264-68-3	DCPDMS	0,25	1,8	2,2	14,3	17,4	2,00	0,25	4,00	3000	6,35
1264-68-3	DCPDMS	0,28	7,4	2,3	13,8	17,4	2,00	0,25	4,00	6000	6,38
1264-69-1	DCPDMS	0,29	2,0	2,4	22,7	17,4	2,00	0,25	4,00	3000	6,07
1264-69-1	DCPDMS	0,33	10,0	2,8	25,2	17,4	2,00	0,25	4,00	6000	5,98
1264-69-2	DCPDMS	0,25	1,6	1,5	15,3	17,4	2,00	0,25	4,00	3000	6,17
1264-69-2	DCPDMS	0,30	7,4	1,8	16,2	17,4	2,00	0,25	4,00	6000	5,96
1264-69-3	DCPDMS	0,23	2,0	1,9	13,0	17,4	2,00	0,25	4,00	3000	6,57
1264-69-3	DCPDMS	0,23	11,6	1,7	14,0	17,4	2,00	0,25	4,00	6000	6,38
1332-66-1	DCPDMS		9,0	4,1	6,1	17,4	2,00	0,25	8,00	5000	6,89
1332-65-3	DCPDMS		4,8	4,1	7,1	17,4	2,00	0,25	8,00	5000	7,13
1332-66-2	DCPDMS	0,39	5,8	4,4	20,1	17,4	2,00	0,25	8,00	5000	6,41

BD = tỷ trọng khối đã sa lắng

DCPDMS = đixyclopentylđimetoxyasilan

EED = chất cho điện tử bên ngoài

NPTMS = n-propyltrimetoxyasilan

Hoạt tính xúc tác và/hoặc tính chọn lọc lập thể của chất xúc tác có thể được cải thiện hơn bằng cách điều chỉnh tổng hàm lượng các chất cho điện tử bên trong và/hoặc điều chỉnh tỷ lệ giữa este của axit benzoic và silyl diol este. Điều này có thể được thực hiện bằng cách bổ sung (các) chất cho điện tử bên trong ở các bước khác nhau. Việc bổ sung etyl benzoat trong nhiều bước halogen hoá hỗn hợp làm cho MWD rộng hơn (bảng 6C).

Bảng 6D

ID # (Bảng 5)	EED	BD (g/cc)	MF (g/10 phút)	XS (%)	Hoạt tính (kg/g -giờ)	Tiền xúc tác (mg)	TEAl (mmol)	EED (mmol)	Al/ EED	H ₂ (scc)	PDI
1264-54-2	NPTMS	0,39	2,3	1,7	12,3	16,7	1,71	0,25	6,84	3000	5,74
1264-54-2	DCPDMS	0,40	1,7	2,8	13,9	16,7	1,71	0,25	6,84	3000	5,72
1264-55-1	DCPDMS		4,5	1,8	13,6	17,4	2,00	0,25	4,00	5000	6,20
1264-54-1	NPTMS	0,38	2,5	2,9	7,0	16,7	1,71	0,25	6,84	3000	5,73
1264-54-3	NPTMS		3,3	1,2	6,8	16,7	1,71	0,25	6,84	3000	5,78
1264-54-3	DCPDMS	0,36	3,0	2,7	8,6	16,7	1,71	0,25	6,84	3000	6,07
1264-54-4	NPTMS		2,6	2,0	5,3	16,7	1,71	0,25	6,84	3000	5,95
1264-54-4	DCPDMS	0,38	2,1	2,8	7,2	16,7	1,71	0,25	6,84	3000	6,11

BD = tỷ trọng khối đã sa lắng

DCPDMS = đixyclopentylđimetoxyasilan

EED = chất cho điện tử bên ngoài

NPTMS = n-propyltrimetoxyasilan

Các benzoat este khác (các hợp chất axyl clorua và anhydrit) cũng cải thiện tính năng của chất xúc tác và các đặc tính của polyme khi được bao gồm làm một thành phần của chất cho điện tử hỗn hợp, cùng với silyl diol este (bảng 6D).

Các dữ liệu từ bảng 5 đến bảng 6D cho thấy rằng các hỗn hợp chất xúc tác có chất cho điện tử hỗn hợp bao gồm silyl diol este và este của axit benzoic cải thiện khả năng đáp ứng hydro đồng thời vẫn duy trì hoặc cải thiện hoạt tính xúc tác cao và/hoặc tính chọn lọc lập thể của chất xúc tác. Polyme nền propylen được tạo ra từ đó thể hiện độ tan trong xylen thấp và sự phân bố trọng lượng phân tử rộng.

Bảng 7 đưa ra dữ liệu về tiền xúc tác và bảng 8 đưa ra dữ liệu về tính năng của chất xúc tác và các đặc tính của polyme thu được đối với tiền xúc tác các hỗn hợp chất xúc tác kết hợp các hỗn hợp tiền xúc tác trong bảng 7.

Bảng 7

Các hỗn hợp tiền xúc tác có chất cho điện tử bên trong SDE/dieter hỗn hợp

Tiền xúc tác #	Tiền chất	Bổ sung chất cho ở bước tiếp xúc TiCl_4 thứ nhất (mmol)	Ti (%)	OEt (%)	SDE (%)	dieter (%)	EB (%)
1910-4-1	MagTi	SDE 1:1,89/DE1: 0,63	2,07	0,22	7,72	2,76	0,58
1910-4-2	MagTi	SDE 1:1,26/DE1: 1,26	2,01	0,24	6,51	6,34	0,17
1910-5-2	MagTi	SDE 1:0,63/DE1: 1,89	3,56	0,30	3,47	12,42	0,12
*1910-5-4	MagTi	DE1: 2,52	4,02	0,34	0	16,67	0
4949-64-1	MagTi	SDE 1:1,89/DE2: 0,63	2,99	0,17	9,13	1,58	0,43
4949-64-2	MagTi	SDE 1:1,26/DE2: 1,26	2,66	0,18	7,47	3,99	0,17
4949-64-3	MagTi	SDE 1:0,63/DE2: 1,89	2,91	0,29	3,55	6,82	0,10
4949-64-4	MagTi	SDE 1:0,25/DE2: 2,27	3,56	NM	NM	NM	NM
*1332-21-1	MagTi	DE2: 2,52	3,69	0,33	0	16,63	0

* = So sánh

DE2 = 3,3-bis(metoxymetyl)-2,5-dimethylhexan

NM = Không được đo

DE1 = 1,3-dicyclohexyl-2,2-bis(metoxymetyl)propan

OEt = etoxit

SDE 1 = silyl diol este (từ Bảng 2)

Bảng 8

Tiền xúc tác #	EED	Tiền xúc tác (mg)	TEAl (mmol)	Al/EED	H ₂ (scc)	Hoạt tính (kg/g-giờ)	BD	MF (g/10 phút)	XS (%)	PDI
1910-4-1	NPTMS	15,7	2	8	6000	13,8	0,29	5,3	1,54	5,79
	DCPDMS	15,7	2	8	10000	14,7	0,25	12,7	2,61	5,67
1910-4-2	NPTMS	15,4	2	8	6000	25,2	0,30	5,1	1,18	5,83
	DCPDMS	15,4	2	8	10000	32,6	0,32	14,0	3,09	5,72
1910-5-2	NPTMS	15,8	2	8	6000	32,7	0,31	13,7	2,27	5,88
	DCPDMS	15,8	2	8	10000	32,2	0,32	36,7	3,78	5,33
*1910-5-4	NPTMS	16,4	2	8	1000	24,9	0,27	11,6	4,27	4,50
	DCPDMS	16,4	2	8	1500	30,4	0,30	16,0	5,82	4,48
4949-64-1	NPTMS	7,9	2	8	6000	17,9	0,30	7,1	1,62	5,44
	DCPDMS	7,9	2	8	10000	12,4	0,30	9,2	2,14	5,71
	Không	7,9	2		6000	23,9	0,32	11,0	4,86	5,73
4949-64-2	NPTMS	7,9	2	8	6000	36,8	0,32	7,2	1,34	5,03
	DCPDMS	7,9	2	8	10000	28,2	0,30	13,1	2,17	5,14
	Không	7,9	2		6000	57,0	0,35	14,2	4,17	4,92
4949-64-3	NPTMS	8,1	2	8	6000	26,2	0,25	17,6	0,97	

	DCPDMS	5,7	2	8	10000	14,1	0,26	46,2	2,48	
	Không	5,7	2		6000	60,9	0,26	37,8	4,12	
4949-64-4	NPTMS	16,7	2	8	1000	26,9	0,29	2,6	2,26	4,41
	DCPDMS	16,7	2	8	1500	27,4	0,27	3,3	3,83	4,58
*1332-21-1	NPTMS	11,6	2	8	600	39,4	0,32	4,8	2,42	3,63
	DCPDMS	11,6	2	8	600	42,6	0,34	2,9	2,91	3,63
	Không	11,6	2	8	600	46,9	0,34	6,6	4,40	3,60

* = So sánh

DCPDMS = dixyclopentyldimetoxysilan

NPTMS = m-propyltrimetoxysilan

BD = tỷ trọng khối

EED = chất cho điện tử bên ngoài

Không = không sử dụng chất cho điện tử bên ngoài

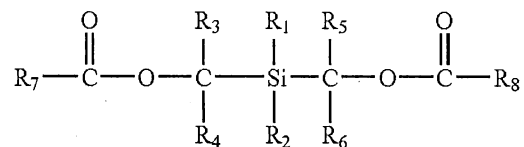
Các dữ liệu trong các bảng 7 và cho thấy rằng các hỗn hợp chất xúc tác có chất cho điện tử hỗn hợp bao gồm silyl diol este và diete cải thiện khả năng đáp ứng hydro đồng thời vẫn duy trì hoặc cải thiện hoạt tính xúc tác cao, đặc biệt là khi so sánh với các polyme được tạo ra bằng các chất xúc tác chỉ chứa chất cho điện tử bên trong silyl diol este. Các polyme nền propylen được tạo ra biểu hiện độ tan trong xylen thấp và sự phân bố trọng lượng phân tử rộng.

Sáng chế không bị giới hạn ở các phương án và các ví dụ minh họa được mô tả ở trên, các dạng cải biến của các phương án này bao gồm các phần của các phương án và các tổ hợp của các thành phần của các phương án đều nằm trong phạm vi của yêu cầu bảo hộ dưới đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hỗn hợp chất xúc tác cho quá trình trùng hợp olefin bao gồm:

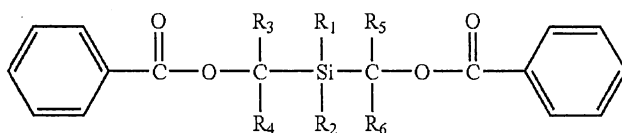
hỗn hợp tiền xúc tác bao gồm chất cho điện tử bên trong hỗn hợp chứa silyl este và thành phần cho điện tử, trong đó silyl este này có cấu trúc:



trong đó, $\text{R}_1\text{-R}_6$ là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm chỉ bao gồm hydro, nhóm hydrocarbyl được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và nhóm hydrocarbyl chưa được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và trong đó mỗi nhóm R_7 và R_8 được chọn từ nhóm chứa vòng benzen; và chất đồng xúc tác.

2. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó hỗn hợp tiền xúc tác này bao gồm tổ hợp của nhóm magie, nhóm titan, và chất cho điện tử bên trong hỗn hợp chứa silyl este và thành phần cho điện tử.

3. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó hỗn hợp tiền chất xúc tác này bao gồm silyl diol este có cấu trúc:



trong đó, $\text{R}_3\text{-R}_6$ là hydro, R_1 và R_2 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm chỉ bao gồm hydro, và nhóm $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl.

4. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó hỗn hợp tiền xúc tác này bao gồm thành phần cho điện tử được chọn từ nhóm chỉ bao gồm este của axit benzoic và este của axit phthalic.

5. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó chất cho điện tử bên trong hỗn hợp bao gồm silyl diol este và ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm chỉ bao gồm este của

axit phthalic, este của axit benzoic và diete.

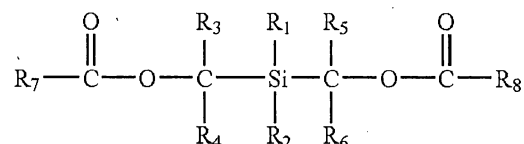
6. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó hỗn hợp chất xúc tác này bao gồm thành phần được chọn từ nhóm chỉ bao gồm chất cho điện tử bên ngoài, tác nhân giới hạn hoạt tính, và tổ hợp của chúng.

7. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 6, trong đó hỗn hợp chất xúc tác này bao gồm chất cho điện tử bên ngoài được chọn từ nhóm chỉ bao gồm đixyclopentyldimetoxysilan, metylxyclohexyldimetoxysilan, n-propyltrimetoxysilan, và tổ hợp của chúng.

8. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 6, trong đó hỗn hợp chất xúc tác này bao gồm tác nhân giới hạn hoạt tính được chọn từ nhóm chỉ bao gồm este của axit carboxylic, diete, poly(alken glycol), diol este, và tổ hợp của chúng.

9. Hỗn hợp chất xúc tác cho quá trình trùng hợp olefin bao gồm:

(A) hỗn hợp tiền xúc tác bao gồm chất cho điện tử bên trong hỗn hợp chứa silyl este và thành phần cho điện tử, trong đó silyl este này có cấu trúc:



trong đó, R_1 - R_6 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm chỉ bao gồm hydro, nhóm hydrocarbyl được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và nhóm hydrocarbyl chưa được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và trong đó mỗi R_7 và R_8 được chọn từ nhóm chứa vòng benzen; và

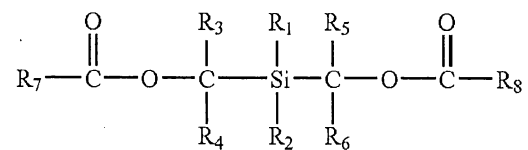
diete được chọn từ nhóm chỉ bao gồm 1,3-đixyclohexyl-2,2-bis(metoxymetyl)propan, 3,3-bis(metoxymetyl)-2,5-đimetylhexan, và tổ hợp của chúng; và

(B) chất đồng xúc tác.

10. Hỗn hợp chất xúc tác cho quá trình trùng hợp olefin bao gồm:

(A) hỗn hợp tiền xúc tác bao gồm chất cho điện tử bên trong hỗn hợp chứa silyl

este và thành phần cho điện tử, trong đó silyl este này có cấu trúc:



trong đó, R₁-R₆ là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm này được chọn từ nhóm chỉ bao gồm hydro, nhóm hydrocarbyl được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và nhóm hydrocarbyl chưa được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và trong đó mỗi R₇ và R₈ được chọn từ nhóm chứa vòng benzen;

etyl benzoat có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 15,0% khối lượng; và

(B) chất đồng xúc tác.

MF (g/10phút)

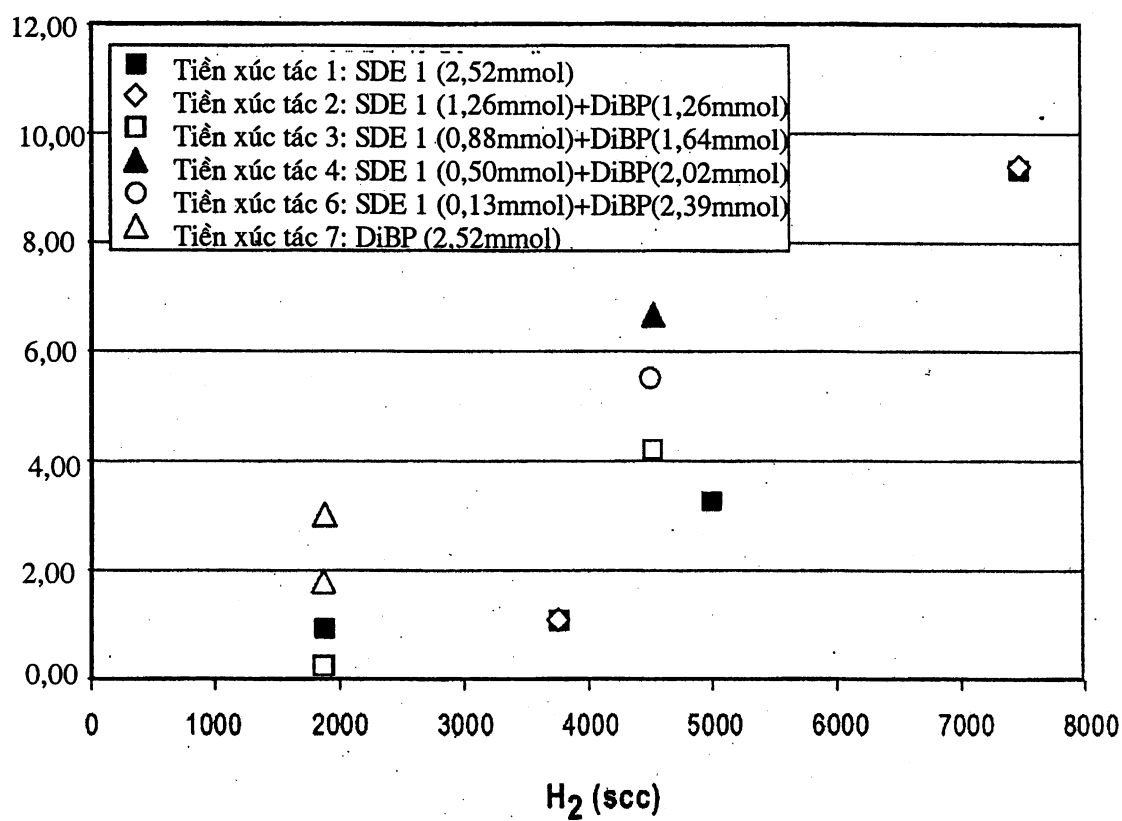


Fig.1