



(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) 
1-0020970

(51)⁷ **C08F 4/50**

(13) **B**

(21)	1-2011-01352	(22)	23.11.2009		
(86)	PCT/US2009/065471	23.11.2009	(87)	WO2010/065361	10.06.2010
(30)	61/117,820	25.11.2008	US		
(45)	27.05.2019	374	(43)	25.09.2011	282
(73)	W. R. GRACE & CO.-CONN. (US) 7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044 U.S.A.				
(72)	CHEN Linfeng (US), LEUNG Tak W. (US), TAO Tao (CN)				
(74)	Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)				

(54) **CHẾ PHẨM TIỀN XÚC TÁC CHỨA CHẤT CHO ĐIỆN TỬ BÊN TRONG SILYL ESTE CHO QUY TRÌNH SẢN XUẤT POLYME TRÊN CƠ SỞ OLEFIN**

(57) Sáng chế đề cập đến các silyl este và các silyl diol este thích hợp làm các chất cho điện tử bên trong trong các tiền xúc tác để tạo ra polyme. Sáng chế đề cập đến các chế phẩm tiền xúc tác được tạo ra từ tiền chất của tiền xúc tác và chất cho điện tử bên trong là silyl este hoặc silyl diol este. Các chế phẩm tiền xúc tác này có thể được sử dụng cùng với chất đồng xúc tác và tùy ý là chất cho điện tử bên ngoài và/hoặc chất ức chế hoạt tính để tạo ra hệ xúc tác Ziegler-Natta. Các chế phẩm chất xúc tác này biểu hiện hoạt tính xúc tác cao và tạo ra các polyme trên cơ sở olefin có sự phân bố trọng lượng phân tử rộng, hệ số uốn tốt, và độ đẳng tính cao. Ngoài ra, sáng chế cũng đề cập đến quy trình sản xuất polyme trên cơ sở olefin bằng cách sử dụng chế phẩm tiền xúc tác này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập tới các silyl este và việc kết hợp chúng trong các chế phẩm chất xúc tác và quy trình sản xuất các polyme trên cơ sở olefin bằng cách sử dụng chế phẩm chất xúc tác này.

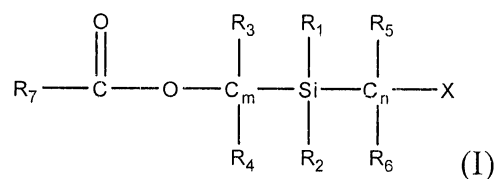
Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhu cầu toàn cầu đối với các polyme trên cơ sở olefin liên tục tăng lên do các ứng dụng về các polyme này trở nên đa dạng và phức tạp hơn. Các chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta để sản xuất các polyme trên cơ sở olefin đã được biết đến. Các chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta thường bao gồm một tiền xúc tác chứa halogenua kim loại chuyển tiếp (tức là, titan, crom, vanadi), một chất đồng xúc tác như hợp chất nhôm hữu cơ, và tùy ý một chất cho điện tử bên ngoài. Các polyme trên cơ sở olefin được xúc tác bởi Ziegler-Natta thường có khoảng biến thiên về sự phân bố trọng lượng phân tử hẹp. 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. Mong muốn sẽ có hệ xúc tác Ziegler-Natta để sản xuất các polyme trên cơ sở olefin có sự phân bố trọng lượng phân tử rộng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất các hợp chất silyl este và việc sử dụng chúng trong các chế phẩm chất xúc tác. Các chế phẩm chất xúc tác chứa silyl este theo sáng chế có hoạt tính cao và tạo ra các polyme trên cơ sở olefin có sự phân bố trọng lượng phân tử rộng và hệ số uốn tăng lên trong khi vẫn duy trì độ đẳng tính cao.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất silyl este. Silyl este này có cấu trúc (I):

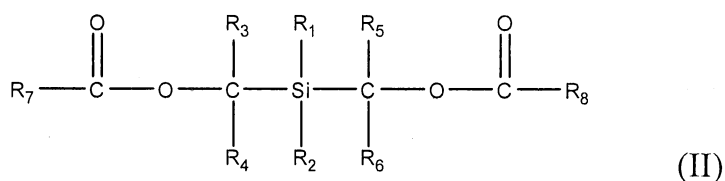


trong đó m và n là các số nguyên dương từ 1 tới 5. Mỗi ký hiệu m và n dùng để chỉ một hydrocacbyl có cùng số nguyên tử cacbon. Từ R₁ tới R₇ là giống nhau hoặc

khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ hydro, nhóm hydrocacblyl đã được thế có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocacblyl chưa được thế có từ 1 tới 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, R_7 là nhóm chứa vòng benzen. Nhóm chứa vòng benzen này tùy ý có thể được thế bằng một hoặc nhiều nhóm sau đây: nhóm C_{1-20} alkyl, nhóm C_{1-20} alkoxy, nhóm C_{1-20} alkoxycacbonyl, nguyên tử halogen, và tổ hợp bất kỳ của chúng.

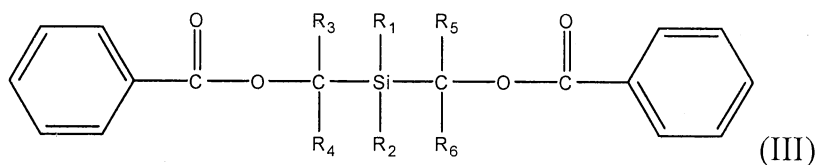
Theo một phương án, sáng chế đề xuất silyl diol este. Silyl diol este này có cấu trúc dưới đây (II):



trong đó từ R_1 tới R_8 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm hydrocacblyl đã được thế có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocacblyl chưa được thế có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, một trong hai hoặc cả hai R_7 và R_8 là nhóm chứa benzen.

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

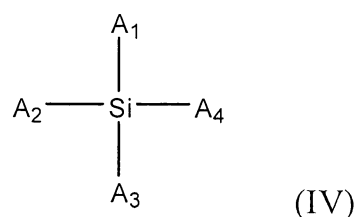


trong đó từ R_3 tới R_6 là hydro, R_1 và R_2 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ hydro, và nhóm C_{1-6} alkyl. Theo một phương án tiếp theo, mỗi nhóm R_1 và R_2 được chọn từ hydro, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, silyl diol este này có cấu trúc (III) trong đó mỗi nhóm từ R_1 tới R_6 được chọn từ hydro, và nhóm C_{1-6} alkyl. Theo một phương án tiếp theo, mỗi nhóm từ R_1 và R_2 được chọn từ hydro, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl,

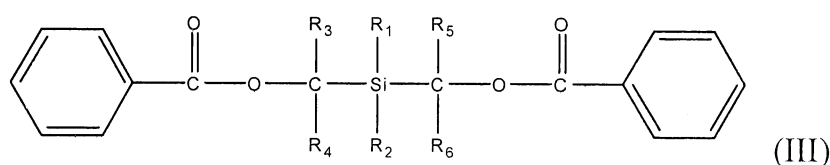
t-butyl, và tổ hợp của chúng, và từ R₃ tới R₆ là metyl. Theo một phương án khác, mỗi nhóm từ R₁ và R₂ được chọn từ hydro, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, và tổ hợp của chúng, R₃ và R₅ là metyl, và R₄ và R₆ là hydro.

Sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất silyl diol este. Theo một phương án, phương pháp sản xuất silyl diol este bao gồm bước cho muối carboxylat phản ứng với dialkyl silan có cấu trúc (IV) ở dưới:



trong đó A₁ và A₂ là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm là nhóm halohydrocacbyl có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon. R₃ và R₄ là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ hydro và nhóm hydrocacbyl có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon.

Phương pháp này còn bao gồm bước tạo ra silyl diol este. Theo một phương án, phương pháp này bao gồm bước tạo ra silyl diol este có cấu trúc (III) ở dưới.



Các nhóm thế từ R₁ tới R₆ có thể là nhóm thế bất kỳ như đã mô tả cho cấu trúc (III) ở trên.

Theo một phương án, quy trình sản xuất chế phẩm tiền xúc tác được đề xuất. Quy trình này bao gồm bước cho silyl este, tiền chất của tiền xúc tác, và tác nhân halogen hóa phản ứng. Phản ứng này xảy ra trong một hỗn hợp phản ứng. Quy trình này còn bao gồm bước tạo ra chế phẩm tiền xúc tác. Chế phẩm tiền xúc tác chứa tổ hợp của gốc magie, gốc titan, và chất cho điện tử bên trong. Chất cho điện tử bên trong có chứa silyl este.

Theo một phương án, một quy trình khác để sản xuất chế phẩm tiền xúc tác được đề xuất. Quy trình này bao gồm bước cho 2,2-dimetyl-1,3-propylen glycol dibenzoat, tiền chất magie chứa benzoat, và tác nhân halogen hóa phản ứng. Phản ứng

này xảy ra trong một hỗn hợp phản ứng. Quy trình này bao gồm bước tạo ra chế phẩm tiền xúc tác chứa tổ hợp của gốc magie, gốc titan và chất cho điện tử bên trong. Chất cho điện tử bên trong có chứa etyl benzoat và 2,2-dimetyl-1,3-propylen glycol đibenzoat.

Theo một phương án, chế phẩm tiền xúc tác được đề xuất. Chế phẩm tiền xúc tác chứa tổ hợp của gốc magie, gốc titan, và chất cho điện tử bên trong. Chất cho điện tử bên trong có chứa silyl este. Silyl este này có thể có cấu trúc (I), (II), hoặc (III).

Theo một phương án, chế phẩm chất xúc tác được đề xuất. Chế phẩm chất xúc tác chứa một silyl este. Chế phẩm chất xúc tác cũng chứa một chất đồng xúc tác. Chế phẩm chất xúc tác tùy ý có thể chứa một chất cho điện tử bên ngoài và/hoặc chất ức chế hoạt tính.

Theo một phương án, quy trình sản xuất polyme trên cơ sở olefin được đề xuất. Quy trình này bao gồm bước cho tiếp xúc, dưới các điều kiện polyme hóa, ít nhất một olefin với chế phẩm chất xúc tác. Chế phẩm chất xúc tác có chứa silyl este. Quy trình này cũng bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở olefin.

Một ưu điểm của sáng chế là đề xuất chế phẩm tiền xúc tác được cải tiến.

Một ưu điểm của sáng chế là đề xuất chế phẩm chất xúc tác được cải tiến.

Một ưu điểm của sáng chế là đề xuất silyl este thích hợp để sử dụng làm chất cho điện tử bên trong.

Một ưu điểm của sáng chế là đề xuất silyl diol este, thích hợp để sử dụng làm chất cho điện tử bên trong.

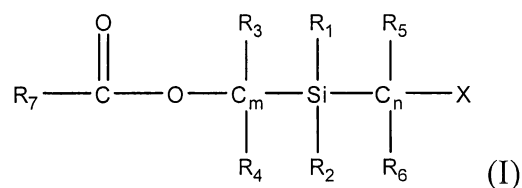
Một ưu điểm của sáng chế là đề xuất chế phẩm tiền xúc tác có chứa silyl este và/hoặc silyl diol este tạo ra các polyme trên cơ sở olefin có các đặc tính được cải thiện.

Một ưu điểm của sáng chế là đề xuất chế phẩm chất xúc tác có silyl este và/hoặc silyl diol este tạo ra polyme trên cơ sở olefin có sự phân bố trọng lượng phân tử rộng, và/hoặc hệ số uốn được cải thiện, và/hoặc độ đẳng tính cao.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến hợp chất silyl este có cấu trúc (I) ở

dưới.



Các chữ cái “m” và “n” là một số nguyên từ 1 tới 5, m và n là giống nhau hoặc khác nhau, mỗi m và n dùng để chỉ số nguyên tử cacbon trong mạch cacbon tương ứng. Cần hiểu rằng mỗi cacbon thêm vào trong mạch cacbon C_m và/hoặc mạch cacbon C_n có thể chứa một hoặc nhiều nhóm thế R'. (Các) nhóm thế R' có thể là hydro hoặc nhóm hydrocacbyl đã được thế/chưa được thế có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon.

Các nhóm thế R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ và R₇ có thể giống nhau hoặc khác nhau. R₁ đến R₇ được chọn từ hydro, nhóm hydrocacbyl đã được thế có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocacbyl chưa được thế có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon, và tổ hợp của chúng. Như đã sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ “hydrocacbyl” và “hydrocacbon” dùng để chỉ các nhóm thế chỉ chứa các nguyên tử hydro và cacbon, bao gồm các loại 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-, alkađienyl-, xycloalkenyl-, xycloalkađienyl-, aryl-, aralkyl, alkylaryl, và alkynyl-.

Như đã sử dụng trong bản mô tả, các thuật ngữ “hydrocacbyl đã được thế” và “hydrocacbon đã được thế” dùng để chỉ nhóm hydrocacbyl được thế bằng một hoặc nhiều nhóm thế không phải hydrocacbyl. Một ví dụ không giới hạn về nhóm nhóm thế không phải hydrocacbyl là một nguyên tử khác loại. Như đã sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ “nguyên tử khác loại” dùng để chỉ một nguyên tử không phải cacbon hoặc hydro. Nguyên tử khác loại này có thể là nguyên tử không phải cacbon thuộc các Nhóm IV, V, VI, và VII của Bảng 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 đã sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ “halohydrocacbyl” dùng để chỉ hydrocacbyl được thế bằng một hoặc nhiều nguyên tử halogen.

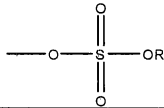
Ký hiệu “X” trong cấu trúc (I) đại diện cho nhóm cho điện tử. Thuật ngữ “nhóm cho điện tử” dùng để chỉ nhóm chức mà nó có khả năng trao một hoặc nhiều cặp điện

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 hydrocacblyl đã được thế hoặc chưa được thế có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon.

Cấu trúc cho mỗi trong số các nhóm cho điện tử nêu trên được đưa ra trong Bảng 1 ở dưới.

Bảng 1

Công thức	Cấu trúc
$-C(=O)OR$	
$-O(O=)CR$	
$-(O=)CNHR$	
$-O(O=)CNRR'$	
$-NH(O=)CR$	
$-NR'(O=)CR$	
$-C(=O)R$	
$-OR$	
$-NHR$	
$-NR'R$	
$-SR$	
$-OP(R')(OR)$	
$-S(=O)R$	
$-S(=O)_2R$	

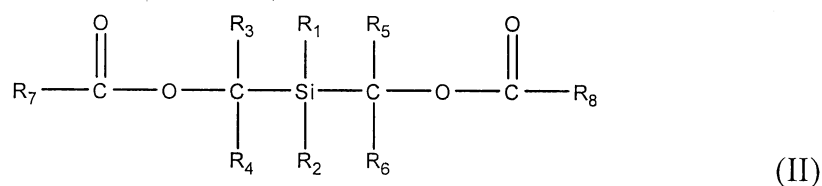
Công thức	Cấu trúc
$-\text{OS}(=\text{O})_2(\text{OR})$	

Theo một phương án, silyl este chứa nhóm R_7 là một nhóm chứa vòng benzen. Như đã sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ "nhóm chứa vòng benzen" là hợp chất có chứa 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 đa hợp và/hoặc đã ngưng tụ như các nhóm naphthyl. Nhóm chứa vòng benzen này có tùy ý có thể được thể 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, silyl este chứa nhóm R_7 là nhóm phenyl. R_1 và R_2 là giống nhau hoặc khác nhau, mỗi R_1 và R_2 được chọn từ hydro, nhóm C_{1-6} alkyl, và tổ hợp của chúng. Các ví dụ không giới hạn về các nhóm $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl bao gồm các nhóm metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, i-butyl, n-butyl, t-butyl, n-pentyl, và n-hexyl.

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

Theo một phương án, sáng chế đề xuất silyl diol este. Silyl diol este này có cấu trúc (II):



trong đó từ R_1 tới R_8 là giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm từ R_1 tới R_8 được chọn từ hydro, nhóm hydrocacbyl đã được thể có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocacbyl chưa được thể có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon, và tổ hợp của chúng.

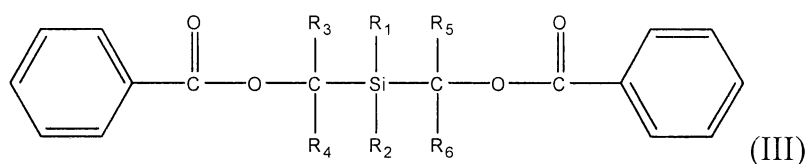
Theo một phương án, R_7 và R_8 có thể giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm R_7 và R_8 được chọn từ nhóm chứa vòng benzen. Nhóm chứa vòng benzen này tùy ý được thể bằng một hoặc nhiều nhóm sau đây: (các) nhóm C_{1-20} alkyl, (các) nhóm C_{1-20}

alkoxy, (các) nhóm C₁₋₂₀ alkoxycarbonyl, (các) nguyên tử halogen, và tổ hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án, R₁ và R₂ có thể giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm R₁ và R₂ được chọn từ hydro, nhóm C₁₋₆ alkyl, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, mỗi nhóm R₇ và R₈ là một nhóm phenyl. R₁ đến R₆ là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ hydro, nhóm C₁₋₆ alkyl, và tổ hợp của chúng.

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



trong đó từ R₁ tới R₆ là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ hydro, nhóm C₁₋₆ alkyl, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, silyl diol este có cấu trúc (III) có cấu tạo gồm R₁ và R₂ giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ hydro, hoặc nhóm C₁₋₆alkyl. Mỗi nhóm từ R₃ tới R₆ là hydro.

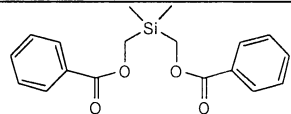
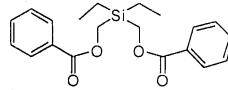
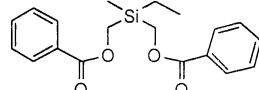
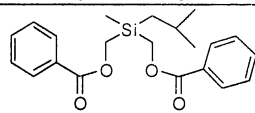
Theo một phương án, silyl diol este có cấu trúc (III) có cấu tạo gồm R₁ và R₂ giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm R₁ và R₂ được chọn từ hydro, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, và tổ hợp của chúng. Mỗi nhóm từ R₃ tới R₆ là hydro.

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

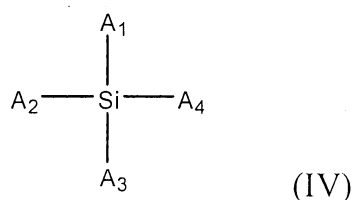
Theo một phương án, silyl diol este có cấu trúc (III) có cấu tạo gồm R₁ và R₂ giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm R₁ và R₂ được chọn từ hydro, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, và tổ hợp của chúng. Mỗi nhóm R₃ và R₅ là metyl. Mỗi nhóm R₄ và R₆ là hydro.

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)đimetylsilan	
Bis(benzoyloxy)dietylsilan	
Bis(benzoyloxy)etylmetylsilan	
Bis(benzoyloxy)isobutylmetylsilan	

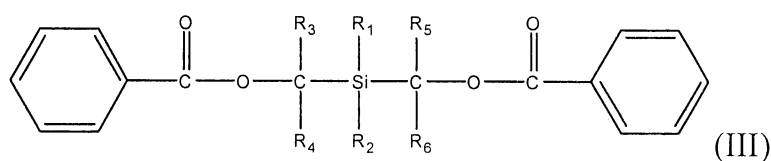
Theo một phương án, phương pháp sản xuất silyl diol este được đề xuất. Phương pháp này bao gồm bước cho muối carboxylat phản ứng với dialkyl silan có cấu trúc (IV) dưới đây.



trong đó A_1 và A_2 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm này là nhóm halohydrocacbyl có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon. A_3 và A_4 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ hydro và nhóm hydrocacbyl có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon.

Phản ứng giữa muối carboxylat và dialkyl silan có cấu trúc (IV) tạo ra silyl diol este. Muối carboxylat có thể là natri carboxylat hoặc kali carboxylat. Theo một phương án, muối carboxylat là kali benzoat.

Theo một phương án, phương pháp này bao gồm bước tạo ra silyl diol este có cấu trúc (III) ở dưới:



trong đó từ R_3 tới R_6 là hydro, R_1 và R_2 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ hydro, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, và tổ hợp của chúng. Các ví dụ không giới hạn về các silyl diol este được tạo ra bởi phương

pháp theo sáng chế được nêu trong Bảng 2.

Một ưu điểm của các hợp chất silyl este và silyl diol este nêu trên đó là chúng có thể được kết hợp vào trong các chế phẩm tiền xúc tác và/hoặc các chế phẩm chất xúc tác để tạo ra các polyme trên cơ sở olefin có các đặc tính được cải thiện.

Silyl este có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án đã bộc lộ ở đây.

Theo một phương án, quy trình sản xuất chế phẩm tiền xúc tác được đề xuất. Quy trình này bao gồm bước cho silyl este, tiền chất của tiền xúc tác và tác nhân halogen hóa phản ứng. Phản ứng này có thể xảy ra trong hỗn hợp phản ứng. Quy trình này bao gồm bước tạo ra chế phẩm tiền xúc tác. Chế phẩm tiền xúc tác bao gồm gốc magie, gốc titan, và chất cho điện tử bên trong. Chất cho điện tử bên trong có chứa silyl este.

Tiền chất của tiền xúc tác có thể bao gồm (i) magie; (ii) hợp chất kim loại chuyển tiếp của một nguyên tố thuộc các nhóm từ IV tới VIII trong Bảng 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 của tiền xúc tác thích hợp bao gồm các halogenua, các oxyhalogenua, và các alkoxit của magie, mangan, titan, vanadi, crom, molybden, zirconi, hafni, và tổ hợp của chúng.

Các phương pháp khác nhau để sản xuất các tiền chất của tiền xúc tác đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật. Các phương pháp này đã được mô tả trong các patent Mỹ US-A-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 ở một nơi khác. Theo một phương án, việc điều chế tiền chất của tiền xúc tác bao gồm halogen hóa các hỗn hợp magie và titan alkoxit, và có thể bao gồm việc sử dụng một hoặc nhiều hợp chất, được gọi là “các tác nhân xén”, là chất giúp tạo ra các thành phần đặc thù, trọng lượng phân tử thấp, 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 của tiền xúc tác là hợp chất gốc magie (MagMo),

hợp chất magie titan trộn lẫn (MagTi), hoặc hợp chất magie clorua chứa benzoat (BenMag). Theo một phương án, tiền chất của tiền xúc tác là tiền chất ("MagMo") chứa gốc magie. Tiền chất MagMo chứa magie làm một thành phần kim loại duy nhất. "Tiền chất MagMo" có chứa gốc 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 trộn lẫn, và/hoặc magie dialkoxit hoặc aryloxit đã carboxyl hóa. Theo một phương án, tiền chất MagMo là magie di(C₁₋₄)alkoxit. Theo một phương án tiếp theo, tiền chất MagMo là dietoxymagie.

Theo một phương án, tiền chất của tiền xúc tác là hợp chất magie/titan trộn lẫn ("MagTi"). "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 tới 14 nguyên tử cacbon hoặc COR' trong đó R' là gốc hydrocarbon béo hoặc thơm có từ 1 tới 14 nguyên tử cacbon; mỗi nhóm OR^e giống nhau hoặc khác nhau; X độc lập là clo, brom hoặc iot, tốt hơn nếu là clo; d nằm trong khoảng từ 0,5 tới 56, hoặc từ 2 tới 4; f nằm trong khoảng từ 2 tới 116 hoặc từ 5 tới 15; và g nằm trong khoảng từ 0,5 tới 116, hoặc từ 1 tới 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 điều chế chúng. Theo một phương án, môi trường phản ứng gồm một hỗn hợp của hợp chất lỏng thơm, 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 tetracolorua hoặc titan tricolorua, đặc biệt là titan tetracolorua. Việc loại bỏ alkanol ra khỏi dung dịch được sử dụng trong quá trình halogen hoá, dẫn đến việc kết tủa của tiền chất rắn, có hình thái học và diện tích bề mặt đặc biệt mong muốn. Ngoài ra, các tiền chất thu được đặc biệt đồng đều về cỡ hạt.

Theo một phương án, tiền chất của tiền xúc tác chất magie clorua chứa benzoat ("BenMag"). Như đã sử dụng trong bản mô tả, "magie clorua chứa benzoat" ("BenMag") có thể là một chất tiền xúc tác (tức là, tiền chất của tiền xúc tác đã được halogen hoá) chứa chất cho điện tử bên trong benzoat. Chất BenMag cũng có thể chứa gốc titan, như titan halogenua. Chất cho điện tử bên trong benzoat không bền và bị 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 bị hạn chế bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, song điều đáng ngạc nhiên và bất ngờ đã phát hiện ra là tiền chất của tiền xúc tác BenMag ức chế hoặc nếu không thì ngăn ngừa không cho silyl este của (các) chế phẩm tiền xúc tác bị phân hủy trong quá trình điều chế chế phẩm tiền xúc tác rắn. Các ví dụ không giới hạn về các tiền chất của tiền xúc tác BenMag thích hợp bao gồm các chất xúc tác có các tên thương mại là SHACTM 103 và SHACTM 310 có bán từ hãng The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

Chế phẩm chất xúc tác theo sáng chế cũng chứa chất cho điện tử bên trong. Như đã sử dụng trong bản mô tả, "chất cho điện tử bên trong" là hợp chất được thêm vào trong quá trình điều chế chế phẩm tiền xúc tác, là chất trao một cặp điện tử cho một hoặc nhiều kim loại có trong chế phẩm tiền xúc tác thu được. Mặc dù không bị hạn chế bởi bất kỳ lý thuyết nào, song điều tin chắc là chất cho điện tử bên trong 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. Chất cho điện tử bên trong là một hay nhiều hợp chất bất kỳ trong số các silyl este và/hoặc các silyl diol este có các cấu trúc từ (I) tới (III) như đã nêu ở trên.

Theo một phương án, tỷ lệ mol giữa magie và chất cho điện tử bên trong nằm trong khoảng từ 100:1 tới 1:1, hoặc nằm trong khoảng từ 30:1 tới 2:1, hoặc nằm trong khoảng từ 15:1 tới 3:1.

Theo một phương án, tiền chất của tiền xúc tác được chuyển hóa thành tiền xúc tác rắn bằng cách halogen hoá. Quá trình halogen hoá bao gồm bước cho tiền chất của tiền xúc tác tiếp xúc với tác nhân halogen hóa dưới sự có mặt của chất cho điện tử bên trong. Các thành phần này tạo ra một hỗn hợp phản ứng. Quá trình halogen hoá chuyển hóa gốc magie có trong tiền chất của tiền xúc tác thành chất mang magie halogenua mà gốc titan (như titan halogenua) bị kết tủa trên đó. Mặc dù không muốn bị hạn chế bởi bất kỳ lý thuyết cụ thể nào, sáng chế tin rằng trong quá trình halogen hóa, chất cho điện tử bên trong (1) điều chỉnh vị trí của titan trên chất mang trên cơ sở magie, (2) tạo điều kiện thuận lợi cho việc chuyển hóa của các gốc magie và titan thành các halogenua tương ứng và (3) điều chỉnh kích cỡ mầm tinh thể của chất mang magie halogenua trong quá trình chuyển hóa. Do vậy, việc dùng chất cho điện tử bên trong thu được chế phẩm 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 như được xác định là ở trên, f là một số nguyên từ 0 tới 3; h là một số nguyên từ 1 tới 4; và $f + h$ bằng 4. Theo một phương án, tác nhân halogen hóa là $TiCl_4$. Theo một phương án tiếp theo, quá trình halogen hoá được tiến hành trong hỗn hợp phản ứng có chứa một chất lỏng thơm đã được clo hóa hoặc chưa được clo hóa, như điclobenzen, o-clotoluen, clobenzen, benzen, toluen, hoặc xylen. Theo một 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 lỏng thơm được clo hóa chứa từ 40 tới 60 % thể tích của tác nhân halogen hóa, như $TiCl_4$.

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

Cách thức mà trong đó tiền chất của tiền xúc tác, tác nhân halogen hóa và chất cho điện tử bên trong được cho tiếp xúc có thể khác nhau. Theo một phương án, tiền chất của tiền xúc tác được cho tiếp xúc đầu tiên với hỗn hợp gồm tác nhân halogen hóa và hợp chất thơm đã được clo hóa. Hỗn hợp thu được được khuấy đều và được đun nóng nếu muốn. Tiếp theo, chất cho điện tử bên trong được thêm vào cùng hỗn hợp phản ứng mà không cần phân tách hoặc thu hồi tiền chất. Quy trình nêu trên có thể được tiến hành trong một thiết bị phản ứng đơn cùng với việc bổ sung thêm các thành phần khác được kiểm soát bằng việc điều khiển quy trình tự động hóa.

Các thời gian tiếp xúc giữa tiền chất của tiền xúc tác với 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 $25^\circ C$, hoặc ít nhất là $50^\circ C$, hoặc ít nhất là $60^\circ C$ lên tới nhiệt độ $150^\circ C$, hoặc lên tới $120^\circ C$, hoặc lên tới $115^\circ C$, hoặc lên tới $110^\circ C$.

Quá trình halogen hóa có thể được lặp lại một, hai, ba, hoặc nhiều lần nếu muốn. Theo một phương án, 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 khi có mặt) các thành phần cho điện tử bên trong giống nhau (hoặc khác nhau) với một hỗn hợp của tác nhân halogen hóa trong hợp chất thơm đã được clo hóa trong ít nhất khoảng 10 phút, hoặc ít nhất là khoảng 15 phút, hoặc ít nhất là khoảng 20 phút, và lên tới khoảng 1 giờ, hoặc lên tới khoảng 45 phút, hoặc lên tới 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, tới nhiệt độ lên tới khoảng 150°C, hoặc lên tới khoảng 120°C, hoặc lên tới khoảng 115°C.

Sau quá trình halogen hóa nêu trên, chế phẩm tiền xúc tác rắn thu được được tách ra khỏi môi trường phản ứng sử dụng trong quy trình cuối, ví dụ bằng cách lọc, 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 và có thể được làm khô để loại bỏ chất lỏng tồn dư, nếu muốn. Thông thường là, chế phẩm tiền xúc tác rắn thu được được rửa một hoặc nhiều lần với “nước rửa” là hydrocacbon lỏng chẳng hạn như hydrocacbon béo như isopentan, isooctan, isohexan, hexan, pentan, hoặc octan. Sau đó, chế phẩm tiền xúc tác rắn có thể được tách và được làm khô hoặc được tạo huyền phù trong hydrocacbon, đặc biệt là trong hydrocacbon tương đối nặng như dầu khoáng để cất giữ hoặc sử dụng tiếp.

Theo một phương án, chế phẩm tiền xúc tác rắn thu được có hàm lượng titan nằm trong khoảng từ 0,1 phần trăm khối lượng tới 6,0 phần trăm khối lượng, trên tổng khối lượng các chất rắn, hoặc nằm trong khoảng từ 1,0 phần trăm khối lượng tới 4,5 phần trăm khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 1,5 phần trăm khối lượng tới 3,5 phần trăm khối lượng. Theo một phương án, chất cho điện tử bên trong có trong chế phẩm tiền xúc tác với tỷ lệ mol giữa chất cho điện tử bên trong và magie nằm trong khoảng từ 0,005:1 tới 1:1, hoặc nằm trong khoảng từ 0,01:1 tới 0,4:1. Phần trăm khối lượng được tính trên tổng khối lượng của chế phẩm tiền xúc tác.

Theo một phương án, chế phẩm tiền xúc tác tiếp tục được xử lý bằng một hoặc nhiều quy trình dưới đây trước hoặc sau khi tách chế phẩm tiền xúc tác rắn. Chế phẩm 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 phtaloyl điclорua hoặc benzoyl clorua; và nó có thể được xối hoặc rửa, được xử lý nhiệt; hoặc được hóa già. Các quy trình bổ sung nêu trên có thể được kết hợp theo trình tự bất kỳ hoặc được sử dụng một cách riêng rẽ, hoặc không phải là tất cả.

Mặc dù không bị giới hạn bởi bất kỳ lý thuyết cụ thể nào, song điều tin chắc là (1) quá trình halogen hóa tiếp bằng cách cho chế phẩm tiền xúc tác đã tạo thành trước đó tiếp xúc với hợp chất titan halogenua, đặc biệt là dung dịch của nó trong chất pha loãng halohydrocacbon, và/hoặc (2) rửa tiếp chế phẩm tiền xúc tác đã tạo thành trước đó bằng halohydrocacbon hoặc hydrocacbon ở nhiệt độ cao (nằm trong khoảng từ 100 tới 150°C), dẫn đến sự cải biến mong muốn của chế phẩm tiền xúc tác, có thể là nhờ việc loại bỏ các hợp chất kim loại không hoạt động nhất định là những kim loại 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 tách hoặc thu hồi. Theo một phương án khác, tiền xúc tác được rửa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 tới 150°C bằng clobenzen hoặc o-clotoluen một hoặc nhiều lần trước khi phân tách hoặc thu hồi.

Theo một phương án, một quy trình sản xuất chế phẩm tiền xúc tác khác được đề xuất. Quy trình này bao gồm bước cho 2,2-đimetyl-1,3-propylen glycol đibenzoat, tiền chất của tiền xúc tác magie clorua chứa benzoat (BenMag), và tác nhân halogen hóa phản ứng. Phản ứng có thể xảy ra trong hỗn hợp phản ứng. Quy trình này bao gồm bước tạo ra chế phẩm tiền xúc tác. Việc tạo ra của chế phẩm tiền xúc tác được thực hiện bằng cách halogen hoá như đã mô tả trước đó. Chế phẩm tiền xúc tác chứa tổ hợp của gốc magie, gốc titan, và chất cho điện tử bên trong. Chất cho điện tử bên trong có chứa etyl benzoat và 2,2 đimetyl-1,3-propylen glycol đibenzoat.

Quy trình khác để sản xuất chế phẩm tiền xúc tác có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án đã bộc lộ ở đây.

Theo một phương án, chế phẩm tiền xúc tác được đề xuất chứa tổ hợp của gốc magie, gốc titan, và chất cho điện tử bên trong. Chất cho điện tử bên trong có chứa silyl este. Chế phẩm tiền xúc tác được sản xuất bằng phương pháp halogen hóa đã nêu

giúp chuyển hóa tiền chất của tiền xúc tác và chất cho điện tử bên trong thành tổ hợp của gốc magie, gốc titan mà chất cho điện tử bên trong được đưa vào nó. Chất cho điện tử bên trong có thể là silyl este bất kỳ đã mô tả ở đây. Tiền chất của tiền xúc tác mà từ đó chế phẩm tiền xúc tác được tạo ra có thể là tiền chất chứa gốc magie, tiền chất magie/titan hỗn hợp, hoặc tiền chất magie clorua chứa benzoat.

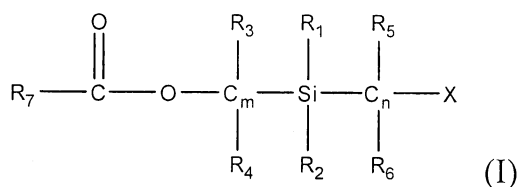
Theo một phương án, gốc magie là magie halogenua. Theo một phương án khác, magie halogenua là magie clorua, hoặc sản phẩm cộng rượu magie clorua.

Theo một phương án, gốc titan là titan clorua. Theo một phương án khác, titan halogenua là titan tetrachlorua.

Theo một phương án, chế phẩm tiền xúc tác là tổ hợp của magie clorua, titan clorua và chất cho điện tử bên trong. Theo một phương án khác, chế phẩm tiền xúc tác gồm chất mang magie clorua mà titan clorua được lắng đọng trên nó và chất cho điện tử bên trong được đưa vào nó.

Theo một phương án, chế phẩm tiền xúc tác chứa silyl este với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% khối lượng tới 20% khối lượng. Phần trăm khối lượng tính trên tổng khối lượng của chế phẩm tiền xúc tác.

Theo một phương án, chất cho điện tử bên trong của chế phẩm tiền xúc tác là silyl este có cấu trúc (I):

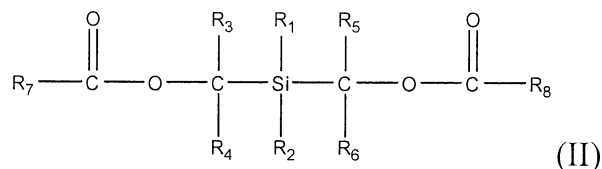


trong đó m và n là giống nhau hoặc khác nhau, m và n là một số nguyên từ 1 tới 5 dùng để chỉ hydrocacbyl có cùng số nguyên tử cacbon. R₁ tới R₇ là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ hydro, nhóm hydrocacbyl đã được thế có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocacbyl chưa được thế có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon, và tổ hợp của chúng. X là nhóm cho điện tử như đã nêu trên có cấu trúc (I). Chất cho điện tử bên trong có thể gồm một hoặc nhiều phương án về cấu trúc (I) như đã nêu trên.

Theo một phương án, R₇ được chọn từ nhóm chứa vòng benzen. Nhóm chứa

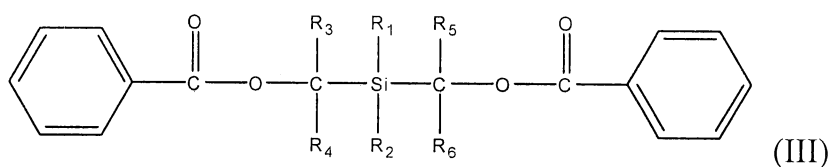
vòng benzen này được thể tùy ý bằng một hoặc nhiều nhóm sau đây: (các) nhóm C₁₋₂₀ alkyl, (các) nhóm C₁₋₂₀ alkoxy, (các) nhóm C₁₋₂₀ alkoxycarbonyl, (các) nguyên tử halogen, và tổ hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án, chế phẩm chất xúc tác có chứa chất cho điện tử bên trong có cấu trúc (II) ở dưới:



trong đó từ R₁ tới R₈ là giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm từ R₁ tới R₈ được chọn từ các nhóm thể đã nêu cho cấu trúc (II) ở trên. Theo một phương án, R₇ và R₈ là giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm R₇ và R₈ được chọn từ nhóm chứa vòng benzen là nhóm được thể tùy ý bằng một hoặc nhiều nhóm sau đây: nhóm C₁₋₂₀ alkyl, nhóm C₁₋₂₀ alkoxy, nhóm C₁₋₂₀ alkoxycarbonyl, nguyên tử halogen, và tổ hợp bất kỳ của chúng. Chất cho điện tử bên trong có thể bao gồm một hoặc nhiều phương án về cấu trúc (II) như đã nêu trên.

Theo một phương án, chế phẩm tiền xúc tác gồm chất cho điện tử bên trong có cấu trúc (III) dưới đây:



trong đó từ R₁ tới R₆ là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ các nhóm thể đã nêu cho cấu trúc (III) ở trên. Chất cho điện tử bên trong có thể bao gồm một hoặc nhiều phương án về cấu trúc (III) như đã nêu trên.

Theo một phương án, mỗi nhóm từ R₃ tới R₆ là hydro, R₁ và R₂ là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ hydro, nhóm C₁₋₆ alkyl, và tổ hợp của chúng. Theo một phương án tiếp theo, mỗi nhóm R₁ và R₂ được chọn từ metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, silyl diol este có cấu trúc (III) bao gồm R₁ và R₂ giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm R₁ và R₂ được chọn từ hydro, metyl, etyl, n-propyl, i-

propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, và tổ hợp của chúng. Mỗi nhóm từ R_3 tới R_6 là metyl.

Theo một phương án, silyl diol este có cấu trúc (III) bao gồm R_1 và R_2 giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm R_1 và R_2 được chọn từ hydro, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, và tổ hợp của chúng. Mỗi nhóm R_3 và R_5 là metyl. Mỗi nhóm R_4 và R_6 là hydro.

Theo một phương án, chế phẩm tiền xúc tác gồm chất cho điện tử bên trong được chọn từ bis(benzoyloxy)dimetylsilan, bis(benzoyloxy)dietylsilan, bis(benzoyloxy)etylmetylsilan, bis(benzoyloxy)isobutylmetylsilan, và tổ hợp của chúng.

Chế phẩm tiền xúc tác có thể gồm hai hoặc nhiều phương án đã bộc lộ ở đây.

Theo một phương án, chế phẩm chất xúc tác được đề xuất. Như đã sử dụng trong bản mô tả, "chế phẩm chất xúc tác" là chế phẩm tạo ra polyme trên cơ sở olefin khi cho tiếp xúc với một olefin dưới các điều kiện polyme hóa. Chế phẩm chất xúc tác gồm một chế phẩm tiền xúc tác và chất đồng xúc tác. Chế phẩm tiền xúc tác chứa silyl este. Silyl este này có thể là silyl este bất kỳ hoặc silyl diol este như đã mô tả ở đây. Chế phẩm chất xúc tác có chứa chế phẩm tiền xúc tác bất kỳ như đã mô tả ở đây. Chế phẩm chất xúc tác cũng tùy ý chứa chất cho điện tử bên ngoài và/hoặc chất ức chế hoạt tính.

Chế phẩm chất xúc tác chứa một chất đồng xúc tác. Như đã sử dụng trong bản mô tả, "chất đồng xúc tác" là một chất có khả năng chuyển hóa chế phẩm tiền xúc tác thành chất xúc tác quá trình polyme hóa hoạt hóa. Chất đồng xúc tác có thể bao gồm các hydrua, các alkyl, hoặc các aryl của nhôm, lithi, 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 R là gốc alkyl, xycloalkyl, aryl, hoặc hydrua; ít nhất một R là gốc hydrocacbyl; hai hoặc ba gốc R có thể được gắn vào một gốc vòng tạo ra cấu trúc dị vòng; mỗi R có thể giống nhau hoặc khác nhau; và mỗi R, là gốc hydrocacbyl, có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon, và tốt hơn nếu có từ 1 tới 10 nguyên tử cacbon. Theo một phương án tiếp theo, mỗi gốc alkyl có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh và gốc hydrocacbyl như vậy có thể là gốc hỗn tạp, 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-dimethylhexyl, n-nonyl, n-decyl, isodecyl, n-undecyl, n-dodecyl, 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 là các hợp chất như sau: triisobutylalumin, trihexylalumin, diisobutylalumin hydrua, dihexylalumin hydrua, isobutylalumin dihydrua, hexylalumin dihydrua, diisobutylhexylalumin, isobutyl dihexylalumin, trimetylalumin, trietylalumin, tripropylalumin, triisopropylalumin, tri-n-butylalumin, trioctylalumin, tridecylalumin, tridodecylalumin, tribenzylalumin, triphenylalumin, trinaphtylalumin, và tritolylalumin. Theo một phương án, chất đồng xúc tác được chọn từ trietylalumin, triisobutylalumin, trihexylalumin, di-isobutylalumin hydrua, và dihexylalumin 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 là các hợp chất sau: metylaluminoxan, isobutylaluminoxan, dietylalumin etoxit, diisobutylalumin clorua, tetraetylđialuminoxan, tetraisobutylđialuminoxan, dietylalumin clorua, etylalumin điclорua, metylalumini điclорua, và dimetylalumini clorua.

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

Theo một phương án, chế phẩm chất xúc tác có chứa chất cho điện tử bên ngoài. Như đã sử dụng trong bản mô tả, "chất cho điện tử bên ngoài" là hợp chất được thêm vào một cách độc lập với việc tạo thành tiền xúc tác và chứa ít nhất một nhóm chức có khả năng trao một cặp điện tử cho nguyên tử kim loại. Mặc dù không muốn bị giới hạn bởi bất kỳ lý thuyết cụ thể nào, 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 chất tan trong xylen trong polyme tạo thành).

Theo một phương án, chất cho điện tử bên ngoài có thể được chọn từ một hoặc nhiều chất sau đây: alkoxysilan, amin, ete, carboxylat, xeton, 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 hydrocacblyl hoặc nhóm amino được thế tùy ý bằng một hoặc nhiều nhóm thế chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thuộc Nhóm 14, 15, 16, hoặc 17, R này chứa tới 20 nguyên tử không tính đến hydro và halogen; R' là nhóm C_{1-20} alkyl; và m bằng 0, 1, 2 hoặc 3. Theo một phương án, R là C_{6-12} alkylaryl hoặc aralkyl, C_{3-12} xycloalkyl, C_{1-12} alkyl, C_{3-12} alkyl mạch nhánh, hoặc nhóm C_{3-12} amino vòng hoặc không vòng, R' là C_{1-4} 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, metylxyclohexylđietoxyasilan, etylxyclohexylđimetoxyasilan, diphenylđimetoxyasilan, diisopropylđimetoxyasilan, di-n-propylđimetoxyasilan, diisobutylđimetoxyasilan, diisobutylđietoxyasilan, isobutylisopropylđimetoxyasilan, di-n-butylđimetoxyasilan, xyclopentyltrimetoxyasilan, isopropyltrimetoxyasilan, n-propyltrimetoxyasilan, n-propyltriethoxyasilan, etyltriethoxyasilan, tetrametoxyasilan, tetraethoxyasilan, diethylaminotriethoxyasilan, xyclopentylpyrolidinodimetoxyasilan, bis(pyrolidino)dimetoxyasilan, bis(perhydroisoquinolino)dimetoxyasilan, và dimetylđimetoxyasilan. Theo một phương án, thành phần silan là đixyclopentylđimetoxyasilan (DCPDMS), metylxyclohexylđimetoxyasilan (MChDMS), hoặc n-propyltrimetoxyasilan (NPTMS), và sự kết 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 một phương án tiếp theo, hỗn hợp này có thể gồm đixyclopentylđimetoxyasilan và một hoặc nhiều nhóm sau đây: metylxyclohexylđietoxyasilan, di-n-butylđimetoxyasilan, diisobutylđietoxyasilan, n-propyltriethoxyasilan, etyltriethoxyasilan, tetrametoxyasilan, tetraethoxyasilan, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, chất cho điện tử bên ngoài được chọn từ một hoặc nhiều chất sau đây: benzoat, succinat, hoặc 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, chế phẩm chất xúc tác gồm một chất ức chế hoạt tính (ALA). Như đã sử dụng trong bản mô tả, “chất ức chế hoạt tính” (“ALA”) là chất 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 tình trạng rối loạn trong thiết bị phản ứng trùng hợp và đảm bảo tính liên tục của quy trình trùng hợp. Thông thường, hoạt tính của các chất xúc tác Ziegler-Natta tăng lên khi nhiệt độ phản ứng tăng. Các chất xúc tác Ziegler-Natta cũng thường duy trì hoạt tính cao ở nhiệt độ gần nhiệt độ hóa mềm của polyme được tạo ra. Nhiệt sinh ra bởi phản ứng polyme hóa tỏa nhiệt có thể làm cho các hạt polyme kết tụ và cuối cùng có thể dẫn đến việc phá hủy tính liên tục của quá trình polyme hóa. ALA làm giảm hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ cao, nhờ đó ngăn ngừa tình trạng rối loạn trong thiết bị phản ứng, làm giảm (hoặc ngăn ngừa) sự kết tụ hạt, và đảm bảo tính liên tục của quá trình polyme hóa.

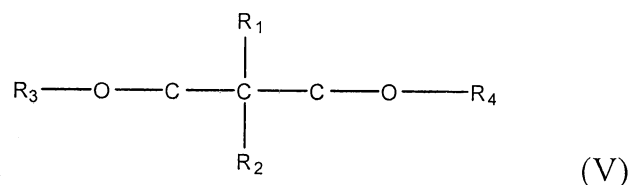
Chất ức chế hoạt tính có thể là este của axit carboxylic, diete, diol este, poly(alken glycol), và tổ hợp của chúng. Este của axit carboxylic có thể là este của axit mono- hoặc poly-carboxylic, béo hoặc thơm. Các ví dụ không giới hạn về các este của axit monocarboxylic thích hợp bao gồm etyl và metyl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

Các ví dụ không giới hạn về các este của axit polycarboxylic 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, di-n-pentyl phtalat, di-2-etylhexyl phtalat, và di-2-etyldexyl phtalat.

Este của axit carboxylic béo có thể là este của axit béo có từ 4 tới 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 không no, và tổ hợp bất kỳ của chúng. Este của axit béo

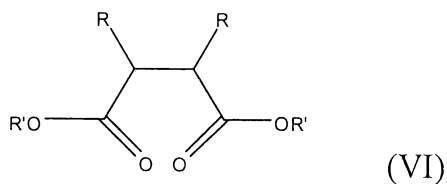
có từ 4 tới 30 nguyên tử cacbon cũng được thể bằng một hoặc nhiều nhóm thể chứa nguyên tử khác loại thuộc Nhóm 14, 15 hoặc 16. Các ví dụ không giới hạn về các este của axit béo có từ 4 tới 30 nguyên tử cacbon thích hợp bao gồm các C₁₋₂₀ alkyl este của các carboxylic béo, các C₁₋₂₀ alkyl este của các axit C₈₋₂₀ monocarboxylic béo, các C₁₋₄ alyl mono- và đi-este của các axit C₄₋₂₀ monocarboxylic béo và các axit dicarboxylic, các C₁₋₄ alkyl este của các axit C₈₋₂₀ monocarboxylic béo và các axit dicarboxylic, và các C₄₋₂₀ mono- hoặc poly-carboxylat của các C₂₋₁₀₀ (poly)glycol hoặc C₂₋₁₀₀ (poly)glycol ete. Theo một phương án tiếp theo, este của axit béo có từ 4 tới 30 nguyên tử cacbon có thể là myristat, sebacat, các (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc đi-axetat, các (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc đi-myristat, các (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc đi-laurat, các (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc đi-oleat, glyxeryl tri(axetat), glyxeryl tri-este của các axit C₂₋₄₀ carboxylic béo, và hỗn hợp của chúng. Theo một phương án tiếp theo, C₄₋₃₀ este béo là isopropyl myristat hoặc đi-n-butyl sebacat.

Theo một phương án, chất ức chế hoạt tính gồm diete. Diete này có thể là dialkylete được đại diện bởi cấu trúc dưới đây (V):



trong đó R₁ tới R₄ độc lập với nhau là nhóm alkyl, aryl hoặc aralkyl có tới 20 nguyên tử cacbon, chúng có chứa tùy ý nguyên tử khác loại thuộc Nhóm 14, 15, 16, hoặc 17, và R₁ và R₂ có thể là nguyên tử hydro. R₁ và R₂ cũng có thể được liên kết với nhau tạo thành cấu trúc vòng, như xyclopentadien hoặc floren. Dialkylete này có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, và chứa một hoặc nhiều nhóm sau đây: alkyl, vòng béo, aryl, alkylaryl hoặc các gốc arylalkyl có từ 1 tới 18 nguyên tử cacbon, và hydro.

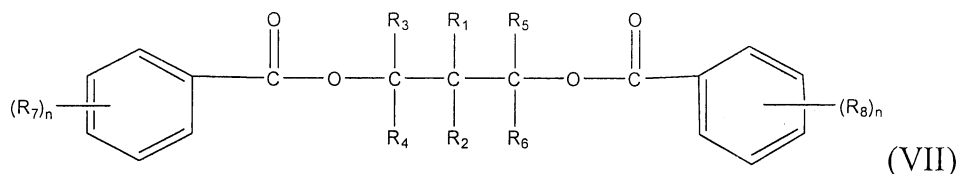
Theo một phương án, chất ức chế hoạt tính bao gồm thành phần succinat có cấu trúc dưới đây (VI):



trong đó R và R' có thể giống nhau hoặc khác nhau, R và/hoặc R' 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 được tạo thành qua một hoặc cả hai nguyên tử cacbon ở vị trí 2- và 3-.

Theo một phương án, chất ức chế hoạt tính chứa diol este có cấu trúc (VII) dưới đây:



trong đó n là số nguyên từ 1 tới 5. R₁ và R₂, có thể giống nhau hoặc khác nhau, và mỗi nhóm có thể là được chọn từ hydro, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, alyl, phenyl, hoặc halophenyl nhóm. R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, và R₈, có thể giống nhau hoặc khác nhau, và mỗi nhóm có thể là được chọn từ hydro, halogen, hydrocacblyl đã được thế hoặc chưa được thế có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon. Các nhóm từ R₁ tới R₆ có thể chứa tùy ý một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thay thế cho cacbon, hydro hoặc cả hai, nguyên tử khác loại được chọn từ nitơ, oxy, lưu huỳnh, silic, phospho và halogen. Nhóm bất kỳ trong số các nhóm từ R₁ tới R₆ có thể được liên kết để tạo ra cấu trúc vòng. R₇ và R₈, có thể giống nhau hoặc khác nhau, 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, có thể bổ sung thêm chất cho điện tử bên ngoài và chất ức chế hoạt tính vào thiết bị phản ứng một cách riêng biệt. Theo một phương án khác, chất cho điện tử bên ngoài và chất ức chế hoạt tính được trộn với nhau từ trước và sau đó thêm 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 chất ức chế hoạt tính được sử dụng. Theo một phương án, hỗn hợp này là đixyclopentyldimetoxyasilan và isopropyl myristat, đixyclopentyldimetoxyasilan và poly(etylen glycol) laurat, đixyclopentyldimetoxyasilan và isopropyl myristat và poly(etylen glycol) dioleat, metylxyclohexyldimetoxyasilan và isopropyl myristat, n-propyltrimetoxyasilan và isopropyl myristat, dimetyldimetoxyasilan và metylxyclohexyldimetoxyasilan và isopropyl myristat, đixyclopentyldimetoxyasilan và n-propyltriethoxyasilan và isopropyl myristat, và đixyclopentyldimetoxyasilan và tetraethoxyasilan và isopropyl myristat và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, chế phẩm chất xúc tác bao gồm chất cho điện tử bên ngoài bất kỳ trong số các chất cho điện tử bên ngoài nêu trên kết hợp với chất ức chế hoạt tính bất kỳ trong số chất ức chế hoạt tính nêu trên.

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

Theo một phương án, quy trình sản xuất polyme trên cơ sở olefin được đề xuất. Quy trình này bao gồm bước cho ít nhất một olefin tiếp xúc với chế phẩm chất xúc tác dưới các điều kiện polyme hóa. Chế phẩm chất xúc tác có chứa silyl este. Silyl este có thể là silyl este bất kỳ như đã mô tả ở trên. Quy trình này còn có thêm bước tạo ra polyme trên cơ sở olefin.

Theo một phương án, chế phẩm chất xúc tác có gồm một chế phẩm tiền xúc tác và chất đồng xúc tác. Chế phẩm tiền xúc tác có thể là chế phẩm tiền xúc tác bất kỳ như đã mô tả ở đây. Tương tự, chất đồng xúc tác có thể là chất đồng xúc tác bất kỳ như đã mô tả ở đây. Chế phẩm chất xúc tác có thể bao gồm chất cho điện tử bên ngoài và/hoặc chất ức chế hoạt tính như đã mô tả trước đó.

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

Một hoặc nhiều monome olefin có thể được đưa vào thiết bị phản ứng polyme hóa 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} α -olefin, như 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 1-hepten, 1-octen, 1-đexen, 1-đodexen và tương tự; các C_{4-20} diolefin, như 1,3-butadien, 1,3-pentadien, norbornadien, 5-etyliden-2-norbornen (ENB) và dicyclopentadien; các hợp chất thơm C_{8-40} vinyl bao gồm styren, o-, m-, và p-metylstyren, đivinylbenzen, vinylbiphenyl, vinylnaptalen; và các hợp chất thơm C_{8-40} vinyl đã được thế halogen như clostyren và flostyren.

Như đã sử dụng trong bản mô tả, "các điều kiện polyme hóa" là các thông số nhiệt độ và áp suất bên trong thiết bị phản ứng polyme hóa thích hợp để thực hiện quá trình polyme hóa giữa chế phẩm chất xúc tác và olefin để tạo ra polyme mong muốn.

Quá trình polyme hóa này có thể là quá trình polyme hóa pha khí, huyền phù, hoặc khối, vận hành trong một hoặc nhiều hơn một thiết bị phản ứng.

Theo một phương án, quá trình polyme hóa thực hiện bằng cách polyme hóa pha khí. Như đã sử dụng trong bản mô tả, "polyme hóa pha khí" là 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 "sự tạo 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 polyme hóa pha khí điển hình (hoặc thiết bị phản ứng pha khí) có cấu tạo gồm một bình phản ứng (tức là, thiết bị phản ứng), tầng sôi, đĩa phân phối, đường ống vào và ra, bộ 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 nạp chế phẩm chất xúc tác vào thiết bị phản ứng polyme hóa và đưa olefin vào thiết bị phản ứng polyme hóa. Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước cho olefin tiếp xúc với chất đồng xúc tác. Chất đồng xúc tác được trộn với chế phẩm tiền xúc tác (trộn sơ bộ) trước khi đưa chế phẩm tiền xúc tác vào thiết bị phản ứng polyme hóa. Theo một phương án khác, chất đồng xúc tác được thêm vào thiết bị phản ứng polyme hóa một cách độc lập với chế phẩm tiền xúc tác. Việc đưa một cách độc lập chất đồng xúc tác vào thiết bị phản ứng polyme hóa có thể thực hiện một cách đồng thời, hoặc gần như là đồng thời, cùng với việc nạp chế phẩm tiền xúc tác.

Theo một phương án, quá trình này bao gồm bước trộn chất cho điện tử bên ngoài (và tùy ý là chất ức chế hoạt tính) với chế phẩm tiền xúc tác. Chất cho điện tử bên ngoài có thể được tạo phức cùng với chất đồng xúc tác và được trộn với chế phẩm tiền xúc tác (trộn sơ bộ) trước khi cho tiếp xúc giữa chế phẩm chất xúc tác và olefin. Theo một phương án khác, chất cho điện tử bên ngoài và/hoặc chất ức chế hoạt tính có thể được thêm một cách độc lập vào thiết bị phản ứng polyme hóa. Theo một phương án, chất cho điện tử bên ngoài là dixyclopentylđimetoxyasilan hoặc n-propyltrimetoxyasilan.

Theo một phương án khác, chế phẩm chất xúc tác bao gồm dixyclopentylđimetoxyasilan hoặc n-propyltrimetoxyasilan và một chất ức chế hoạt tính như isopropyl myristat.

Theo một phương án, polyme đồng nhất polypropylen được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Hàm lượng trong thiết bị phản ứng thứ nhất này sau đó được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ hai nơi mà etylen đã được đưa vào. Kết quả là tạo ra copolyme propylen-etylen trong thiết bị phản ứng thứ hai.

Theo một phương án, polyme đồng nhất polypropylen được tạo ra nhờ việc đưa propylen và chất bất kỳ trong số các chế phẩm tiền xúc tác theo sáng chế, các chất đồng xúc tác, các chất cho điện tử bên ngoài, và các chất ức chế hoạt tính vào trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Polyme đồng nhất polypropylen được đưa vào thiết bị phản ứng thứ hai cùng với etylen (và tùy ý là propylen) và tùy ý một chất cho điện tử bên ngoài và/hoặc tùy ý một chất ức chế hoạt tính. Chất cho điện tử bên ngoài và chất ức chế hoạt tính có thể giống hoặc không phải các thành phần tương ứng đã được sử dụng trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Việc này giúp 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 trên cơ sở propylen có tốc độ dòng nóng chảy (MFR) nằm trong khoảng từ 0,01g/10phút tới 800g/10phút, hoặc nằm trong khoảng từ 0,1g/10phút tới 200g/10phút, hoặc nằm trong khoảng từ 0,5g/10phút tới 150g/10phút. Theo một phương án tiếp theo, polyme trên cơ sở propylen là polyme đồng nhất polypropylen.

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

polyme trên cơ sở propylen có hàm lượng chất tan trong xylen nằm trong khoảng từ 0,5% tới 10%, hoặc nằm trong khoảng từ 1% tới 8%, hoặc nằm trong khoảng từ 1% tới 4%. Theo một phương án tiếp theo, polyme trên cơ sở propylen là polyme đồng nhất polypropylen.

Theo một phương án, olefin là propylen. Quy trình này bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở propylen có chỉ số đa phân tán (PDI: *Polydispersity Index*) nằm trong khoảng từ 4 tới 20, hoặc nằm trong khoảng từ 4 tới 20, hoặc nằm trong khoảng từ 5 tới 10, hoặc nằm trong khoảng từ 6 tới 8. Theo một phương án tiếp theo, polyme trên cơ sở propylen là polyme đồng nhất polypropylen.

Theo một phương án, olefin là propylen. Quy trình này bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở propylen có hệ số uốn nằm trong khoảng từ 200kpsi (1378.10^3KPa) tới 400kpsi (2756.10^3KPa), hoặc nằm trong khoảng từ 220kpsi (1515.10^3KPa) tới 390kpsi (2687.10^3KPa), hoặc nằm trong khoảng từ 230kpsi (1584.10^3KPa) tới 350kpsi (2411.10^3KPa), hoặc nằm trong khoảng từ 240kpsi (1653.10^3KPa) tới 320kpsi (2204.10^3KPa). Theo một phương án tiếp theo, polyme trên cơ sở propylen là polyme đồng nhất polypropylen.

Quy trình sản xuất polyme trên cơ sở olefin có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án đã bộc lộ ở đây.

Mặc dù không muốn bị giới hạn bởi bất kỳ lý thuyết cụ thể nào, song điều tin chắc là các chế phẩm chất xúc tác này có chất cho điện tử bên trong este và/hoặc silyl diol este tạo ra các polyme trên cơ sở olefin có sự phân bố trọng lượng phân tử rộng hơn so với các chế phẩm tiền xúc tác có tiền chất của tiền xúc tác tương tự và một chất cho điện tử bên trong thông thường. Ví dụ, các chế phẩm chất xúc tác này tạo ra các polyme trên cơ sở propylen có PDI rộng hơn và hệ số uốn lớn hơn so với các polyme trên cơ sở propylen được tạo ra từ các chất xúc tác tương tự có chất cho điện tử bên trong phtalat.

Các định nghĩa

Tất cả các tham chiếu tới Bảng tuần hoàn các nguyên tố ở đây đều là Bảng tuần hoàn các nguyên tố đã được công bố và đăng ký bởi CRC Press, Inc., 2003. Tương tự, các tham chiếu bất kỳ tới Nhóm hoặc các Nhóm sẽ để chỉ Nhóm hoặc các

Nhóm trong Bảng tuần hoàn các nguyên tố sử dụng hệ thống IUPAC để đánh số cho các nhóm. Trừ khi được chỉ ra khác, các phần và các phần trăm đều được đưa ra trên cơ sở khối lượng. Nhằm cho các mục đích thực hành patent ở Mỹ, các nội dung của patent, đơn yêu cầu cấp patent, hoặc công bố bất kỳ được viện dẫn được kết hợp vào đây bằng cách tham chiếu tới toàn bộ nội dung của chúng (hoặc biên 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 (tới 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 các từ phát sinh 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 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, “chủ yếu chỉ bao gồm” 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, dùng để chỉ cho các thành phần riêng biệt được liệt kê cũng như sự kết 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 thấp đến 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 nói rõ rằng hàm lượng của thành phần, hoặc giá trị của đặc tính thành phần hoặc đặc tính vật lý như, ví dụ, lượng thành phần trộn, nhiệt độ hóa 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 rõ ràng trong bản mô tả sáng chế. Đối với khoảng chứa giá trị nhỏ hơn một, một đơn vị được xem 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, được bao hàm trong sáng chế. Khoảng giá trị đã được nêu, như đã bàn luận trong bản mô tả này, liên quan đến chỉ số nóng chảy, tốc độ dòng nóng chảy, và các đặc tính khác.

Các thuật ngữ “hỗn hợp” hoặc “hỗn hợp polyme” như đã sử dụng trong bản mô tả, dùng để chỉ một hỗn hợp của hai hoặc nhiều polyme. Hỗn hợp này có thể hoặc không thể trộn lẫn (không tách pha ở mức phân tử). Hỗn hợp này có thể hoặc không thể tách pha. Hỗn hợp này chứa hoặc không chứa một hoặc nhiều cấu hình vùng, như 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 “chế phẩm” như đã sử dụng trong bản mô tả, bao gồm hỗn hợp của các chất chứa hỗn hợp chất này, cũng như các sản phẩm phản ứng và các sản phẩm phân huỷ được tạo ra từ các chất của hỗn hợp chất.

Thuật ngữ “polyme” dùng để chỉ hợp chất đại phân tử được điều chế bằng cách polyme hóa các monome cùng loại hoặc khác loại. Thuật ngữ “polyme” bao gồm các polyme đồng nhất, các copolyme, các terpolyme, interpolyme (liên polyme), v.v.. Thuật ngữ “interpolyme” chỉ polyme được điều chế bằng cách polyme hóa 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 monome hoặc các comonome, các terpolyme khác nhau (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 đã sử dụng trong bản mô tả, chỉ các polyme được điều chế bằng cách polyme hóa ít nhất là hai loại monome khác nhau. Thuật ngữ chung interpolyme do vậy bao gồm các copolyme, thường được sử dụng để chỉ 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” là polyme chứa, ở dạng đã trùng hợp, chiếm phần lớn phần trăm khối lượng là một olefin, ví dụ, etylen hoặc propylen, tính trên tổng khối lượng polyme. Các ví dụ không giới hạn về các polyme trên cơ sở olefin

bao gồm các polyme trên cơ sở etylen và các polyme trên cơ sở propylen.

Thuật ngữ “polyme trên cơ sở etylen” như đã sử dụng trong bản mô tả, dùng để chỉ polyme chứa phần lớn phần trăm khối lượng là monome etylen đã trùng hợp (tính trên 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 đã sử dụng trong bản mô tả, dùng để chỉ interpolyme chứa phần lớn phần trăm khối lượng là etylen monome đã trùng hợp (tính trên tổng khối lượng của các monome có thể trùng hợp được), và ít nhất một α -olefin đã được trùng hợp.

Thuật ngữ, “polyme trên cơ sở propylen,” như đã sử dụng trong bản mô tả, dùng để chỉ polyme chứa phần lớn phần trăm khối lượng là monome propylen đã trùng hợp (tính trên 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 đã sử dụng trong bản mô tả, dùng để 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 tới 20 nguyên tử cacbon.

Thuật ngữ "alkyl đã được thế" như đã sử dụng trong bản mô tả, chỉ alkyl như vừa mô tả trong đó một hoặc nhiều nguyên tử hydro liên kết với cacbon bất kỳ trong 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 các sự kết hợp của chúng. Các alkyl được thế thích hợp bao gồm, ví dụ, benzyl, triflorometyl và tương tự.

Thuật ngữ "aryl," như đã sử dụng trong bản mô tả, chỉ nhóm thế thơm có thể có một vòng thơm hoặc có nhiều vòng thơm 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 tới 20 nguyên tử cacbon.

Các phương pháp thử nghiệm

Hệ số uốn được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D790-00.

Tốc độ dòng nóng chảy được đo theo phương pháp thử nghiệm ASTM D 1238-01 tại 230° với 2,16 kg của các polyme trên cơ sở 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 khống chế nhiệt độ ở $180^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$. Nito được sử dụng để làm sạch bên trong lò nhằm giữ cho mẫu không bị phân hủy 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. Dạng hình học của phễu bên trên gồm (1) Góc côn: 5:42:20 (độ:phút:giây); (2) đường kính: 25mm; (3) khe cắt: 149micromét. Dạng hình học của tấm đáy là hình trụ cỡ 25mm.

Phương pháp thử nghiệm:

- * Phễu và bộ kẹp mẫu dạng tấm được đun nóng trong lò ETC ở 180°C trong 2 giờ. Sau đó, khe hở được làm bằng không dưới sự chụp khí nito.
- * 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 165micromét bằng cách hạ thấp phễu bên trên.
- * Lực pháp tuyến được quan sát. Khi lực pháp tuyến giảm xuống $<0,05$ Newton, 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 149micromét.
- * Thử nghiệm quét tần số dao động (Oscillatory Frequency Sweep) được thực hiện dưới các điều kiện này:

- i) Thử nghiệm trễ ở 180°C trong 5 phút.
- ii) Các tần số: từ 628,3r/s tới 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 (Gc) được dò tìm bằng chương trình phân tích dữ liệu Rheology Advantage Data Analysis của hãng TA Instruments.

* $PDI = 100,000 \div Gc$ (tính theo các đơn vị Pa).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Bằng cách lấy ví dụ và không chỉ giới hạn ở các ví dụ này, các ví dụ theo sáng chế được đưa ra ở dưới.

I. Tổng hợp silyl diol este

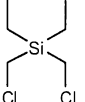
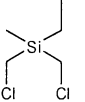
Phương pháp chung đối với bis(clometyl)đialkylsilan:

Một bình ba cổ loại 500mL được lắp cùng với bộ ngưng hồi lưu và phễu giọt được nạp 50mmol bis(clometyl)methylclosilan (bis(clometyl)điclosilan đối với dẫn xuất dietyl) và 200ml ete khan. 50mmol (120mmol đối với dẫn xuất dietyl) của alkylmagie clorua/bromua trong ete được thêm vào bình cầu này cùng với khuấy đều. Dung dịch này được khuấy trong 30 phút, và để hồi lưu cùng với đun nóng. Quá trình phản ứng được quan sát bằng GC. Sau khi hoàn thành phản ứng, hỗn hợp này được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng, và sau đó bình cầu được để trong bể nước đá và phản ứng được dập tắt bằng nước. Sau khi tách, lớp nước được chiết bằng ete ba lần. Phần chiết ete kết hợp được rửa với nước muối một lần, và được làm khô trên natri sulfat. Sau khi lọc, phần dịch lọc được cô đặc, và phần cặn được chưng cất trong chân không để tạo ra dầu không màu. Các hiệu suất đối với các quá trình điều chế này thường đạt khoảng 85%. Các dữ liệu quang phổ 1H NMR (500MHz Bruker) được thể hiện trong Bảng 3 ở dưới.

Bảng 3

Dữ liệu NMR proton đối với các Bis(clometyl)đialkylsilan

Hợp chất	Cấu trúc	Các dữ liệu quang phổ 1H NMR trong $CDCl_3$, 500-MHz, δ (ppm)
----------	----------	--

Bis(clometyl)- đimetylsilan		
Bis(clometyl)- dietylsilan		2,94 (s, 4H), 1,03 (t, 6H), 0,81 (q, 4H).
Bis(clometyl)- etylmetylsilan		2,89 (s, 4H), 0,99 (t, 3H), 0,76 (q, 2H), 0,20 (s, 3H)
Bis(clometyl)- isobutylmetylsilan		2,96 (s, 4H), 1,85 (heptat, 1H), 0,98 (d, 6H), 0,80 (d, 2H), 0,23 (s, 3H)

Bis(clometyl)đimetylsilan được mua từ hãng Gelest, Inc., Morrisville, PA.

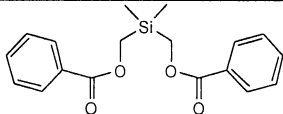
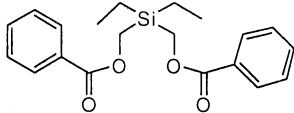
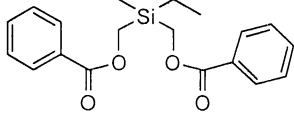
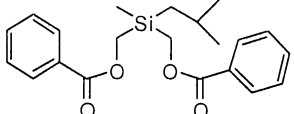
Một bình cầu ba cổ đáy tròn loại 500mL được nạp 25mmol diclơđimetylsilan, 50mmol bromclometan và 150ml THF khan. Bình cầu này được làm lạnh xuống -78 °C trong bể đá khô/axeton. Dung dịch này được bổ sung từng giọt 20ml dung dịch 2,5M butyl lithi trong các hexan trong khoảng thời gian 20 phút. Sau khi hoàn thành việc bổ sung, hỗn hợp này được khuấy ở nhiệt độ độ trong 20 phút nữa, và sau đó được làm ấm lên tới nhiệt độ trong phòng trong khoảng thời gian 1 giờ. Hỗn hợp được làm mát bằng dung dịch NH₄Cl đã bão hòa. Sau khi tách, lớp nước được chiết bằng ete (3 x 50ml), và phần chiết ete kết hợp được rửa bằng nước muối một lần và được làm khô bằng natri sulfat. Sau khi lọc, phần dịch lọc được cô. Phần cặn được chưng cất trong chân để tạo ra dầu không màu. Hiệu suất đạt khoảng 70%.

Phương pháp chung đối với Bis(benzoyloxymetyl)đialkylsilan:

Bình cầu đáy tròn loại 1000mL được nạp 0,04mol bis(clometyl)đialkylsilan, 12,8g (0,08mol) kali benzoat, và 400ml DMF khan. Hỗn hợp này được đun nóng lên 100°C cùng với khuấy mạnh. Sau khoảng thời gian từ 6 tới 8 giờ, hỗn hợp này được làm mát xuống nhiệt độ trong phòng, và sau đó được rót vào 400mL nước đá. Hỗn hợp này được chiết bằng ete (3 x 200ml). Phần chiết ete kết hợp được rửa bằng nước muối một lần (50ml) và được làm khô bằng 50g natri sulfat. Sau khi lọc, phần dịch lọc được cô đặc và được chưng cất bằng Kugelrohr trong chân không hoặc được tinh chế bằng sắc ký nhanh trên cột để tạo ra dầu không màu. Các dữ liệu quang phổ ¹H NMR được thể hiện trong Bảng 4. Các hiệu suất đối với các quá trình điều chế này thường đạt ở mức gần với 80%.

Bảng 4

Dữ liệu NMR proton đối với các silyl diol este

Hợp chất	Cấu trúc	Các dữ liệu quang phổ ^1H NMR trong CDCl_3 , δ (PPM)
Bis(benzoyloxy)đimetylsilan (IED 1)		8,00 (d, 4H), 7,55 (t, 2H), 7,40 (t, 4H), 4,20 (s, 4H), 0,30 (s, 6H).
Bis(benzoyloxy)dietylsilan (IED 2)		8,02 (d, 4H), 7,56 (t, 2H), 7,42 (t, 4H), 4,27 (s, 4H), 1,11 (t, 4H), 0,86 (q, 6H).
Bis(benzoyloxy)etylmetylsilan (IED 3)		8,00 (d, 4H), 7,54 (t, 2H), 7,40 (t, 4H), 4,21 (s, 4H), 1,08 (t, 3H), 0,83 (q, 2H), 0,26 (s, 3H).
Bis(benzoyloxy)- isobutylmetylsilan (IED 4)		8,00 (d, 4H), 7,54 (t, 2H), 7,40 (t, 4H), 4,20 (s, 4H), 1,92 (heptat, 1H), 1,00 (d, 6H), 0,86 (d, 2H), 0,30 (s, 3H).

II. Các chế phẩm tiền xúc tác

Tiền chất của tiền xúc tác được nạp, theo khối lượng nêu trong Bảng 5, vào bình cầu được trang bị khuấy cơ học và có bộ lọc đáy. 60ml dung môi hỗn hợp của TiCl_4 và clobenzen (1/1 theo thể tích) được đưa vào bình cầu này và sau đó 2,52mmol chất cho điện tử bên trong được thêm vào. Hỗn hợp này được đun nóng tới nhiệt độ phản ứng mong muốn (trong Bảng 6) và giữ ở nhiệt độ này trong 60 phút cùng với khuấy ở tốc độ 250 vòng/phút trước khi lọc chất lỏng. 60ml dung môi hỗn hợp được thêm vào một lần nữa và phản ứng được để liên tục ở cùng nhiệt độ được mong muốn trong 60 phút cùng với khuấy trước khi lọc. Quy trình này được lặp lại một lần. 70ml iso-octan được sử dụng để rửa chất rắn thu được ở nhiệt độ môi trường. Sau khi dung môi được loại bỏ bằng cách lọc, chất rắn được làm khô bằng dòng N_2 .

Bảng 5

Tiền chất của tiền xúc tác	Khối lượng
MagTi-1	3,0g
ME	3,0g
SHAC TM 310	2,0g
0074-45-1	3,24g

MagTi-1 (MagTi) là tiền chất Mg/Ti trộn lẫn có thành phần là $\text{Mg}_3\text{Ti}(\text{OEt})_8\text{Cl}_2$. ME (MagMo) dùng để chỉ magie etoxit. SHACTM 310 là tiền xúc tác chứa benzoat

(tiền chất của tiền xúc tác BenMag được tạo ra từ tiền chất của 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. Hợp chất 0074-45-1 là sản phẩm cộng MgCl_2 của EtOH sau khi loại bỏ một phần EtOH ở -90°C dưới dòng N_2 . Hàm lượng Ti đối với mỗi trong số các chế phẩm tiền xúc tác thu được được liệt kê trong Bảng 6.

Bảng 6
Các chế phẩm tiền xúc tác

Mô tả (IED/Tiền chất)	ID#	Ti%	DiBP % khối lượng	Điol este % khối lượng	EB % khối lượng
IED 1/MagTi@115°C	2549-8-1	2,33		NM	NM
IED 1/Mg(OEt) ₂ @100°C	1332-46-3	5,24		12,05	2,36
IED 1/ MgCl ₂ •EtOH @100°C	1332-46-4	4,04		14,25	1,03
*DE/MagTi @115°C	1332-45-1	2,79		NM	0,11
*DiBP/MagTi @ 115°C	2549-8-2	2,84	NM		
*DiBP/MagTi @ 115°C	1332-45-2	3,22	13,56		
IED 1/SHAC™ 310 @100°C	2521-19-2	3,27		NM	0,20
IED 1/SHAC™ 310 @100°C	2549-8-3	2,44		NM	NM
IED 1/SHAC 310™ @100°C	1332-46-1	2,62		15,12	0,39
DE/SHAC 310™ @100°C	1332-45-3	2,46		NM	0,45
*DIBP/SHAC 310™ @100°C	2521-19-3	3,49	17,62		1,00
*DIBP/SHAC 310™ @100°C	2549-8-4	3,90	NM		NM
*DIBP/SHAC 310™ @100°C	1332-44-1	3,40	23,95		1,20
*DIBP/SHAC 310™ @100°C	1332-45-4	3,80	20,59		1,27
IED 2/SHAC 310™ @100°C	1332-44-2	3,19		NM	0,31
IED 3/SHAC 310™ @100°C	1332-44-3	2,86		NM	0,58
IED 4/SHAC 310™ @100°C	1332-44-4	3,06		NM	2,62

*= So sánh

DIBP = di-isobutylphthalat

IED = chất cho điện tử bên trong (từ Bảng 4)

DE = 2,2-dimetyl-1,3-propylen glycol đibenzoat

% khối lượng = trên tổng khối lượng của tiền xúc tác

NM = Không được đo

III. Quy trình trùng hợp

Quá trình trùng hợp được thực hiện trong propylen lỏng trong nồi hấp loại 1 gallon (3,78lít). Sau khi điều hòa, các thiết bị phản ứng được nạp 1375g propylen và một lượng đã định của hydro và đưa tới 62°C . Chất cho điện tử bên ngoài (hoặc DCPDMS hoặc NPTMS) được thêm vào dung dịch 0,27M triethylalumin trong isooctan, huyền phù đặc chất xúc tác 5% khối lượng trong dầu khoáng (như nêu trong các bảng dữ liệu ở dưới) 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 khống chế tới 67°C. Tổng thời gian trùng hợp là 1 giờ. Tính năng của chất xúc tác và các đặc tính của polyme thu được được đưa ra trong các Bảng từ 7 tới 10.

Bảng 7

Đặc tính của các chất xúc tác được làm từ tiền chất của tiền xúc tác MagMo và MagTi

Mô tả tiền xúc tác	Số hiệu chất xúc tác	EED	Chất xúc tác (mg)	TEAI (mmol)	Al/EED	H ₂ (scc)	Hoạt tính (kg/g-giờ)	BD (g/cc)	MF	XS (% khối lượng)	PDI	Mô đun (kpsi)
IED 1/MagTi@115°C	2549-8-1	DCPDMS	17,4	2,00	8	2000	11,8	0,31	1,9	5,03	5,38	
IED 1/Mg(OEt) ₂ @100°C	1332-46-3	DCPDMS	14,6	2,00	8	5000	8,8	0,20	79,1	7,59		
			14,6	2,00	8	400	6,4	0,19	2,0	8,11	6,14	
IED 1/MgCl ₂ .n(EtOH)@100°C	1332-46-4	DCPDMS	17,4	2,00	8	3000	12,9	0,32	6,8	5,88		
			16,4	2,00	8	400	7,6	0,31	1,4	7,96	7,73	
*DE/MagTi@115°C	1332-45-1	DCPDMS	15,7	2,00	8	1870	8,9	0,23	2,0	6,02	6,85	
*DiBP/MagTi@115°C	2549-8-2	DCPDMS	11,8	2,00	8	1300	39,6	0,40	4,7	3,34	4,92	
	1332-45-2	DCPDMS	11,6	2,00	8	1250	38,6	0,37	5,3	3,23		214

*= So sánh

DCPDMS = đixyclopentyldimetoxy silan dibenzoat

DIBP = diisobutylphthalat

IED = chất cho điện tử bên trong (từ Bảng 4)

XS = các chất tan trong xylen

BD = tỷ trọng khối đã sa lắng

DE = 2,2-đimetyl-1,3-propylen glycol

EED = chất cho điện tử bên ngoài

MF = Tốc độ dòng nóng chảy (g/10phút)

Dữ liệu trong bảng 7 cho thấy rằng các tiền xúc tác được tạo ra bằng cách sử dụng silyl diol este IED 1 tạo ra các polyme trên cơ sở propylen có PDI rộng hơn đáng kể so với các polyme trên cơ sở propylen được tạo ra bằng tiền xúc tác chứa DiBP làm chất cho điện tử bên trong.

Bảng 8

Tính năng của các chất xúc tác được tạo ra từ tiền chất của tiền xúc tác BenMag

Mô tả tiền xúc tác	Số hiệu chất xúc tác	EED	Chất xúc tác (mg)	TEAL (mmol)	Al/EED	H ₂ (sec)	Hoạt tính (kg/g-giờ)	BD (g/cc)	MF	XS (% khối lượng)	PDI	Mô đun (kpsi)
IED 1/SHAC™ 100°C 310 @	2521-19-2	DCPDMS	16,3	1,00	4	1870	22,3	0,38	0,9	2,4		
			16,3	2,00	8	3740	27,9	0,41	1,1	3,52		
			16,3	2,00	8	7480	24,1	0,39	9,4	3,18		
			16,3	1,00	4	7480	24,4	0,37	7,0	3,80		
			16,3	1,00	4	3740	24,0	0,39	0,5	2,78		
		NPTMS	16,3	1,00	4	1400	22,1	0,39	<0,2	1,88		
			16,3	2,00	8	2800	23,5	0,41	0,4	2,63		
			16,3	2,00	8	5600	21,0	0,40	5,3	2,75		
			16,3	1,00	4	2800	22,5	0,40	1,4	2,94		
			16,3	1,00	4	5600	20,4	0,39	2,9	2,49		
DE/SHAC™ 310 @100°C	2549-8-3	DCPMS	11,8	2,00	8	5000	28,4	0,40	4,1	3,11		
			11,8	2,00	8	7400	29,0	0,41	5,6	3,18	7,03	
	1332-46-1	DCPDMS	16,1	2,00	8	5000	31,8	0,39	3,3	3,21		248 (1711.10 ³ KPa)
	1332-45-3	DCPDMS	10,6	2,00	8	15500	28,3	0,40	43,8	4,09		
DIBP/SHAC™ 310 @100°C			10,6	2,00	8	5000	26,5	0,41	1,7	3,64	7,16	253 (1745.10 ³ KPa)
			12,8	2,00	8	10000	24,6	0,39	11,8	2,47		
	2521-19-3	NPTMS	16,4	1,00	4	1400	19,7	0,39	4,9	3,69		
		DCPDMS	16,4	1,00	4	1870	24,9	0,38	3,0	3,29		
	2549-8-4	DCPDMS	17,4	2,00	8	2000	28,9	0,40	2,6	3,78	5,26	
			9,3	2,00	8	1300	33,0	0,41	3,3	3,19	4,61	
	1332-44-1	DCPDMS	11,3	2,00	8	1200	30,0	0,38	2,0	3,73		216 (1490.10 ³ KPa)
	1332-45-4	DCPDMS	11,3	2,00	8	1870	34,4	0,39	11,1	4,25		
			11,3	2,00	8	850	28,0	0,40	2,5	3,59	4,96	231 (1593.10 ³ KPa)
			11,3	2,00	8	900	26,3	0,40	2,3	3,28	5,06	232 (1600.10 ³ KPa)

BD = tỷ trọng khối đã sa lắng

DE = 2,2-đimetyl-1,3-propylen glycol đibenzoat

EED = chất cho điện tử bên ngoài

MF = tốc độ dòng nóng chảy (g/10phút)

XS = các chất tan trong xylen

DCPDMS = đixyclopentylđimetoxysilan

DIBP = đì-isobutylphthalat

IED = chất cho điện tử bên trong (từ Bảng 4)

NPTMS = n-propyltrimetoxysilan

Việc so sánh dữ liệu trong Bảng 7 và Bảng 8 cho thấy rằng hoạt tính xúc tác và tính chọn lọc lập thể được cải thiện nhờ sử dụng tiền chất magie clorua chứa benzoat (BenMag) đồng thời PDI rộng vẫn được duy trì đối với cả hai loại chất cho điện tử silyl diol este (IED 1) hoặc diol este đơn (DE). Ngoài ra, không có sự cải thiện đáng kể về cả PDI lẫn hệ số uốn đối với cả hai chất cho điện tử bên trong IED 1 và DE so với chất xúc tác trên cơ sở.

Bảng 9

Tính năng của các chất xúc tác có tiền chất BenCat và chất cho điện tử bên trong silyl diol este

Tiền xúc tác Description	Chất xúc tác Số	EED	Chất xúc tác (mg)	TEAL (mmol)	Al/ SCA	H ₂ (sec)	Hoạt tính (kg/g-giờ)	BD (g/cc)	MF	XS (% khối lượng)	PDI	Mô đun (kpsi)
IED 1/SHAC 310 @ 100°C	2521-19-2	DCPDMS	16,3	1,00	4	1870	22,3	0,38	0,93	2,4		
			16,3	2,00	8	3740	27,9	0,41	1,13	3,52		
			16,3	2,00	8	7480	24,1	0,39	9,39	3,18		
			16,3	1,00	4	7480	24,4	0,37	6,96	3,80		
			16,3	1,00	4	3740	24,0	0,39	0,51	2,78		
		NPTMS	16,3	1,00	4	1400	22,1	0,39	<0,22	1,88		
			16,3	2,00	8	2800	23,5	0,41	0,41	2,63		
			16,3	2,00	8	5600	21,0	0,40	5,34	2,75		
			16,3	1,00	4	2800	22,5	0,40	1,40	2,94		
			16,3	1,00	4	5600	20,4	0,39	2,89	2,49		
IED 2/SHAC 310 @ 100°C	2549-8-3	DCPMS	11,8	2,00	8	5000	28,4	0,40	4,12	3,11		
			11,8	2,00	8	7400	29,0	0,41	5,60	3,18	7,03	
	1332-46-1	DCPDMS	16,1	2,00	8	5000	31,8	0,39	3,27	3,21		248 (1711.10 ³ KPa)
	1332-44-2	DCPDMS	15,3	2,00	8	1870	31,8	0,41	0,39	2,73		
			15,3	2,00	8	5000	20,9	0,41	2,34	1,40	6,88	269 (1856. 10 ³ KPa)
			10,2	2,00	8	10000	34,2	0,40	10,79	3,28	6,93	270 (1863.10 ³ KPa)
	1332-44-3	DCPDMS	15,0	2,00	8	1870	40,2	0,41	0,40	1,82		
			14,8	2,0	4	1870	45,8	0,39	0,13	2,13		
			9,9	2,00	4	2750	42,3	0,41	1,57	3,00	6,56	250 (172510 ³ KPa)
	1332-44-4	DCPDMS	9,9	2,00	8	3000	38,5	0,40	1,20	2,97	6,29	246 (1697. 10 ³ KPa)
IED 3/SHAC 310			9,9	2,00	8	4500	34,4	0,42	3,77	3,13	6,57	252 (1738. 10 ³ KPa)
			9,9	2,00	8	5000	42,4	0,42	4,17	3,82	6,25	262 (1807. 10 ³ KPa)
			9,9	2,00	8	5000	32,3	0,38	4,73	2,78	6,33	
			9,9	2,00	8	1000	40,5	0,41	18,31	2,81		
			7,9	2,00	8	15000	34,9	0,40	53,34	3,58		
			7,9			17500	27,1	0,37	173,32	4,78		
IED 4/SHAC 310 @ 100°C												

BD= tỷ trọng khối đa sa lạng

DCPDMS = đixyclopentylđimetoxysilan

EED = chất cho điện tử bên ngoài

IED = chất cho điện tử bên trong (từ Bảng 4)

MF = Tốc độ dòng nóng chảy (g/10phút)

NPTMS =n-propyltrimetoxysilan

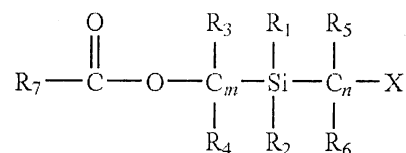
XS = các chất tan trong xylene

Dữ liệu trong Bảng 9 cho thấy rằng hoạt tính xúc tác và tính chọn lọc lập thể có thể được cải biến bằng cách thay đổi cấu trúc của silyl diol este, trong khi tính năng của chất xúc tác và các đặc tính của polyme vẫn khác biệt với chất xúc tác trên cơ sở DiBP.

Điều đặc biệt được nhắc đến là sáng chế này không chỉ giới hạn ở các phương án và các ví dụ minh họa nêu ở đây, mà còn bao gồm các dạng được 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 là cũng nằm trong phạm vi của yêu cầu bảo hộ dưới đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm tiền xúc tác quá trình trùng hợp olefin bao gồm: hỗn hợp của gốc magie, gốc titan, và chất cho điện tử bên trong, chất cho điện tử bên trong này chứa silyl este có cấu trúc:

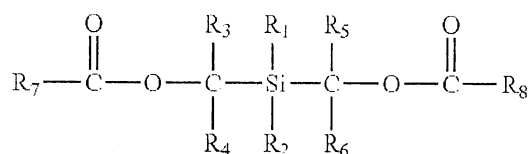


trong đó m bằng 1 dùng để chỉ hydrocarbyl có cùng số nguyên tử cacbon, n bằng 1 dùng để chỉ hydrocarbyl có cùng số nguyên tử cacbon, R₁-R₇ là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm chỉ bao gồm hydro, nhóm hydrocarbyl đã được thể có 1 tới 20 nguyên tử cacbon, và nhóm hydrocarbyl chưa được thể có 1 tới 20 nguyên tử cacbon; và X là nhóm cho điện tử.

2. Chế phẩm tiền xúc tác theo điểm 1, trong đó X được chọn từ nhóm chỉ 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); -OP(=O)(OR')(OR); -S(=O)R; -S(=O)₂R; -OS(=O)₂(OR); và tổ hợp của chúng; và

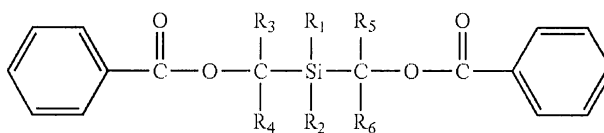
R và R' là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm R và R' được chọn từ nhóm chỉ bao gồm nhóm hydrocarbyl đã được thể có 1 tới 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl chưa được thể có 1 tới 20 nguyên tử cacbon, và tổ hợp của chúng.

3. Chế phẩm tiền xúc tác theo điểm 1, trong đó chế phẩm này chứa chất cho điện tử bên trong có cấu trúc:



trong đó R₁-R₈ là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm chỉ bao gồm hydro, nhóm hydrocarbyl đã được thể có 1 tới 20 nguyên tử cacbon, và nhóm hydrocarbyl chưa được thể có 1 tới 20 nguyên tử cacbon.

4. Chế phẩm tiền xúc tác theo điểm 1, trong đó chế phẩm này chứa chất cho điện tử bên trong có cấu trúc:



5. Chế phẩm tiền xúc tác theo điểm 1, trong đó R₃-R₆ là hydro, R₁ và R₂ là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm gồm hydro, và nhóm C₁-C₆ alkyl.
6. Chế phẩm tiền xúc tác theo điểm 1, trong đó mỗi nhóm R₁ và R₂ được chọn một cách độc lập từ nhóm chỉ bao gồm metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, và t-butyl.
7. Chế phẩm tiền xúc tác theo điểm 1, trong đó cả hai nhóm R₁ và R₂ đều là metyl.
8. Chế phẩm tiền xúc tác theo điểm 1, trong đó R₁ là metyl và R₂ là etyl.
9. Chế phẩm tiền xúc tác theo điểm 1, trong đó cả hai nhóm R₁ và R₂ đều là etyl.
10. Chế phẩm tiền xúc tác theo điểm 1, trong đó R₁ là metyl và R₂ là isobutyl.
11. Chế phẩm tiền xúc tác theo điểm 1, trong đó silyl este là bis(benzoyloxy)dimetylsilan.
12. Chế phẩm tiền xúc tác theo điểm 1, trong đó silyl este chứa bis(benzoyloxy)dietylsilan.
13. Chế phẩm tiền xúc tác theo điểm 1, trong đó silyl este chứa bis(benzoyloxy)etylmetylsilan.
14. Chế phẩm tiền xúc tác theo điểm 1, trong đó silyl este chứa bis(benzoyloxy)isobutylmetylsilan.
15. Chế phẩm chất xúc tác bao gồm: chế phẩm tiền xúc tác theo điểm 1; và một chất đồng xúc tác.
16. Chế phẩm chất xúc tác theo điểm 15, trong đó chế phẩm này bao gồm thành phần được chọn từ nhóm chỉ bao gồm chất cho điện tử bên ngoài, chất ức chế hoạt tính, và tổ hợp của chúng.
17. Quy trình sản xuất polyme trên cơ sở olefin bao gồm các bước:

cho ít nhất một olefin tiếp xúc với chế phẩm chất xúc tác chứa chế phẩm tiền xúc tác theo điểm 1 trong các điều kiện polyme hóa; và

tạo ra polyme trên cơ sở olefin.