



(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) 
1-0021746

(51)⁷ **C08F 10/06, 4/651**

(13) **B**

(21) 1-2012-02568

(22) 24.02.2011

(86) PCT/US2011/026029 24.02.2011

(87) WO2011/106497 01.09.2011

(30) 61/308,654 26.02.2010 US

(45) 25.09.2019 378

(43) 25.03.2013 300

(73) W.R. GRACE & CO.-CONN (US)

7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044, United States of America.

(72) CHEN Linfeng (US), LEUNG Tak W. (US), TAO Tao (CN), GAO Kuanqiang (CN)

(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)

(54) **ESTE AMIT ĐƯỢC HALOGEN HÓA, HỖN HỢP XÚC TÁC VÀ HỖN HỢP TIỀN XÚC TÁC CHỨA ESTE AMIT NÀY**

(57) Sáng chế đề cập đến các este amit được halogen hóa thích hợp làm chất cho điện tử nội trong hỗn hợp tiền xúc tác. Hỗn hợp xúc tác Ziegler-Natta chứa hỗn hợp tiền xúc tác theo sáng chế có hoạt tính xúc tác tăng và/hoặc độ chọn lọc xúc tác tăng và tạo ra các olefin trên cơ sở propylen có phân bố trọng lượng phân tử rộng.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các este amit được halogen hóa, hỗn hợp tiền xúc tác, hỗn hợp xúc tác chứa chúng và quy trình điều chế polyme trên cơ sở olefin.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

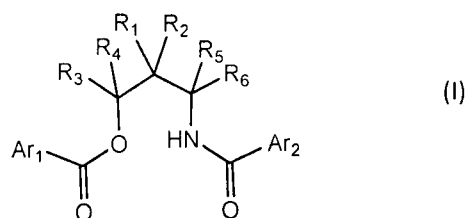
Nhu cầu toàn cầu đối với polyme trên cơ sở olefin vẫn tiếp tục phát triển vì các ứng dụng của các polyme này đang ngày càng trở nên đa dạng và tinh vi hơn. Polyme trên cơ sở olefin có phân bố trọng lượng phân tử rộng (MWD), ví dụ, có nhiều ứng dụng trong việc tạo hình bằng nhiệt; đúc ống, đúc bột xốp, đúc thổi; và màng. Đã biết hỗn hợp xúc tác để điều chế polyme trên cơ sở olefin, cụ thể là polyme trên cơ sở propylen, là hỗn hợp xúc tác Ziegler-Natta có MWD. Hỗn hợp xúc tác Ziegler-Natta thường bao gồm tiền chất của chất tiền xúc tác chứa halogenua kim loại chuyển tiếp (ví dụ, titan, crom, vanadi) gắn trên nền kim loại hoặc á kim như magie clorua hoặc silic oxit, tiền chất của chất tiền xúc tác này được tạo phức với chất đồng xúc tác như hợp chất nhôm hữu cơ. Tuy nhiên, việc điều chế polyme trên cơ sở olefin có MWD nhờ chất xúc tác Ziegler-Natta thường chỉ giới hạn ở quy trình một bình phản ứng đòi hỏi kiểm soát quy trình nghiêm ngặt và/hoặc quy trình bình phản ứng nối tiếp đòi hỏi nhiều thiết bị phản ứng.

Do việc ngày càng có nhiều ứng dụng mới của polyme trên cơ sở olefin, nên trong lĩnh vực kỹ thuật này rất cần có polyme trên cơ sở olefin có các đặc tính cải biến khác nhau. Mong muốn tạo ra hỗn hợp xúc tác Ziegler-Natta để điều chế được polyme trên cơ sở olefin, và đặc biệt là polyme trên cơ sở propylen, có phân bố trọng lượng phân tử rộng (MWD) đòi hỏi ít điều kiện quy trình hơn và ít thiết bị hơn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất các este amit được halogen hóa, và tiền chất của chất tiền xúc tác và hỗn hợp xúc tác chứa các este amit này. Hỗn hợp xúc tác chứa este amit được halogen hóa tìm thấy ứng dụng trong các quy trình polyme hóa olefin. Hỗn hợp xúc tác chứa este amit được halogen hóa theo sáng chế có hoạt tính xúc tác cao, độ chọn lọc cao, và tạo ra các olefin trên cơ sở propylen với hệ số đẳng cấu cao và phân bố trọng lượng phân tử rộng.

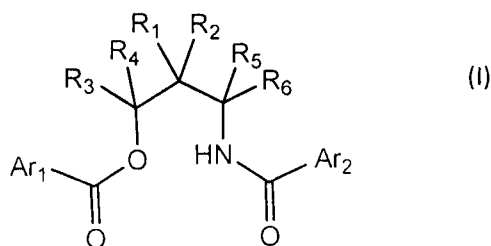
Theo một phương án, sáng chế đề xuất este amit được halogen hóa. Este amit được halogen hóa có công thức cấu trúc (I) dưới đây:



trong đó:

R_1 - R_6 là giống nhau hoặc khác nhau; mỗi R_1 - R_6 được chọn từ hydro, halogen, và nhóm alkyl không vòng có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon; ít nhất một trong số các gốc R_1 - R_6 là nhóm alkyl không vòng; Ar_1 và Ar_2 là giống nhau hoặc khác nhau; mỗi Ar_1 và Ar_2 được chọn từ nhóm aryl có từ 6 đến 20 nguyên tử cacbon, và nhóm arylalkyl có từ 7 đến 20 nguyên tử cacbon; ít nhất một trong số các gốc Ar_1 và Ar_2 được halogen hóa.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất hỗn hợp tiền xúc tác. Hỗn hợp tiền xúc tác này bao gồm dạng kết hợp của gốc magie, gốc titan và chất cho điện tử nội. Chất cho điện tử nội này bao gồm este amit được halogen hóa. Este amit được halogen hóa này có công thức cấu trúc (I) dưới đây:



trong đó:

R_1 - R_6 là giống nhau hoặc khác nhau; mỗi R_1 - R_6 được chọn từ hydro, halogen, nhóm hydrocarbyl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và nhóm hydrocarbyl được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon; Ar_1 và Ar_2 là giống nhau hoặc khác nhau; mỗi Ar_1 và Ar_2 được chọn từ nhóm aryl có từ 6 đến 20 nguyên tử cacbon và nhóm arylalkyl có từ 7 đến 20 nguyên tử cacbon; ít nhất một trong số các gốc Ar_1 và Ar_2 được halogen hóa.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất hỗn hợp xúc tác. Hỗn hợp xúc tác này bao gồm hỗn hợp tiền xúc tác và chất đồng xúc tác. Hỗn hợp tiền xúc tác này bao gồm chất cho điện tử nội là este amit được halogen hóa. Este amit được halogen hóa này có công thức cấu trúc (I).

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình điều chế polyme trên cơ sở olefin. Quy trình này bao gồm bước cho olefin, trong các điều kiện polyme hoá, tiếp xúc với hỗn hợp xúc tác. Hỗn hợp xúc tác này bao gồm este amit được halogen hóa có công thức cấu trúc (I). Quy trình này còn bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở olefin.

Một ưu điểm của sáng chế là tạo ra được hỗn hợp tiền xúc tác cải tiến.

Một ưu điểm nữa của sáng chế là tạo ra được hỗn hợp xúc tác cải tiến cho quá trình polyme hóa polyme trên cơ sở olefin.

Một ưu điểm nữa của sáng chế là tạo ra được hỗn hợp xúc tác không chứa phthalat và tạo ra được polyme trên cơ sở olefin không chứa phthalat.

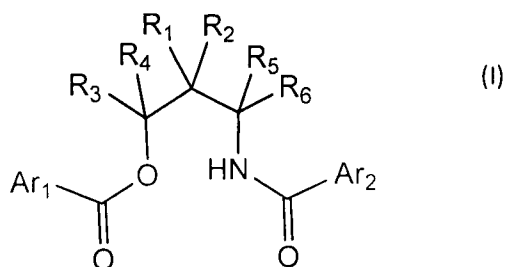
Một ưu điểm nữa của sáng chế là thu được hỗn hợp xúc tác để điều chế polyme trên cơ sở propylen có phân bố trọng lượng phân tử rộng và/hoặc hệ số đẳng cấu cao.

Một ưu điểm nữa của sáng chế là thu được hỗn hợp xúc tác để điều chế polyme trên cơ sở propylen có phân bố trọng lượng phân tử rộng trong một bình phản ứng.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề xuất este amit được halogen hóa và chất tiền xúc tác/hỗn hợp xúc tác chứa chúng và polyme trên cơ sở olefin được tạo ra từ đó. Thuật ngữ

“este amit được halogen hóa,” như được sử dụng trong bản mô tả này là este amit có công thức cấu trúc (I):



trong đó:

R_1 - R_6 là giống nhau hoặc khác nhau; mỗi R_1 - R_6 được chọn từ hydro, halogen, và nhóm hydrocarbyl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon; Ar_1 và Ar_2 là giống nhau hoặc khác nhau; mỗi Ar_1 và Ar_2 được chọn từ nhóm aryl có từ 6 đến 20 nguyên tử cacbon và nhóm arylalkyl có từ 7 đến 20 nguyên tử cacbon; ít nhất một trong số các gốc Ar_1 và Ar_2 được halogen hóa. Nói cách khác, ít nhất một nguyên tử halogen (F, Cl, Br, I) được liên kết với Ar_1 , và/hoặc Ar_2 .

Hai hoặc nhiều R_1 - R_6 có thể liên kết để tạo ra cấu trúc một vòng hoặc nhiều vòng. Ar_1 và/hoặc Ar_2 có thể là cấu trúc một vòng thơm hoặc nhiều vòng thơm. Ar_1 và/hoặc Ar_2 cũng có thể bao gồm phần tử thể mạch thẳng, mạch nhánh, không vòng hoặc vòng. Các ví dụ không giới hạn về Ar_1 và/hoặc Ar_2 bao gồm nhóm phenyl, nhóm naphthyl, nhóm anthraxenyl, và nhóm phenanthrenyl.

Trong bản mô tả này, thuật ngữ "hydrocarbyl" hoặc "hydrocacbon" là phần tử thể chỉ chứa hydro và nguyên tử cacbon, bao gồm các nhóm phân nhánh hoặc không phân nhánh, bão hoà hoặc không bão hoà, vòng, đa vòng, được ngưng tụ, hoặc không vòng, và hỗn hợp của chúng. Các ví dụ không giới hạn về các nhóm hydrocarbyl bao gồm các nhóm alkyl-, xycloalkyl-, alkenyl-, alkadienyl-, xycloalkenyl-, xycloalkadienyl-, aryl-, aralkyl, alkylaryl-, và alkynyl-.

Trong bản mô tả này, thuật ngữ "hydrocarbyl được thế" hoặc "hydrocacbon được thế" là nhóm hydrocarbyl được thế bằng một hoặc nhiều nhóm thế không hydrocarbyl. Ví dụ không giới hạn về nhóm thế không hydrocarbyl là nguyên tử khác loại. Khi được sử dụng trong bản mô tả này,

“nguyên tử khác loại” là nguyên tử khác ngoài cacbon hoặc hydro. Nguyên tử khác loại có thể là nguyên tử không phải là cacbon từ các nhóm IV, V, VI, và VII của Bảng nguyên tố tuần hoàn Men-đê-lê-ép. Các ví dụ không giới hạn về nguyên tử khác loại bao gồm: halogen (F, Cl, Br, I), N, O, P, B, S, và Si. Nhóm hydrocarbyl được thể cũng bao gồm nhóm halohydrocarbyl và nhóm hydrocarbyl chứa silic. Trong bản mô tả này, thuật ngữ “halohydrocarbyl” nhóm là nhóm hydrocarbyl được thể bằng một hoặc nhiều nguyên tử halogen.

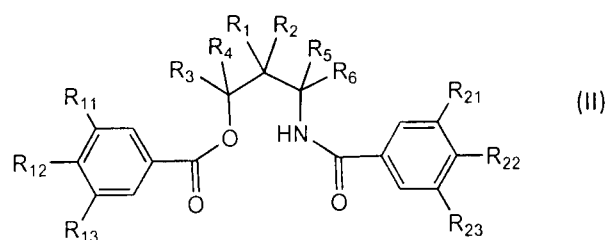
Theo một phương án, ít nhất một, hoặc ít nhất hai, hoặc ít nhất ba, trong số R_1 - R_6 là nhóm hydrocarbyl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Theo phương án thực hiện khác, mỗi R_1 và R_2 là nhóm hydrocarbyl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm hydrocarbyl có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon.

Theo phương án thực hiện khác, mỗi R_3 và R_5 là nhóm hydrocarbyl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm hydrocarbyl có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon.

Sáng chế đề xuất este amit được halogen hóa. Theo một phương án, este amit được halogen hóa có công thức cấu trúc (I) bao gồm R_1 - R_6 , mỗi nhóm này là giống nhau hoặc khác nhau; mỗi R_1 - R_6 được chọn từ hydro, halogen, và nhóm alkyl không vòng có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, hoặc 1-6 nguyên tử cacbon; ít nhất một trong số các gốc, hoặc ít nhất hai trong số R_1 - R_6 là nhóm alkyl không vòng. Nhóm alkyl không vòng có thể được thể bằng nhóm được chọn từ halogen, a nguyên tử silic, và hỗn hợp của chúng.

Ar_1 và Ar_2 là nhóm aryl và/hoặc nhóm arylalkyl như được mô tả trên đây có ít nhất một trong số các gốc hoặc mỗi, Ar_1 và Ar_2 được halogen hóa.

Theo một phương án, este amit được halogen hóa có công thức cấu trúc (II):



trong đó:

ít nhất một trong số các gốc R_{11} - R_{13} và ít nhất một trong số các gốc R_{21} - R_{23} là nguyên tử halogen.

Theo một phương án, mỗi R_{12} và R_{22} có công thức cấu trúc (II) được chọn từ clo và/hoặc flo.

Theo một phương án, mỗi R_{12} và R_{22} có công thức cấu trúc (II) được chọn từ clo (este amit được clo hóa) và/hoặc flo (este amit được flo hóa) và ít nhất một trong số các gốc, hoặc ít nhất hai trong số, R_1 - R_6 là nhóm hydrocarbyl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Theo phương án thực hiện khác, mỗi R_1 và R_2 là nhóm hydrocarbyl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm hydrocarbyl có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon.

Theo một phương án, mỗi R_{12} - R_{22} có công thức cấu trúc (II) được chọn từ clo và/hoặc flo; mỗi R_3 và R_5 là nhóm hydrocarbyl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm hydrocarbyl có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon.

Các ví dụ không giới hạn về este amit được flo hóa bao gồm

2-((4-flobenzamido)metyl)-3-metylbutyl	4-flobenzoat,	3-((4-
luorobenzamido)metyl)-4-metylpentan-2-yl	4-flobenzoat,	4-((4-
flobenzamido)metyl)-5-metylhexan-3-yl	4-flobenzoat,	4-((4-
flobenzamido)metyl)-2,5-dimetylhexan-3-yl	4-flobenzoat,	4-((4-
flobenzamido)metyl)-2,2,5-trimetylhexan-3-yl	4-flobenzoat,	3-((4-
flobenzamido)metyl)-2,6-dimetylheptan-4-yl	4-flobenzoat,	2-((4-
flobenzamido)metyl)-3-metyl-1-phenylbutyl	4-flobenzoat,	2-((4-
flobenzamido)metyl)-4-metylpentyl	4-flobenzoat,	3-((4-flobenzamido)metyl)-5-
metylhexan-2-yl	4-flobenzoat,	4-((4-flobenzamido)metyl)-6-metylheptan-3-yl
4-flobenzoat,	4-((4-flobenzamido)metyl)-2,6-dimetylheptan-3-yl	4-flobenzoat,
4-((4-flobenzamido)metyl)-2,2,6-trimetylheptan-3-yl	4-flobenzoat,	5-((4-
flobenzamido)metyl)-2,7-dimetyloctan-4-yl	4-flobenzoat,	2-((4-
flobenzamido)metyl)-4-metyl-1-phenylpentyl	4-flobenzoat,	2-((4-
flobenzamido)metyl)-3,3-dimetylbutyl	4-flobenzoat,	3-((4-flobenzamido)metyl)-
4,4-dimetylpentan-2-yl	4-flobenzoat,	4-((4-flobenzamido)metyl)-5,5-

dimethylhexan-3-yl 4-flobenzoat, 4-((4-flobenzamido)metyl)-2,5,5-
 trimethylhexan-3-yl 4-flobenzoat, 4-((4-flobenzamido)metyl)-2,2,5,5-
 tetramethylhexan-3-yl 4-flobenzoat, 3-((4-flobenzamido)metyl)-2,2,6-
 trimethylheptan-4-yl 4-flobenzoat, 2-((4-flobenzamido)metyl)-3,3-dimetyl-1-
 phenylbutyl 4-flobenzoat, 3-(4-flobenzamido)-2-phenylpropyl 4-flobenzoat, 4-
 (4-flobenzamido)-3-phenylbutan-2-yl 4-flobenzoat, 1-(4-flobenzamido)-2-
 phenylpentan-3-yl 4-flobenzoat, 1-(4-flobenzamido)-4-metyl-2-phenylpentan-3-
 yl 4-flobenzoat, 1-(4-flobenzamido)-4,4-dimetyl-2-phenylpentan-3-yl 4-
 flobenzoat, 1-(4-flobenzamido)-5-metyl-2-phenylhexan-3-yl 4-flobenzoat, 3-(4-
 flobenzamido)-1,2-diphenylpropyl 4-flobenzoat, 3-((4-flobenzamido)metyl)-3-
 isopropyl-5-methylhexan-2-yl 4-flobenzoat, 4-((4-flobenzamido)metyl)-4-
 isopropyl-6-methylheptan-3-yl 4-flobenzoat, 4-((4-flobenzamido)metyl)-4-
 isopropyl-2,6-dimethylheptan-3-yl 4-flobenzoat, 4-((4-flobenzamido)metyl)-4-
 isopropyl-2,2,6-trimethylheptan-3-yl 4-flobenzoat, 5-((4-flobenzamido)metyl)-5-
 isopropyl-2,7-dimetyloctan-4-yl 4-flobenzoat, 2-((4-flobenzamido)metyl)-2-
 isopropyl-4-metyl-1-phenylpentyl 4-flobenzoat, 3-((4-flobenzamido)metyl)-3-
 isopropyl-4-methylpentan-2-yl 4-flobenzoat, 4-((4-flobenzamido)metyl)-4-
 isopropyl-5-methylhexan-3-yl 4-flobenzoat, 4-((4-flobenzamido)metyl)-4-
 isopropyl-2,5-dimethylhexan-3-yl 4-flobenzoat, 4-((4-flobenzamido)metyl)-4-
 isopropyl-2,2,5-trimethylhexan-3-yl 4-flobenzoat, 3-((4-flobenzamido)metyl)-3-
 isopropyl-2,6-dimethylheptan-4-yl 4-flobenzoat, 2-((4-flobenzamido)metyl)-2-
 isopropyl-3-metyl-1-phenylbutyl 4-flobenzoat, 3-((4-flobenzamido)metyl)-3-
 isobutyl-5-methylhexan-2-yl 4-flobenzoat, 4-((4-flobenzamido)metyl)-4-isobutyl-
 6-methylheptan-3-yl 4-flobenzoat, 4-((4-flobenzamido)metyl)-4-isobutyl-2,6-
 dimethylheptan-3-yl 4-flobenzoat, 4-((4-flobenzamido)metyl)-4-isobutyl-2,2,6-
 trimethylheptan-3-yl 4-flobenzoat, 5-((4-flobenzamido)metyl)-5-isobutyl-2,7-
 dimetyloctan-4-yl 4-flobenzoat, 4-(4-flobenzamido)pentan-2-yl 4-flobenzonat,
 và 2-((4-flobenzamido)metyl)-2-isobutyl-4-metyl-1-phenylpentyl 4-flobenzoat.

Các ví dụ không giới hạn về este amit được clo hóa bao gồm 2-((4-
 clobenzamido)metyl)-3-metylbutyl 4-clobenzoat, 3-((4-clobenzamido)metyl)-4-

methylpentan-2-yl 4-clobenzoat, 4-((4-clobenzamido)metyl)-5-methylhexan-3-yl
 4-clobenzoat, 4-((4-clobenzamido)metyl)-2,5-dimethylhexan-3-yl 4-clobenzoat,
 4-((4-clobenzamido)metyl)-2,2,5-trimethylhexan-3-yl 4-clobenzoat, 3-
 ((4-clobenzamido)metyl)-2,6-dimethylheptan-4-yl 4-clobenzoat, 2-((4-
 clobenzamido)metyl)-3-metyl-1-phenylbutyl 4-clobenzoat, 2-((4-
 clobenzamido)metyl)-4-methylpentyl 4-clobenzoat, 3-((4-clobenzamido)metyl)-
 5-methylhexan-2-yl 4-clobenzoat, 4-((4-clobenzamido)metyl)-6-methylheptan-3-yl
 4-clobenzoat, 4-((4-clobenzamido)metyl)-2,6-dimethylheptan-3-yl 4-clobenzoat,
 4-((4-clobenzamido)metyl)-2,2,6-trimethylheptan-3-yl 4-clobenzoat, 5-((4-
 clobenzamido)metyl)-2,7-dimethyloctan-4-yl 4-clobenzoat, 2-((4-
 clobenzamido)metyl)-4-metyl-1-phenylpentyl 4-clobenzoat, 2-((4-
 clobenzamido)metyl)-3,3-dimethylbutyl 4-clobenzoat, 3-((4-
 clobenzamido)metyl)-4,4-dimethylpentan-2-yl 4-clobenzoat, 4-((4-
 clobenzamido)metyl)-5,5-dimethylhexan-3-yl 4-clobenzoat, 4-((4-
 clobenzamido)metyl)-2,5,5-trimethylhexan-3-yl 4-clobenzoat, 4-((4-
 clobenzamido)metyl)-2,2,5,5-tetramethylhexan-3-yl 4-clobenzoat, 3-((4-
 clobenzamido)metyl)-2,2,6-trimethylheptan-4-yl 4-clobenzoat, 2-((4-
 clobenzamido)metyl)-3,3-dimetyl-1-phenylbutyl 4-clobenzoat, 3-(4-
 clobenzamido)-2-phenylpropyl 4-clobenzoat, 4-(4-clobenzamido)-3-
 phenylbutan-2-yl 4-clobenzoat, 1-(4-clobenzamido)-2-phenylpentan-3-yl 4-
 clobenzoat, 1-(4-clobenzamido)-4-metyl-2-phenylpentan-3-yl 4-clobenzoat, 1-
 (4-clobenzamido)-4,4-dimetyl-2-phenylpentan-3-yl 4-clobenzoat, 1-(4-
 clobenzamido)-5-metyl-2-phenylhexan-3-yl 4-clobenzoat, 3-(4-clobenzamido)-
 1,2-diphenylpropyl 4-clobenzoat, 3-((4-clobenzamido)metyl)-3-isopropyl-5-
 methylhexan-2-yl 4-clobenzoat, 4-((4-clobenzamido)metyl)-4-isopropyl-6-
 methylheptan-3-yl 4-clobenzoat, 4-((4-clobenzamido)metyl)-4-isopropyl-2,6-
 dimethylheptan-3-yl 4-clobenzoat, 4-((4-clobenzamido)metyl)-4-isopropyl-2,2,6-
 trimethylheptan-3-yl 4-clobenzoat, 5-((4-clobenzamido)metyl)-5-isopropyl-2,7-
 dimethyloctan-4-yl 4-clobenzoat, 2-((4-clobenzamido)metyl)-2-isopropyl-4-
 metyl-1-phenylpentyl 4-clobenzoat, 3-((4-clobenzamido)metyl)-3-isopropyl-4-

metylpentan-2-yl 4-clobenzoat, 4-((4-clobenzamido)metyl)-4-isopropyl-5-
 metylhexan-3-yl 4-clobenzoat, 4-((4-clobenzamido)metyl)-4-isopropyl-2,5-
 dimethylhexan-3-yl 4-clobenzoat, 4-((4-clobenzamido)metyl)-4-isopropyl-2,2,5-
 trimethylhexan-3-yl 4-clobenzoat, 3-((4-clobenzamido)metyl)-3-isopropyl-2,6-
 dimethylheptan-4-yl 4-clobenzoat, 2-((4-clobenzamido)metyl)-2-isopropyl-3-
 metyl-1-phenylbutyl 4-clobenzoat, 3-((4-clobenzamido)metyl)-3-isobutyl-5-
 metylhexan-2-yl 4-clobenzoat, 4-((4-clobenzamido)metyl)-4-isobutyl-6-
 metylheptan-3-yl 4-clobenzoat, 4-((4-clobenzamido)metyl)-4-isobutyl-2,6-
 dimethylheptan-3-yl 4-clobenzoat, 4-((4-clobenzamido)metyl)-4-isobutyl-2,2,6-
 trimethylheptan-3-yl 4-clobenzoat, 5-((4-clobenzamido)metyl)-5-isobutyl-2,7-
 dimetyloctan-4-yl 4-clobenzoat, 4-(4-cloobenzamido)pentan-2-yl 4-
 clobenzonat, và 2-((4-clobenzamido)metyl)-2-isobutyl-4-metyl-1-phenylpentyl
 4-clobenzoat.

Theo một phương án, mỗi R_{12} và R_{22} có công thức cấu trúc (II) là flo và mỗi R_3 và R_5 là nhóm metyl.

Theo một phương án, mỗi R_{12} và R_{22} có công thức cấu trúc (II) là flo và mỗi R_1 và R_2 là nhóm metyl.

Theo một phương án, mỗi R_{12} và R_{22} có công thức cấu trúc (II) là flo và mỗi R_1 và R_2 là nhóm isopropyl.

Theo một phương án, mỗi R_{12} và R_{22} có công thức cấu trúc (II) là flo và mỗi R_1 và R_2 là nhóm isobutyl.

Theo một phương án, mỗi R_{12} và R_{22} có công thức cấu trúc (II) là flo, R_1 là nhóm isopropyl, và R_2 là nhóm isobutyl.

Theo một phương án, mỗi R_{12} và R_{22} có công thức cấu trúc (II) là clo và mỗi R_3 và R_5 là nhóm metyl.

Theo một phương án, mỗi R_{12} và R_{22} là clo và mỗi R_1 và R_2 là nhóm metyl.

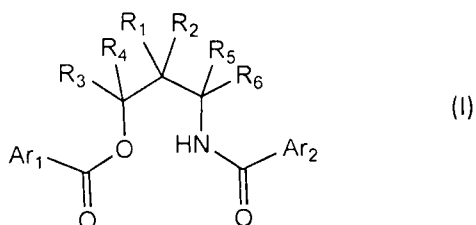
Theo một phương án, mỗi R_{12} và R_{22} là clo và mỗi R_1 và R_2 là nhóm isopropyl.

Theo một phương án, mỗi R_{12} và R_{22} là clo và mỗi R_1 và R_2 là nhóm isobutyl.

Theo một phương án, mỗi R_{12} và R_{22} có công thức cấu trúc (II) là clo, R_1 là nhóm isopropyl, và R_2 là nhóm isobutyl.

Este amit được halogen hóa theo sáng chế có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án được mô tả trong bản mô tả này.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất hỗn hợp tiền xúc tác. Hỗn hợp tiền xúc tác bao gồm dạng kết hợp của gốc magie, gốc titan và chất cho điện tử nội. Nói cách khác, hỗn hợp tiền xúc tác là sản phẩm phản ứng của tiền chất của chất tiền xúc tác, este amit được halogen hóa, chất halogen hóa tùy ý, và chất titan hóa tùy ý. Chất cho điện tử nội bao gồm este amit được halogen hóa có công thức cấu trúc (I):



trong đó:

R_1 - R_6 là giống nhau hoặc khác nhau; mỗi R_1 - R_6 được chọn từ hydro, halogen, và nhóm hydrocarbyl được thế/không được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử; Ar_1 và Ar_2 là giống nhau hoặc khác nhau; mỗi Ar_1 và Ar_2 được chọn từ nhóm aryl có từ 6 đến 20 nguyên tử và nhóm arylalkyl có từ 7 đến 20 nguyên tử cacbon; ít nhất một trong số các gốc Ar_1 và Ar_2 được halogen hóa.

a) Hai hoặc nhiều R_1 - R_6 có thể liên kết để tạo ra cấu trúc một vòng hoặc nhiều vòng như được mô tả trên đây. Ar_1 và Ar_2 có thể là hợp chất hoặc cấu trúc bất kỳ như được mô tả trên đây. Chất cho điện tử nội có thể là chất bất kỳ trong số các este amit được halogen hóa trên đây.

Hỗn hợp tiền xúc tác được điều chế bởi halogen hóa/titan hóa tiền chất của chất tiền xúc tác với sự có mặt của chất cho điện tử nội. Khi được sử dụng trong bản mô tả này, “chất cho điện tử nội” là hợp chất được bổ sung hoặc được

tạo thành trong quá trình tạo thành hỗn hợp tiền xúc tác, có thể chuyển ít nhất một cặp điện tử cho một hoặc nhiều kim loại có mặt trong hỗn hợp tiền xúc tác thu được. Chất cho điện tử nội bao gồm este amit được thể. Không giới hạn bởi lý thuyết bất kỳ, tin rằng trong quá trình halogen hoá và titan hóa, chất cho điện tử nội sẽ (1) điều hòa sự tạo thành của các vị trí hoạt tính, (2) điều hòa vị trí của titan trên chất nền trên cơ sở magie và nhờ đó làm tăng độ chọn lọc chất xúc tác lập thể, (3) tạo điều kiện thuận lợi để chuyển hoá các gốc magie và titan vào các halogenua tương ứng và (4) điều hòa kích cỡ vi tinh thể của chất nền magie halogenua trong suốt quá trình chuyển hoá. Do vậy, sáng chế đề xuất chất cho điện tử nội tạo ra hỗn hợp tiền xúc tác với độ chọn lọc lập thể tăng.

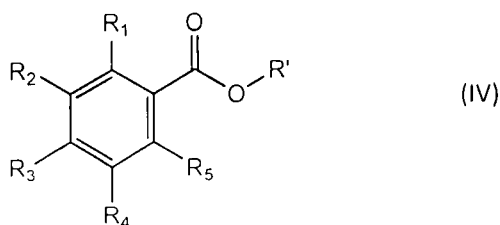
Tiền chất của chất tiền xúc tác có thể là hợp chất gốc magie (MagMo), hợp chất kim loại được trộn magie (MagMix), hoặc hợp chất magie clorua chứa benzoat (BenMag). Theo một phương án, tiền chất của chất tiền xúc tác là tiền chất gốc magie ("MagMo"). "Tiền chất MagMo" chứa magie làm thành phần kim loại duy nhất. Tiền chất MagMo bao gồm gốc magie. Các ví dụ không giới hạn về các gốc magie thích hợp bao gồm magie clorua khan và/hoặc sản phẩm cộng rượu của nó, magie alkoxit hoặc aryloxit, hỗn hợp magie alkoxy halogenua, và/hoặc magie dialkoxit hoặc aryloxit được cacbonat hóa. Theo một phương án thực hiện, tiền chất MagMo là magie di-(C₁₋₄)alkoxit. Theo phương án thực hiện khác, tiền chất MagMo là dietoxymagie.

MagMix bao gồm magie và ít nhất một nguyên tử kim loại khác. Nguyên tử kim loại khác có thể là nhóm kim loại chính hoặc kim loại chuyển tiếp, hoặc kim loại chuyển tiếp của nguyên tố nhóm IIIB – VIIB. Theo một phương án, kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm bao gồm Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, và Hf. Theo phương án thực hiện khác, tiền chất MagMix là hỗn hợp hợp chất magie/titan ("MagTi"). "Tiền chất MagTi" có công thức $Mg_dTi(OR^e)_fX_g$ trong đó R^e là gốc hydrocacbon béo hoặc thơm có từ 1 đến 14 nguyên tử cacbon hoặc COR' trong đó R' là gốc hydrocacbon béo hoặc thơm có từ 1 đến 14 nguyên tử cacbon; mỗi OR^e nhóm là 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 đến 56, hoặc nằm trong khoảng từ 2 đến 4; f nằm trong khoảng từ 2 đến 116 hoặc nằm trong khoảng từ 5 đến 15; và g nằm trong khoảng từ 0,5 đến 116, hoặc từ 1 đến 3.

Theo một phương án, tiền chất của chất tiền xúc tác là nguyên liệu magie clorua chứa benzoat. Khi được sử dụng trong bản mô tả này, “magie clorua chứa benzoat” (“BenMag”) là tiền chất của chất tiền xúc tác magie clorua (tức là, tiền chất của chất tiền xúc tác được halogen hóa) chứa chất cho điện tử nội benzoat. Nguyên liệu BenMag cũng có thể bao gồm gốc titan, như titan halogenua. Chất cho điện tử nội benzoat không bền và có thể được thay thế bằng các chất cho điện tử khác trong quá trình tổng hợp chất tiền xúc tác. Các ví dụ không giới hạn về các nhóm benzoat thích hợp bao gồm etyl benzoat, metyl benzoat, etyl p-metoxibenzoat, metyl p-etoxibenzoat, etyl p-etoxibenzoat, etyl p-clobenzoat. Theo một phương án thực hiện, nhóm benzoat là etyl benzoat. Các ví dụ không giới hạn về tiền chất của chất tiền xúc tác BenMag thích hợp bao gồm các chất xúc tác có tên thương mại SHACTM 103 và SHACTM 310 của The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

Theo một phương án, tiền chất của chất tiền xúc tác BenMag là sản phẩm của quá trình halogen hoá tiền chất của chất tiền xúc tác bất kỳ (tức là, tiền chất MagMo hoặc tiền chất MagTi) với sự có mặt của hợp chất benzoat với công thức cấu trúc (IV)



trong đó:

$R_1 - R_5$ là H, nhóm C1–C20 hydrocarbyl có thể chứa nguyên tử khác loại bao gồm F, Cl, Br, I, O, S, N, P, và Si, và R' là nhóm C1–C20 hydrocarbyl có thể tùy ý chứa (các) nguyên tử khác loại bao gồm F, Cl, Br, I, O, S, N, P, và Si.

Tốt hơn là, $R_1 - R_5$ được chọn từ H và nhóm C1 – C20 alkyl và R' được chọn từ nhóm C1 – C20 alkyl và nhóm alkoxyalkyl.

Halogen hoá/titan hóa tiền chất của chất tiền xúc tác với sự có mặt của chất cho điện tử nội tạo ra hỗn hợp tiền xúc tác bao gồm dạng kết hợp của gốc magie, gốc titan, và chất cho điện tử nội (este amit được halogen hóa). Theo một phương án, các gốc magie và titan là các halogenua tương ứng như magie clorua và titan clorua. Không bị giới hạn ở lý thuyết bất kỳ, tin rằng magie halogenua là chất nền mà titan halogenua được lắng phủ và chất cho điện tử nội được đưa vào.

Hỗn hợp tiền xúc tác thu được có hàm lượng titan nằm trong khoảng từ 1,0% khối lượng đến khoảng 6,0% khối lượng, tính theo tổng khối lượng chất rắn, hoặc nằm trong khoảng từ 1,5% khối lượng đến khoảng 5,5% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 2,0% khối lượng đến khoảng 5,0% khối lượng. Tỷ lệ khối lượng giữa titan và magie trong hỗn hợp tiền xúc tác rắn thích hợp nằm trong khoảng từ 1:3 đến 1:160, hoặc nằm trong khoảng từ 1:4 đến 1:50, hoặc nằm trong khoảng từ 1:6 và 1:30. Chất cho điện tử nội có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% khối lượng đến khoảng 20,0% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 1,0% khối lượng đến khoảng 15% khối lượng. Chất cho điện tử nội có thể có mặt trong hỗn hợp tiền xúc tác với tỷ lệ mol giữa chất cho điện tử nội và magie nằm trong khoảng từ 0,005:1 đến khoảng 1:1, hoặc nằm trong khoảng từ 0,01:1 đến khoảng 0,4:1. Phần trăm khối lượng tính theo tổng khối lượng hỗn hợp tiền xúc tác.

Hàm lượng etoxit trong hỗn hợp tiền xúc tác cho biết hoàn thành quá trình chuyển hoá tiền chất kim loại etoxit thành kim loại halogenua. Este amit được halogen hóa hỗ trợ chuyển hóa etoxit thành halogenua trong quá trình halogen hoá. Theo một phương án, hỗn hợp tiền xúc tác chứa etoxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,01% khối lượng đến khoảng 1,0% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 0,05% khối lượng đến khoảng 0,5% khối lượng. Phần trăm khối lượng tính theo tổng khối lượng hỗn hợp tiền xúc tác.

Theo một phương án, chất cho điện tử nội là hỗn hợp chất cho điện tử nội. Như được sử dụng trong bản mô tả này, “hỗn hợp chất cho điện tử nội” là (i) este amit được halogen hóa, (ii) thành phần cho điện tử chuyển một cặp điện tử vào một hoặc nhiều kim loại có mặt trong hỗn hợp tiền xúc tác thu được, và (iii) tùy ý các hợp phần khác. Theo một phương án, thành phần cho điện tử là benzoat như etyl benzoat và/hoặc metoxypropan-2-yl benzoat. Hỗn hợp tiền xúc tác với hỗn hợp chất cho điện tử nội có thể được điều chế nhờ quy trình điều chế tiền chất của chất tiền xúc tác như đã được bộc lộ trên đây.

Theo một phương án, chất cho điện tử nội và/hoặc hỗn hợp chất cho điện tử nội không chứa phtalat.

Theo một phương án, hỗn hợp tiền xúc tác không chứa phtalat.

Hỗn hợp tiền xúc tác theo sáng chế có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án được mô tả trong bản mô tả này.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất hỗn hợp xúc tác. Khi được sử dụng trong bản mô tả này, “hỗn hợp xúc tác” là hỗn hợp tạo thành polyme trên cơ sở olefin khi được tiếp xúc với olefin trong các điều kiện polyme hoá. Hỗn hợp xúc tác bao gồm hỗn hợp tiền xúc tác và chất đồng xúc tác. Hỗn hợp tiền xúc tác có thể là hỗn hợp bất kỳ trong số các hỗn hợp tiền xúc tác trên đây với chất cho điện tử nội là este amit được halogen hóa có công thức cấu trúc (I) hoặc cấu trúc (II) được mô tả trong bản mô tả này. Hỗn hợp xúc tác có thể tùy ý bao gồm chất cho điện tử ngoại và/hoặc chất hạn chế hoạt tính.

Theo một phương án, chất cho điện tử nội của hỗn hợp xúc tác là hỗn hợp chất cho điện tử nội như được mô tả trên đây.

Hỗn hợp xúc tác bao gồm chất đồng xúc tác. Khi được sử dụng trong bản mô tả này, “chất đồng xúc tác” là chất có khả năng chuyển hóa tiền chất của chất tiền xúc tác thành chất xúc tác polyme hoá hoạt tính. Chất đồng xúc tác có thể bao gồm hydrua, alkyl, hoặc aryl của nhôm, lithi, kẽm, thiếc, cadimi, berili, magie, và hỗn hợp của chúng. Theo một phương án, chất đồng xúc tác là hợp chất nhôm hydrocarbyl được đại diện bằng công thức R_nAlX_{3-n} trong đó $n = 1, 2$, hoặc 3, R là alkyl, và X là halogenua hoặc alkoxit. Các ví dụ không giới hạn về

chất đồng xúc tác thích hợp bao gồm trimetylnhôm, trietylnhôm, triisobutylnhôm, và tri-n-hexylnhôm.

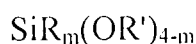
Theo một phương án, chất đồng xúc tác là trietylnhôm. Tỷ lệ phân tử gam giữa nhôm và titan nằm trong khoảng từ 5:1 đến khoảng 500:1, hoặc nằm trong khoảng từ 10:1 đến khoảng 200:1, hoặc nằm trong khoảng từ 15:1 đến khoảng 150:1, hoặc nằm trong khoảng từ 20:1 đến khoảng 100:1, hoặc nằm trong khoảng từ 30:1 đến khoảng 60:1. Theo phương án thực hiện khác, tỷ lệ phân tử gam giữa nhôm và titan là khoảng 35:1.

Theo một phương án, hỗn hợp xúc tác theo sáng chế bao gồm chất cho điện tử ngoại. Khi được sử dụng trong bản mô tả này, “chất cho điện tử ngoại” (hoặc “EED”) là hợp chất được bổ sung một cách độc lập trong quá trình tạo thành tiền chất của chất tiền xúc tác và bao gồm ít nhất một nhóm chức có khả năng chuyển một cặp điện tử cho kim loại nguyên tử. “Hỗn hợp chất cho điện tử ngoại” (hoặc “MEED”) là hỗn hợp chứa hai hoặc nhiều chất cho điện tử ngoại. Không bị giới hạn ở lý thuyết bất kỳ, tin rằng việc cung cấp một hoặc nhiều chất cho điện tử ngoại trong hỗn hợp xúc tác có tác động đến các đặc tính sau của polyme được tạo thành: mức đẳng cấu (tức là, nguyên liệu có thể hòa tan trong xylen), phân tử lượng (tức là, dòng nóng chảy), phân bố trọng lượng phân tử (MWD), điểm nóng chảy, và/hoặc mức oligome.

Theo một phương án, chất cho điện tử ngoại có thể được chọn từ một hoặc nhiều các hợp chất sau: hợp chất silic, hợp chất bidentat, amin, etc, carboxylat, keton, amit, carbamat, phosphin, phosphat, phosphit, sulfonat, sulfon, sulfoxit, và hỗn hợp bất kỳ của các chất nêu trên.

Theo một phương án, EED là hợp chất silic có công thức tổng quát (III):

(III)



trong đó:

R trong mỗi trường hợp độc lập là hydro hoặc hydrocarbyl hoặc nhóm amin, tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phân tử thế chứa một hoặc nhiều

nhóm có 14, 15, 16, hoặc 17 nguyên tử khác loại. R chứa lên đến 20 nguyên tử không tính hydro và halogen. R' là nhóm C1-20 alkyl, và m bằng 0, 1, hoặc 2. Theo một phương án, R là C6-12 aryl, alkylaryl hoặc aralkyl, C₃₋₁₂ xycloalkyl, C1-20 alkyl mạch thẳng hoặc alkenyl, C3-12 alkyl mạch nhánh, hoặc nhóm C2-12 amin mạch vòng, R' là C1-4 alkyl, và m bằng 1 hoặc 2.

Các ví dụ không giới hạn về các hợp chất silic thích hợp cho EED bao gồm dialkoxysilan, trialkoxysilan, và tetraalkoxysilan như đixyclopentylđimetoxyasilan, diisopropylđimetoxyasilan (DCPDMS), bis(perhydroisoquinolino)đimetoxyasilan, metylxyclohexylđimetoxyasilan, tetraetoxyasilan, n-propyltrimetoxyasilan, n-propyltrietoxyasilan, dietylaminotrietoxyasilan, bis(trimetylsilylmetyl)đimetoxyasilan, và hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án, EED là hợp chất bidentat. “Hợp chất bidentat” là phân tử hoặc hợp chất chứa ít nhất hai nhóm chức chứa oxy được tách bằng mạch C2-C10 hydrocacbon, nhóm chức chứa oxy là giống nhau hoặc khác nhau và ít nhất một nhóm chức chứa oxy là nhóm ete hoặc nhóm carboxylat, hỗn hợp bidentat loại trừ phtalat. Các ví dụ không giới hạn về nhóm chức chứa oxy thích hợp cho hỗn hợp bidentat bao gồm carboxylat, cacbonat, keton, ete, carbamat, amit, sulfoxit, sulfon, sulfonat, phosphit, phosphinat, phosphat, phosphonat, và phosphin oxit. Một hoặc nhiều nguyên tử cacbon trong mạch C2-C10 có thể được thế bằng nguyên tử khác loại từ Nhóm 14, 15, và 16. Một hoặc nhiều nguyên tử H trong mạch C2-C10 có thể được thế bằng alkyl, xycloalkyl, alkenyl, xycloalkenyl, aryl, alkylaryl, aralkyl, halogen, hoặc nhóm chức chứa nguyên tử khác loại từ Nhóm 14, 15, hoặc 16. Các ví dụ không giới hạn về hợp chất bidentat thích hợp bao gồm diete, suxinat, dialkoxybenzen, alkoxy este, và/hoặc este diol.

Theo một phương án, hợp chất bidentat là diete như 3,3-bis(metoxymetyl)-2,5-dimetylhexan, 4,4-bis(metoxymetyl)-2,6-dimetylheptan, và 9,9-bis(metoxymetyl)floren.

Theo một phương án, hợp chất bidentat là diol este như 2,4-pentandiol di(benzoat), 2,4-pentandiol di(2-metylbenzoat), 2,4-pentandiol di(4-n-butylbenzoat), 2,2,4-trimetyl-1,3-pentandiol diisobutyrat và/hoặc 2,2,4-trimetyl-1,3-pentandiol dibenzoat.

Theo một phương án, carboxylat là benzoat như etyl benzoat và etyl 4-etoxybenzoat.

Theo một phương án chất cho điện tử ngoại là phosphit như trimetyl phosphat, trietyl phosphat, và/hoặc tri-n-propyl phosphit.

Theo một phương án, chất cho điện tử ngoại là alkoxy este như metyl 1-metoxycyclo[2,2,1]-hept-5-en-2-carboxylat, metyl 3-metoxypionat, metyl 3-metoxy-2-metylpropanoat, và/hoặc etyl 3-metoxy-2-metylpropanoat.

Theo một phương án, chất cho điện tử ngoại là suxinat như dietyl 2,3-diisopropylsuxinat, di-n-butyl 2,3-diisopropylsuxinat, và/hoặc dietyl 2,3-diisobutylsuxinat.

Theo một phương án, chất cho điện tử ngoại là dialkoxybenzen như 1,2-diethoxybenzen, 1,2-di-n-butoxybenzen, và/hoặc 1-etoxy-2-n-pentoxybenzen.

Theo một phương án, chất cho điện tử ngoại là amin như 2,2,6,6-tetrametylpiperidin.

Cũng cần phải hiểu rằng EED có thể là MEED có thể bao gồm hai hoặc nhiều hợp chất bất kỳ trong số các hợp chất EED nêu trên.

Theo một phương án, hỗn hợp xúc tác này bao gồm chất hạn chế hoạt tính (ALA). Khi được sử dụng trong bản mô tả này, “chất giới hạn hoạt tính” (“ALA”) là nguyên liệu làm giảm hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ tăng (tức là, nhiệt độ lớn hơn khoảng 85°C). ALA ức chế hoặc nếu không thì ngăn ngừa bình phản ứng polyme hoá upset và đảm bảo tính liên tục của quá trình polyme hóa. Thông thường, hoạt tính của chất xúc tác Ziegler-Natta tăng khi nhiệt độ bình phản ứng tăng. Chất xúc tác Ziegler-Natta cũng thường duy trì hoạt tính cao gần nhiệt độ điểm hóa mềm của polyme được tạo ra. Nhiệt sinh ra nhờ phản ứng polyme hoá tỏa nhiệt có thể gây ra kết tụ các hạt polyme và có thể cuối cùng là dẫn đến phá vỡ tính liên tục cho quy trình điều chế polyme. ALA làm giảm hoạt tính xúc tác

ở nhiệt độ tăng, nhờ đó ngăn ngừa sự đảo lộn trong bình phản ứng, giảm (OR ngăn ngừa) kết tụ hạt, và đảm bảo tính liên tục của quá trình polyme hóa.

ALA có thể là hoặc có thể không là thành phần của EED và/hoặc MEED. Chất giới hạn hoạt tính có thể là este của axit carboxylic, dieste, poly(alken glycol), suxinat, diol este, và hỗn 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 thích hợp các este của axit carboxylic bao gồm benzoat, C₁₋₄₀ este alkyl của axit C₂₋₄₀ mono-/di-carboxylic béo, dẫn xuất C₂₋₄₀ mono-/poly-carboxylat của C₂₋₁₀₀ (poly)glycol, C₂₋₁₀₀ (poly)glycol ete, và hỗn hợp bất kỳ của chúng. Các ví dụ không giới hạn khác nữa về các este của axit carboxylic bao gồm laurat, myristat, palmitat, stearat, oleat, và sebacat, và hỗn hợp của chúng. Theo phương án thực hiện khác, ALA là etyl 4-etoxybenzoat hoặc isopropyl myristat hoặc di-n-butyl sebacat.

Hỗn hợp xúc tác có thể bao gồm chất bất kỳ trong số các chất cho điện tử ngoại nêu trên kết hợp với bất kỳ trong số các chất giới hạn hoạt tính nêu trên. Chất cho điện tử ngoại và/hoặc chất giới hạn hoạt tính có thể được bổ sung vào bình phản ứng một cách riêng rẽ. Theo cách khác, chất cho điện tử ngoại và chất giới hạn hoạt tính có thể được trộn cùng với nhau trước và tiếp theo được bổ sung vào hỗn hợp xúc tác và/hoặc vào bình phản ứng ở dạng hỗn hợp. Trong hỗn hợp, nhiều hơn một chất cho điện tử ngoại hoặc nhiều hơn một chất giới hạn hoạt tính có thể được sử dụng. Các ví dụ không giới hạn về thích hợp Hỗn hợp EED/ALA bao gồm dicyclopentyl dimetoxysilan và isopropyl myristat, dicyclopentyl dimetoxysilan và poly(etylen glycol) laurat, diisopropyl dimetoxysilan và isopropyl myristat, methylxyclohexyl dimetoxysilan và isopropyl myristat, methylxyclohexyl dimetoxysilan và etyl 4-etoxybenzoat, n-propyltrimetoxysilan và isopropyl myristat, dimetyl dimetoxysilan và methylxyclohexyl dimetoxysilan và isopropyl myristat, dicyclopentyl dimetoxysilan và tetraetoxysilan và isopropyl myristat, dicyclopentyl dimetoxysilan và tetraetoxysilan và etyl 4-etoxybenzoat, dicyclopentyl dimetoxysilan và n-propyltriethoxysilan và isopropyl myristat,

diisopropyldimethoxysilan và n-propyltriethoxysilan và isopropyl myristat, dicyclopentylmethoxysilan và isopropyl myristat và poly(etylen glycol) dioleate, dicyclopentylmethoxysilan và diisopropyldimethoxysilan và n-propyltriethoxysilan và isopropyl myristat, và hỗn hợp của chúng.

Hỗn hợp xúc tác theo sáng chế có thể bao gồm hỗn hợp theo hai hoặc nhiều phương án được mô tả trong bản mô tả này.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình điều chế polyme trên cơ sở olefin. Quy trình này bao gồm bước cho olefin tiếp xúc với hỗn hợp xúc tác trong các điều kiện polyme hoá. Hỗn hợp xúc tác bao gồm este amit được halogen hóa. Este amit được halogen hóa có thể là este amit được halogen hóa bất kỳ được mô tả trong bản mô tả này. Quy trình này còn bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở olefin.

Hỗn hợp xúc tác bao gồm hỗn hợp tiền xúc tác và chất đồng xúc tác. Hỗn hợp tiền xúc tác là hỗn hợp tiền xúc tác bất kỳ được mô tả trong bản mô tả này và bao gồm este amit được halogen hóa có công thức cấu trúc (I) hoặc cấu trúc (II) dưới dạng chất cho điện tử nội. Chất đồng xúc tác có thể là chất đồng xúc tác bất kỳ được mô tả trong bản mô tả này. Hỗn hợp xúc tác có thể tùy ý bao gồm chất cho điện tử ngoại và/hoặc chất hạn chế hoạt tính như đã được bộc lộ trên đây.

Polyme trên cơ sở olefin chứa este amit được halogen hóa tương ứng với chất cho điện tử nội có công thức cấu trúc (I) hoặc cấu trúc (II) có mặt trong hỗn hợp tiền xúc tác. Theo một phương án, polyme trên cơ sở olefin có thể là olefin trên cơ sở propylen, olefin trên cơ sở etylen, và hỗn 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 bình phản ứng polyme hoá để phản ứng với chất xúc tác và tạo ra polyme, hoặc tầng sôi của các hạt polyme. Các ví dụ không giới hạn về monome olefin thích hợp bao gồm etylen, propylen, C₄₋₂₀ α -olefin, như 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 1-hepten, 1-octen, 1-decen, 1-dodecen và các monome tương tự.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, “các điều kiện polyme hoá” là các thông số nhiệt độ và áp suất bên trong bình phản ứng polyme hoá thích hợp để thúc đẩy quá trình polyme hoá giữa hỗn hợp xúc tác và olefin để tạo ra mong muốn polyme. Quá trình polyme hoá có thể là pha khí, huyền phù đặc, hoặc quy trình polyme khối hoá, vận hành trong một, hoặc nhiều hơn một, bình phản ứng polyme hoá. Do đó, bình phản ứng polyme hoá có thể là bình phản ứng polyme hoá pha khí, bình phản ứng polyme hoá pha lỏng, hoặc kết hợp của chúng.

Cần hiểu rằng việc cung cấp hydro trong bình phản ứng polyme hoá là một thành phần của các điều kiện polyme hoá. Trong quá trình polyme hoá, hydro là chất chuyển mạch và có ảnh hưởng đến phân tử lượng (và tương ứng là tốc độ dòng nóng chảy) của polyme thu được. Quá trình polyme hoá có thể bao gồm bước tiền polyme hoá và/hoặc bước tiền hoạt hóa.

Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước trộn chất cho điện tử ngoại (và tùy ý chất giới hạn hoạt tính) với hỗn hợp tiền xúc tác. Chất cho điện tử ngoại và/hoặc chất giới hạn hoạt tính có thể được tạo phức với chất đồng xúc tác và được trộn với hỗn hợp tiền xúc tác (trước khi trộn) trước khi tiếp xúc giữa hỗn hợp xúc tác và olefin. Theo phương án thực hiện khác, chất cho điện tử ngoại và/hoặc chất giới hạn hoạt tính có thể được bổ sung độc lập vào bình phản ứng polyme hoá.

Theo một phương án, olefin là propylen và tùy ý etylen và/hoặc 1-buten. Quy trình này bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở propylen (homopolyme propylen hoặc propylen copolyme) có một hoặc nhiều đặc tính sau:

tốc độ dòng nóng chảy (MFR) nằm trong khoảng từ 0,01 g/10 phút đến khoảng 800 g/10 phút, hoặc nằm trong khoảng từ 0,1 g/10 phút đến khoảng 200 g/10 phút, hoặc nằm trong khoảng từ 0,5 g/10 phút đến khoảng 150 g/10 phút, hoặc nằm trong khoảng từ 1 g/10 phút đến khoảng 70 g/10 phút;

hàm lượng chất hòa tan trong xylen nằm trong khoảng từ 0,5% đến khoảng 10%, hoặc nằm trong khoảng từ 1% đến khoảng 8%, hoặc nằm trong khoảng từ 1% đến khoảng 4%;

chỉ số đa phân tán (PDI) nằm trong khoảng từ 5,0 đến 20,0, hoặc nằm trong khoảng từ 6,0 đến khoảng 15, hoặc nằm trong khoảng từ 6,5 đến khoảng 10, hoặc nằm trong khoảng từ 7,0 đến khoảng 9,0;

khi comonome có mặt, nó có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,001 % trọng lượng đến 20 % trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 0,01% khối lượng đến khoảng 15 % trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 0,1% khối lượng đến khoảng 10% khối lượng (tính theo tổng trọng lượng của polyme); và/hoặc

chất cho điện tử nội (este amit được halogen hóa) hoặc hỗn hợp chất cho điện tử nội (este amit được halogen hóa và benzoat) có mặt trong khoảng từ 1 ppb đến khoảng 50ppm, hoặc nằm trong khoảng từ 10 ppb đến khoảng 25ppm, hoặc nằm trong khoảng từ 100 ppb đến khoảng 10ppm.

Sáng chế đề xuất quy trình điều chế polyme trên cơ sở olefin khác. Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình điều chế polyme trên cơ sở olefin bao gồm bước cho propylen tiếp xúc với hỗn hợp xúc tác bao gồm este amit được halogen hóa để tạo ra polyme trên cơ sở propylen. Việc tiếp xúc giữa propylen và hỗn hợp xúc tác xảy ra trong bình phản ứng polyme hoá thứ nhất trong các điều kiện polyme hoá. Quy trình này còn bao gồm bước cho tiếp xúc etylen và tùy ý ít nhất một olefin khác với sự có mặt của polyme trên cơ sở propylen. Việc tiếp xúc giữa etylen, olefin, và polyme trên cơ sở propylen xảy ra trong bình phản ứng polyme hoá thứ hai trong các điều kiện polyme hoá và tạo thành copolyme chịu tác động propylen.

Theo một phương án, bình phản ứng thứ nhất và bình phản ứng thứ hai vận hành kiểu nối tiếp nhờ đó dòng thoát ra của bình phản ứng thứ nhất (tức là, polyme trên cơ sở propylen) được nạp vào bình phản ứng thứ hai. Monome olefin bổ sung được bổ sung vào bình phản ứng polyme hoá thứ hai để tiếp tục polyme hoá. Bổ sung hỗn hợp xúc tác (và/hoặc hỗn hợp bất kỳ của các thành phần xúc tác riêng lẻ - tức là, chất tiền xúc tác, chất đồng xúc tác, EED, ALA) có thể được bổ sung vào bình phản ứng polyme hoá thứ hai. Hỗn hợp xúc tác/các hợp phần bổ sung được bổ sung vào bình phản ứng thứ hai có thể là

giống hoặc khác so với hỗn hợp xúc tác/các hợp phần được đưa vào trong bình phản ứng thứ nhất.

Theo một phương án, polyme trên cơ sở propylen được tạo ra trong bình phản ứng thứ nhất là homopolyme propylen. Homopolyme propylen được nạp vào bình phản ứng thứ hai mà tại đó etylen và propylen được tiếp xúc với với nhau với sự có mặt của homopolyme propylen. Việc tiếp xúc này tạo ra copolyme chịu tác động propylen có pha liên tục (hoặc chất nền) và pha gián đoạn (hoặc pha cao su) của homopolyme propylen được chọn từ copolyme trên cơ sở propylen (tức là, copolyme propylen/etylen) hoặc copolyme trên cơ sở etylen (tức là, copolyme etylen/propylen). Pha gián đoạn được phân tán trong pha liên tục.

Copolyme chịu tác động propylen có thể có giá trị Fc nằm trong khoảng từ 1% khối lượng đến khoảng 50% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 10% khối lượng đến khoảng 40% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 20% khối lượng đến khoảng 30% khối lượng. Khi được sử dụng trong bản mô tả này, “phần đoạn copolyme” (“Fc”) là phần trăm khối lượng của pha gián đoạn có mặt trong copolyme dị pha. Giá trị Fc tính theo tổng khối lượng copolyme chịu tác động propylen.

Copolyme chịu tác động propylen có thể có giá trị Ec nằm trong khoảng từ 1% khối lượng đến khoảng 100% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 20% khối lượng đến khoảng 90% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 30% khối lượng đến khoảng 80% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 40% khối lượng khoảng 60% khối lượng. Khi được sử dụng trong bản mô tả này, “etylen hàm lượng” (“Ec”) là phần trăm khối lượng của etylen có mặt trong pha gián đoạn của copolyme chịu tác động propylen. Giá trị Ec tính theo tổng khối lượng pha gián đoạn (hoặc cao su).

Các quy trình điều chế polyme trên cơ sở olefin theo sáng chế có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án được mô tả trong bản mô tả này.

Định nghĩa

Tất cả các viện dẫn đến Bảng nguyên tố tuần hoàn Men-đê-lê-ép của các nguyên tố trong bản mô tả này sẽ dùng để chỉ Bảng nguyên tố tuần hoàn Men-đê-lê-ép của các nguyên tố, được xuất bản và thuộc bản quyền của CRC Press, Inc., 2003. Ngoài ra, các viện dẫn bất kỳ đến Nhóm hoặc các Nhóm sẽ dùng để chỉ Nhóm hoặc các Nhóm được phản ánh trong Bảng nguyên tố tuần hoàn Men-đê-lê-ép của các nguyên tố này bằng cách sử dụng hệ IUPAC để đánh số thứ tự các nhóm. Trừ khi có chỉ dẫn khác, được mô tả trong nội dung bản mô tả, hoặc là thông thường trong lĩnh vực kỹ thuật này, tất cả các phần và phần trăm đều tính theo trọng lượng. Nhằm mục đích ứng dụng thực tế patent Mỹ, nội dung của patent, đơn yêu cầu cấp patent, hoặc công bố bất kỳ được viện dẫn trong bản mô tả này được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn (Hoặc phiên bản Mỹ tương đương của chúng cũng được đưa vào bằng cách viện dẫn), nhất là đối với phần bộc lộ về kỹ thuật tổng hợp, định nghĩa (ở mức độ không mâu thuẫn với định nghĩa bất kỳ được nêu ra trong bản mô tả này) và hiểu biết thông thường trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Khoảng giá trị bằng số bất kỳ được nêu trong bản mô tả này, bao gồm tất cả các giá trị từ giá trị dưới đến giá trị trên, với lượng tăng là một đơn vị, với điều kiện có khoảng cách là ít nhất 2 đơn vị giữa giá trị dưới bất kỳ và giá trị trên bất kỳ. Ví dụ, khi nói rằng lượng của thành phần, hoặc giá trị thành phần hoặc tính chất vật lý như, ví dụ, lượng thành phần của hỗn hợp, nhiệt độ làm mềm, chỉ số nóng chảy, v. v., nằm trong khoảng từ 1 đến 100, dự định rằng tất cả các giá trị riêng lẻ như 1, 2, 3, v. v., và tất cả các khoảng phụ như từ 1 đến 20, từ 55 đến 70, từ 197 đến 100, v. v., được đánh số một cách rõ ràng trong bản mô tả này. Đối với các giá trị nhỏ hơn một, một đơn vị được xem là 0,0001, 0,001, 0,01 hoặc 0,1, là thích hợp. Chỉ có các ví dụ về những giá trị được dự định cụ thể, và tất cả dạng kết hợp có thể của các giá trị bằng số giữa giá trị thấp nhất và giá trị cao nhất được đánh số, được xem là được nêu một cách rõ ràng trong đơn này. Nói cách khác, khoảng giá trị bằng số bất kỳ được nêu trong bản mô tả này bao gồm giá trị hoặc khoảng phụ bất kỳ nằm trong khoảng được nêu. Các

khoảng bằng số đã được nêu, như được mô tả trong bản mô tả này, chỉ số nóng chảy, tốc độ dòng nóng chảy, và các đặc tính khác.

Thuật ngữ "alkyl" khi được sử dụng trong bản mô tả này, là gốc hydrocacbon phân nhánh hoặc không phân nhánh, bão hoà hoặc không bão hoà, không vòng. Các ví dụ không giới hạn về các gốc alkyl thích hợp bao gồm, ví dụ, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, t-butyl, i-butyl (hoặc 2-metylpropyl), v. v.. Các alkyl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

Thuật ngữ "aryl" hoặc "nhóm aryl" khi được sử dụng trong bản mô tả này, là phần tử thể được dẫn xuất từ hợp chất hydrocacbon thơm. Nhóm aryl có tổng từ 6 đến 20 nguyên tử vòng, và có một hoặc nhiều vòng được tách hoặc được ngưng tụ, và có thể được thế bằng alkyl và/hoặc nhóm halo. Nhân thơm có thể bao gồm phenyl, naphtyl, anthracenyl, và biphenyl, trong số các nhân khác.

Thuật ngữ "arylalkyl" hoặc "nhóm arylalkyl" như được sử dụng trong bản mô tả này, là hợp chất chứa cả cấu trúc béo và thơm. Thuật ngữ "nhóm arylalkyl" bao gồm "nhóm aralkyl" (nhóm alkyl được thế bằng ít nhất một nhóm aryl) và/hoặc "nhóm alkylaryl" (nhóm aryl được thế bằng ít nhất một nhóm alkyl).

Các thuật ngữ "hỗn hợp" hoặc "hỗn hợp polyme" khi được sử dụng trong bản mô tả này, là hỗn hợp của hai hoặc nhiều polyme. Hỗn hợp như vậy có thể được hoặc có thể không được trộn lẫn (không phải pha được tách ở mức phân tử). Hỗn hợp như vậy có thể là hoặc có thể không là pha được tách. Hỗn hợp như vậy có thể chứa hoặc có thể không chứa một hoặc nhiều cấu hình miên, xác định được từ quang phổ điện tử truyền qua, tán xạ ánh sáng, tán xạ tia x, và các phương pháp khác đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Thuật ngữ "hỗn hợp" như được sử dụng trong bản mô tả này, bao gồm hỗn hợp chứa các nguyên liệu bao gồm hỗn hợp, cũng như các sản phẩm phản ứng và các sản phẩm phân hủy được tạo ra từ các nguyên liệu của hỗn hợp.

Thuật ngữ "bao gồm" và các từ phát sinh của chúng, không dự định để loại trừ sự có mặt của thành phần bổ sung, bước hoặc công đoạn bất kỳ, dù giống hay không như được mô tả trong bản mô tả này. Để tránh nghi ngờ bất kỳ,

tất cả các hỗn hợp yêu cầu bảo hộ trong bản mô tả này qua việc sử dụng thuật ngữ “bao gồm” có thể bao gồm chất phụ gia, chất bổ trợ, hoặc hợp chất bổ sung bất kỳ dù là polyme hay không, trừ khi có chỉ dẫn khác. Trái lại, thuật ngữ, “chứa về cơ bản” loại trừ khỏi phạm vi của sự mô tả tiếp theo bất kỳ các thành phần, bước hoặc công đoạn khác bất kỳ, ngoại trừ các thành phần, bước hoặc công đoạn không cần thiết cho khả năng vận hành. Thuật ngữ “chứa” không bao gồm thành phần, bước hoặc công đoạn bất kỳ không được mô tả hoặc nêu cụ thể. Thuật ngữ “hoặc”, trừ khi có chỉ dẫn khác, dùng để chỉ các thành phần được nêu một cách riêng rẽ cũng như ở dạng kết hợp bất kỳ.

Thuật ngữ, “polyme trên cơ sở etylen” như được sử dụng trong bản mô tả này, là polyme bao gồm phần lớn Phần trăm khối lượng monome etylen được polyme hóa (tính theo tổng trọng lượng của các monome polyme hóa được), và tùy ý có thể bao gồm ít nhất một comonome được polyme hóa.

Thuật ngữ “polyme trên cơ sở olefin” là polyme chứa, ở dạng được polyme hóa, phần lớn Phần trăm khối lượng của olefin, ví dụ, etylen hoặc propylen, tính theo tổng trọng lượng của polyme. Các ví dụ không giới hạn về polyme trên cơ sở olefin bao gồm polyme trên cơ sở etylen và polyme trên cơ sở propylen.

Thuật ngữ “polyme” là hợp chất đại phân tử được điều chế bằng cách polyme hóa các monome giống nhau hoặc khác nhau. “Polyme” bao gồm các homopolyme, các copolyme, các terpolyme, các interpolyme, và v.v.. Thuật ngữ “interpolyme” là polyme được điều chế bằng cách polyme hoá ít nhất hai dạng monome hoặc comonome. Nó bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các copolyme (thường dùng để chỉ polyme được điều chế từ hai dạng monome hoặc comonome khác nhau, các terpolyme (thường dùng để chỉ polyme được điều chế từ ba dạng monome hoặc comonome khác nhau), tetrapolyme (thường dùng để chỉ polyme được điều chế từ bốn dạng monome hoặc comonome khác nhau), và các dạng tương tự.

Thuật ngữ, “polyme trên cơ sở propylen” như được sử dụng trong bản mô tả này, là polyme bao gồm phần lớn phần trăm khối lượng monome propylen

được polyme hóa (tính theo tổng lượng các monome polyme hóa được), và tùy ý có thể bao gồm ít nhất một comonome được polyme hóa.

Thuật ngữ "alkyl được thế" khi được sử dụng trong bản mô tả này, là alkyl như đã được xác định trên đây trong đó một hoặc nhiều hydro nguyên tử liên kết với nguyên tử cacbon bất kỳ của alkyl được thay thế bằng nhóm khác như halogen, aryl, aryl được thế, xycloalkyl, xycloalkyl được thế, heteroxycloalkyl, heteroxycloalkyl được thế, haloalkyl, hydroxy, amino, phosphido, alkoxy, amino, thio, nitro, silyl, và hỗn hợp của chúng. Các alkyl được thế thích hợp bao gồm, ví dụ, benzyl, triflometyl và các hợp chất tương tự.

Phương pháp thử nghiệm

Tốc độ dòng nóng chảy (MFR) được đo theo phương pháp thử nghiệm ASTM D 1238-01 ở 230°C với 2,16 kg trọng lượng đối với polyme trên cơ sở propylen.

Chất hòa tan trong xylen (XS) là phần trăm khối lượng của nhựa nằm trong dung dịch sau khi nhựa được hoà tan trong xylen nóng và dung dịch được để nguội đến 25°C (Phương pháp phân tích trọng trường XS theo ASTM D5492-06). XS được đo theo một trong hai phương pháp sau: (1) Phương pháp Viscotek: 0,4 g polyme được hoà tan trong 20 ml xylen kết hợp khuấy ở 130°C trong 30 phút. Sau đó, dung dịch được làm nguội đến 25°C và sau 30 phút phần polyme không tan được lọc ra. Phần dịch lọc thu được được phân tích bằng Phép phân tích polyme phun dòng bằng cách sử dụng cột Viscotek ViscoGEL H-100-3078 với pha động THF chảy ở tốc độ 1,0 ml/phút. Cột được liên hợp với dây 3 đầu dò Viscotek Model 302, với bộ dò tán xạ ánh sáng, máy đo độ nhớt và máy đo khúc xạ vận hành ở 45°C. Hiệu chuẩn thiết bị được duy trì bằng các chuẩn polystyren Viscotek PolyCAL™. Phương pháp (2) NMR: XS được đo bằng cách sử dụng phương pháp ¹H NMR như được mô tả trong patent Mỹ số 5,539,309, toàn bộ nội dung được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn. Cả hai phương pháp được hiệu chỉnh ngược với phương pháp phân tích trọng trường ASTM.

Chỉ số đa phân tán (PDI) được đo bằng lưu biến kế AR-G2 là quang phổ kế động lực kiểm soát ứng suất do TA Instruments sản xuất bằng cách sử dụng phương pháp theo Zeichner GR, Patel PD (1981) "A comprehensive Study of Polypropylen Melt Rheology", Proc. of the 2nd World Congress of Chemical Eng., Montreal, Canada. Tủ sấy 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 thổi bên trong tủ sấy để giữ cho mẫu không bị suy biến bởi oxy và độ ẩm. Một cặp giá giữ mẫu hình tấm và hình nón có đường kính 20mm được sử dụng. Các mẫu được đúc nén thành các tấm có kích thước 50mm x 100mm x 2mm. Sau đó các mẫu này được cắt thành tấm 19mm và được nạp lên tấm của tấm dưới. Dạng hình học của hình nón trên là (1) Góc hình nón: 5:42:20 (deg:min:sec); (2) đường kính: 25 mm; (3) Độ hở của phần cắt: 149 micron. Dạng hình học của tấm dưới là hình trụ 25mm.

Các công đoạn thử nghiệm:

- (1) Giá giữ mẫu đĩa và hình nón được làm nóng trong tủ sấy ETC ở 180°C trong 2 giờ. Sau đó độ hở được đưa về 0 trong điều kiện phủ khí nitơ.
- (2) Hình nón được tăng lên 2,5mm và mẫu được tải lên đỉnh của tấm dưới.
- (3) Bắt đầu bấm giờ trong 2 phút.
- (4) Hình nón trên ngay lập tức được hạ ở mức không đáng kể xuống giá đỡ trên đỉnh củamẫu này bằng cách quan sát lực pháp tuyến.
- (5) Sau hai phút mẫu này được ép hạ xuống độ hở 165 micron bằng cách làm giảm hình nón trên.
- (6) Quan sát lực pháp tuyến. Khi lực pháp tuyến được hạ xuống $<0,05$ Newton lượng mẫu dư được loại bỏ ra khỏi biên của giá giữ mẫu hình nón và tấm nhờ bay.
- (7) Hình nón trên được hạ thấp một lần nữa đến độ hở của phần cắt là 149 micron.
- (8) Thử nghiệm lệch tần dao động được thực hiện trong các điều kiện sau:

Thử nghiệm được trì hoãn ở 180°C trong 5 phút.

Tần số: 628,3r/s to 0,1r/s.

Tốc độ thu nhận dữ liệu: 5 point/decade.

Mức biến dạng: 10%

(9) Khi thử nghiệm được hoàn thành mô đun giao nhau (Gc) được dò bằng Chương trình phân tích dữ liệu tiên tiến của lưu biến kế do TA Instruments cung cấp.

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

Điểm nóng chảy cuối (T_{MF}) là nhiệt độ để làm nóng chảy tinh thể hoàn chỉnh nhất trong mẫu này và là phép đo về hệ số đẳng cấu và khả năng kết tinh polyme riêng. Thử nghiệm được tiến hành bằng cách sử dụng máy đo nhiệt lượng quét vi sai TA Q100. Mẫu được làm nóng từ 0°C đến 240°C ở tốc độ 80°C/phút, làm lạnh đến 0°C ở cùng tốc độ này, tiếp theo làm nóng lại lên đến 150°C ở cùng tốc độ này, giữ ở 150°C trong 5 phút và được làm nóng từ 150°C đến 180°C ở 1,25°C/phút. T_{MF} được xác định từ chu trình cuối này bằng cách tính toán thời điểm bắt đầu tăng mạnh của đường chuẩn ở phần cuối của đường cong làm nóng.

Các công đoạn thử nghiệm:

(1) Hiệu chỉnh thiết bị với indi có độ tinh khiết cao làm chuẩn.

(2) Thổi liên tục dầu thiết bị/pin bằng dòng nitơ với tốc độ không đổi là 50 ml/phút.

(3) Điều chế mẫu:

Quá trình ép tạo khuôn 1.5 g bột mẫu bằng cách sử dụng máy làm khuôn đúc 30-G302H-18-CX Wabash (30 ton): (a) nhiệt hỗn hợp ở 230°C trong 2 phút ở trạng thái tiếp xúc; (b) nén mẫu này ở cùng nhiệt độ với áp suất 20 ton trong 1 phút; (c) làm nguội mẫu này đến 45°F và giữ trong 2 phút với áp suất 20 ton; (d) cắt tấm này thành 4 tấm nhỏ có kích cỡ bằng nhau, xếp chúng cùng với nhau, và tiến hành lại bước (a) – (c) để làm đồng nhất mẫu.

(4) Cân miếng mẫu (tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 8 mg) ra khỏi tấm mẫu này và gắn nó vào khay mẫu nhôm chuẩn. Đặt khay chứa mẫu đã gắn này lên phía bên mẫu của dầu thiết bị/pin và đặt khay trống đã gắn vào phía tham

chiều. Nếu sử dụng thiết bị lấy mẫu tự động, cân một số phần mẫu khác và cài đặt máy theo trình tự.

(5) Việc đo:

- (i) Bộ nhớ dữ liệu: tắt
- (ii) Độ biến đổi 80,00°C/phút đến 240,00°C
- (iii) Đẳng nhiệt trong 1,00 phút
- (iv) Độ biến đổi 80,00°C/phút đến 0,00°C
- (v) Đẳng nhiệt trong 1,00 phút
- (vi) Độ biến đổi 80,00°C/phút đến 150,00°C
- (vii) Đẳng nhiệt trong 5,00 phút
- (viii) Bộ nhớ dữ liệu: bật
- (ix) Độ biến đổi 1,25°C/phút đến 180,00°C
- (x) Kết thúc phương pháp

(6) Tính toán: T_{MF} được xác định bằng cách chặn hai đường. Vẽ một đường từ đường chuẩn của nhiệt độ cao. Vẽ đường khác từ điểm vòng của đường cong gần với phần cuối của đường cong ở phía bên nhiệt độ cao.

Bằng ví dụ và không giới hạn phạm vi sáng chế, các ví dụ theo sáng chế sẽ được mô tả dưới đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

1. Tổng hợp este amit được halogen hóa

Etyl 2-xyano-2-isobutyl-4-methylpentanoat, và etyl 2-xyano-2-isopropyl-3-methylbutyrat:



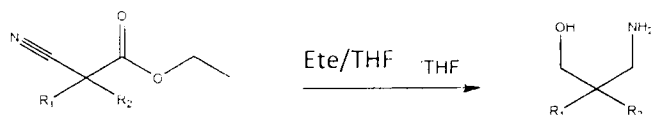
Bình cầu đáy tròn dung tích 500 ml được lắp thanh khuấy từ, và được nạp etyl 2 xyanoaxetat (11,3 g, 0,1 mol) và DMF khan (120 ml). Dung dịch 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-en (DBU) (30,4 g, 0,2 mol, 1,0 đương lượng.) trong DMF khan (40 ml) được bổ sung từng giọt vào dung dịch đang khuấy. Sau khi

bổ sung xong, hỗn hợp được khuấy trong 1 giờ nữa. Bình cầu được làm nguội trong bể nước đá, và dung dịch iodia (0,2 mol, 1,0 đương lượng.) trong DMF (40 ml) được bổ sung từng giọt. Hỗn hợp được nâng đến nhiệt độ trong phòng và được khuấy trong 14 giờ nữa cho đến khi tất cả các nguyên liệu ban đầu được chuyển hóa thành sản phẩm (được kiểm tra bằng GC). Hỗn hợp được rót vào nước đá, và được chiết bằng diethyl ete. Phần chiết ete gom lại được rửa bằng nước và nước muối, được làm khô trên magie sulfat. Sau khi lọc, phần lọc được cô, và phần cặn được cất trong chân không để tạo ra sản phẩm ở dạng chất lỏng không màu.

Etyl 2-xyno-2-isopropyl-3-metylbutyrat: Hiệu suất 67%; ^1H NMR: δ 4,24 (q, 2H, $J = 7,0$ Hz), 2,28 (heptat, 2H, $J = 7,0$ Hz) 1,30 (t, 3H, $J = 7,0$ Hz), 1,07 (d, 6H, $J = 7,0$ Hz), 1,01 (d, 6H, $J = 6,5$ Hz).

Etyl 2-xyno-2-isobutyl-4-metylpentanoat: Hiệu suất 88%; ^1H NMR: δ 4,26 (q, 2H, $J = 7,0$ Hz), 1,82-1,90 (m, 4H), 1,63-1,70 (m, 2H), 1,34 (t, 3H, $J = 7,0$ Hz), 1,04 (d, 6H, $J = 6,0$ Hz), 0,89 (d, 6H, $J = 6,0$ Hz).

2,2-không được thế 3-aminopropanol:

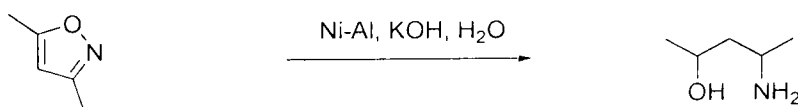


Bình đáy tròn ba cổ dung tích 1000 ml được thổi khí nitơ được lắp thanh khuấy từ, thiết bị ngưng tụ, và phễu nhỏ giọt. Bột lithi nhôm hydrua (0,14 ~ 0,18 mol) được bổ sung tiếp đó là THF khan (140 ~ 180 ml), có thể được thay thế bằng lithi nhôm hydrua 1,0 M trong THF có bán trên thị trường. Trong khi khuấy, dung dịch của hợp chất etyl 2-xyanocarboxylat (0,06 ~ 0,08 mol) trong ete (~200 ml) được bổ sung từng giọt để giữ cho hỗn hợp ở trạng thái hồi lưu nhẹ. Khi bổ sung xong, hỗn hợp được làm nóng để hồi lưu nhẹ trong 3 giờ. Sau khi làm nguội, bình cầu được đặt vào bể nước đá. Nước được bổ sung một cách cẩn thận, và hỗn hợp được khuấy cho đến khi chất rắn chuyển sang màu trắng. Sau khi lọc, chất rắn được rửa bằng cách bổ sung ete, phần lọc được cô, và phần cặn được làm khô trong chân không để tạo ra sản phẩm ở dạng chất rắn màu

trắng hoặc dầu nhớt có thể được sử dụng trực tiếp trong các phản ứng axyl hóa mà không cần tinh chế thêm.

2-Aminometyl-2-isopropyl-3-metylbutan-1-ol: Hiệu suất 71%; ^1H NMR: δ 3,72 (s, 2H), 2,93 (s, 2H), 2,65 (br.s, 3H), 1,97 (heptat, 2H, $J = 8,8$ Hz), 0,95 (d, 6H, $J = 8,5$ Hz), 0,94 (d, 6H, $J = 9,0$ Hz).

2-Aminometyl-2-isobutyl-4-metylpentan-1-ol: Hiệu suất 75%; ^1H NMR: δ 3,54 (s, 2H), 2,77 (s, 2H), 2,65 (br.s, 3H), 1,58-1,70 (m, 2H), 1,21 (d, 2H, $J =$

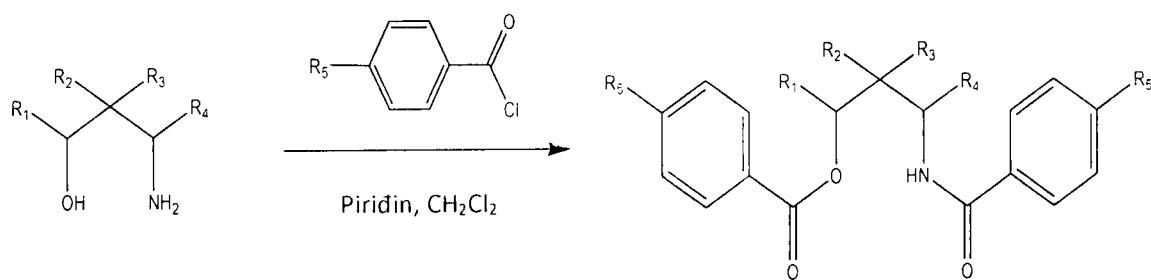


7,0 Hz), 1,20 (d, 2H, $J = 7,5$ Hz), 0,88 (d, 6H, $J = 8,0$ Hz), 0,87 (d, 6H, $J = 8,5$ Hz).

4-Aminopentan-2-ol:

Bình cầu đáy tròn dung tích 1000 mL được nạp 3.5-dimetylisoxazol (9,7 g, 0,1 mol) và nước (200 ml). Dung dịch này được bổ sung dung dịch nước kali hydroxit 1,0 M (200mL). Hợp kim niken-nhôm (1:1, 32 g, 0,2 mol) được bổ sung thành nhiều phần trong hơn 1 giờ. Sau khoảng hai giờ nữa, hỗn hợp phản ứng được lọc trên xelit, và chất rắn được rửa bằng cách bổ sung nước. Phần lọc được chiết bằng metylen clorua một lần. Dung dịch nước được axit hóa bằng HCl đặc, và cô đến khô. Kali hydroxit (10 M, 5,0 ml) được bổ sung vào phần cặn, hỗn hợp được chiết bằng metylen clorua, và dịch chiết được làm khô bằng magie sulfat. Sau khi lọc, phần lọc được cô đặc, phần cặn được làm khô trong chân không để tạo ra 9,0 g (hiệu suất 87%) sản phẩm dưới dạng dầu nhớt. được sử dụng trực tiếp trong phản ứng axyl hóa tiếp theo. ^1H NMR (hai chất đồng phân khoảng 1 : 1,3): δ 4,10-4,18 (m, 1Ha), 3,95-4,00 (m, 1Hb), 3,37-3,41 (m, 1Ha), 3,00-3,05 (m, 1Hb), 2,63 (br.s, 3Ha+3Hb), 1,42-1,55 (m, 2Ha+1Hb), 1,12-1,24 (m, 6Ha+7Hb).

Axyl hoá rượu amino:

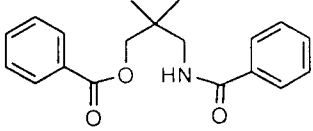
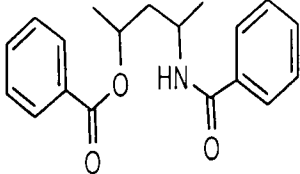


Bình đáy tròn dung tích 250 ml được nạp rượu amino (0,02 mol), pyridin (0,04 mol, 1,0 đương lượng.) và metylen clorua (50 ml). Bình cầu được ngâm trong bể nước đá, và benzoyl clorua (0,04 mol, 1,0 đương lượng.) được bổ sung từng giọt. Sau khi bổ sung xong, bình cầu được làm ấm lên đến nhiệt độ trong phòng, và hỗn hợp được khuấy qua đêm. Khi hoàn thành phản ứng được kiểm tra bằng GC, hỗn hợp được pha loãng bằng metylen clorua, và được rửa bằng nước, dung dịch amoni clorua bão hòa, nước, dung dịch natri bicacbonat bão hòa, và nước muối. Dung dịch được làm khô trên magie sulfat, được lọc, và phần lọc được cô. Phần cặn được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh để tạo ra sản phẩm dưới dạng dầu không màu hoặc chất rắn màu trắng.

Dữ liệu ^1H NMR thu được trên Quang phổ kế Bruker 500 MHz hoặc 400 MHz NMR bằng cách sử dụng CDCl_3 làm dung môi (theo ppm).

Este amit được thể được điều chế bởi các hợp chất tổng hợp trên đây được nêu trong Bảng 1 dưới đây.

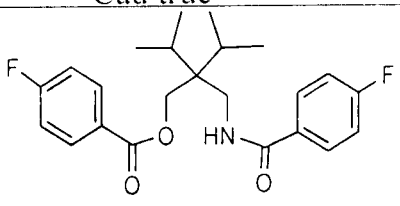
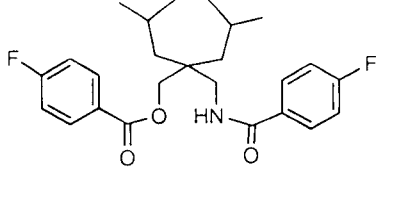
Bảng 1: Các este amit được halogen hóa

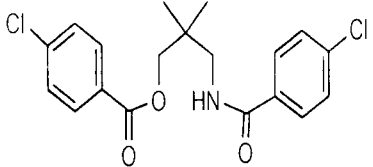
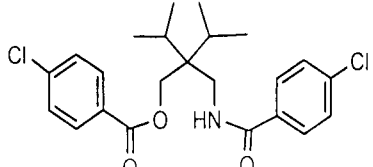
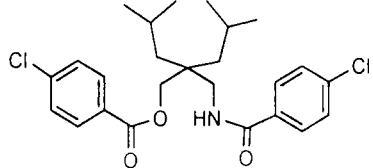
Hợp chất	Cấu trúc	^1H NMR (CDCl_3 làm dung môi (theo ppm)
(1) 3-benzamido-2,2-dimethylpropyl benzoat		Hiệu suất 88%; δ 8,08 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz), 8,85 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz), 7,32-7,62 (m, 6H), 6,99 (t, 1H, $J = 6,5$ Hz), 4,23 (s, 2H), 3,38 (d, 2H, $J = 6,5$ Hz), 1,10 (s, 6H).
(2) 4-benzamidopen tan-2-yl benzoat : δ		Hiệu suất 71% (hai chất đồng phân với tỷ lệ khoảng từ 2,1 đến 1); chất đồng phân 1: δ 7,96 (dd, 2H, $J = 10,5, 2,0$ Hz), 7,68 (dd, 2H, $J = 10,5, 1,5$ Hz), 7,24-7,52 (m, 6H), 6,67 (m, 1H), 5,25-5,34 (m, 1H), 4,27-4,38 (m, 1H), 1,90-2,02 (m, 2H), 1,35 (d, 3H, $J = 7,5$ Hz), 1,27 (d, 3H, $J = 7,5$ Hz); chất đồng phân 2: δ 8,05 (dd, 2H, $J = 10,5, 2,0$ Hz), 7,81 (dd, 2H, $J = 10,0, 2,0$ Hz), 7,39-7,56 (m, 6H), 6,40 (d, 1H, $J = 9,5$ Hz), 5,22 (qt, 1H, $J = 7,5, 8,0$ Hz), 4,28-4,40 (m, 1H), 2,12 (ddd, 1H, $J = 7,5, 11,0, 17,5$ Hz), 1,81 (ddd, 1H, $J = 7,0, 8,5, 17,5$ Hz), 1,44 (d, 3H, $J = 8,0$ Hz), 1,29 (d, 3H, $J = 8,5$ Hz).
(3) 2-		Hiệu suất 68%; δ 7,95 (dd, 2H, $J =$

Hợp chất	Cấu trúc	¹ H NMR (CDCl ₃ làm dung môi (theo ppm)
(benzamidomethyl)-2-isopropyl-3-methylbutyl benzoat		10,0, 2,0 Hz), 7,67 (dd, 2H, $J = 10,0, 2,0$ Hz), 7,30-7,55 (m, 6H), 6,63 (t, 1H, $J = 6,5$ Hz), 4,38 (s, 2H), 3,57 (d, 2H, $J = 7,5$ Hz), 2,06 (heptat, 2H, $J = 8,5$ Hz), 1,38-1,47 (m, 4H), 1,04 (d, 12H, $J = 8,5$ Hz)
(4) 2-(Benzamidomethyl)-2-isobutyl-4-methylpentyl benzoat		Hiệu suất 71%; δ 8,02 (d, 2H, $J = 9,5$ Hz), 7,76 (d, 2H, $J = 9,5$ Hz), 7,39-7,60 (m, 6H), 6,84 (t, 1H, $J = 7,5$ Hz), 4,30 (s, 2H), 3,47 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz), 1,84 (heptat, 2H, $J = 7,5$ Hz), 1,38-1,47 (m, 4H), 0,96 (d, 12H, $J = 8,0$ Hz).
(5) 3-(4-flobenzamido)-2,2-dimethylpropyl 4-flobenzoat		Hiệu suất 86,5%; δ 8,08-8,15 (m, 2H), 7,82-7,90 (m, 2H), 7,10-7,18 (m, 4H), 6,95-7,03 (m, 1H), 4,22 (s, 2H), 3,35 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz), 1,09 (s, 6H).
(6) 4-(4-Flobenzamido)pentan-2-yl 4-flobenzonate		Hiệu suất 73%, chứa hai chất đồng phân với tỷ lệ khoảng từ 3 đến 2; δ 8,06 (dd, 2Ha, $J = 5,5, 9,0$ Hz), 7,99 (dd, 2Hb, $J = 5,5, 8,5$ Hz), 7,83 (dd, 2Ha, $J = 5,5, 8,5$ Hz), 7,69 (dd, 2Hb, $J = 5,5, 8,5$ Hz), 7,01-7,15 (m, 4Ha+4Hb), 6,40 (d, 1Ha, $J = 9,0$ Hz), 6,14 (d, 1Hb, $J = 9,0$ Hz), 5,20-5,34 (m, 1Hb), 5,18

Hợp chất	Cấu trúc	^1H NMR (CDCl_3 làm dung môi (theo ppm)
		(dt, 1Ha, $J = 6,5, 6,0$ Hz), 4,23-4,36 (m, 1Ha + 1Hb), 2,02-2,12 (m, 1Ha + 1Hb), 1,958 (ddd, 1Hb, $J = 4,0, 8,0, 15,0$ Hz), 1,79 (ddd, 1Ha, $J = 5,5, 6,5, 14,0$ Hz), 1,44 (d, 3Ha, $J = 6,5$ Hz), 1,41 (d, 3Hb, $J = 6,5$ Hz), 1,34 (d, 3Hb, $J = 6,5$ Hz), 1,28 (d, 3Ha, $J = 6,5$ Hz).

Bảng 1: Các este amit được halogen hóa (tiếp tục)

Hợp chất	Cấu trúc	^1H NMR (CDCl_3 làm dung môi
(7) 2-((4-Flobenzamido)methyl)-2-isopropyl-3-metylbutyl 4-flobenzoat		Hiệu suất 80%; δ 8,04 (dd, 2H, $J = 8,5, 5,5$ Hz), 7,76 (dd, 2H, $J = 8,5, 5,5$ Hz), 7,12 (dd, 2H, $J = 8,5, 8,5$ Hz), 7,09 (dd, 2H, $J = 8,0, 9,0$ Hz), 6,52 (t, 1H, $J = 6,0$ Hz), 4,44 (s, 2H), 3,61 (d, 2H, $J = 6,0$ Hz), 1,85 (heptat, 2H, $J = 7,0$ Hz), 1,10 (d, 6H, $J = 7,0$ Hz), 1,09 (d, 6H, $J = 7,0$ Hz).
(8) 2-((4-Flobenzamido)methyl)-2-isobutyl-4-metylpentyl 4-flobenzoat		Hiệu suất 64%; δ 8,04-8,08 (m, 2H), 7,80-7,83 (m, 2H), 7,09-7,15 (m, 4H), 6,79 (t, 1H, $J = 6,5$ Hz), 4,31 (s, 2H), 3,45 (d, 2H, $J = 6,5$ Hz), 1,85 (heptat, 2H, $J = 6,5$ Hz), 1,38-1,46 (m, 4H), 0,99 (d, 12H, $J = 6,5$ Hz).

(9) 3-(4-clobenzamido)-2,2-đimetylpropyl 4-clobenzoat		Hiệu suất 80%; δ 8,00 (d, 2H, J = 11,0 Hz), 7,78 (d, 2H, J = 11,0 Hz), 7,45 (d, 2H, J = 11,0 Hz), 7,42 (d, 2H, J = 11,0 Hz), 6,97 (t, 1H, J = 8,0 Hz), 4,21 (s, 2H), 3,33 (d, 2H, J = 8,0 Hz), 1,08 (s, 6H).
(10) 2-((4-clobenzamido)metyl)-2-isopropyl-3-metylbutyl 4-clobenzoat		Hiệu suất 80%; δ 7,94 (d, 2H, J = 10,5 Hz), 7,68 (d, 2H, J = 10,5 Hz), 7,42 (d, 2H, J = 10,5 Hz), 7,39 (d, 2H, J = 10,5 Hz), 6,51 (t, 1H, J = 6,5 Hz), 4,44 (s, 2H), 3,60 (d, 2H, J = 8,0 Hz), 2,08 (heptat, 2H, J = 8,8 Hz), 1,09 (d, 6H, J = 8,5 Hz), 1,08 (d, 6H, J = 8,5 Hz).
(11) 2-((4-clobenzamido)metyl)-2-isobutyl-4-metylpentyl 4-clobenzoat		Hiệu suất 65%; δ 7,97 (d, 2H, J = 8,5 Hz), 7,73 (d, 2H, J = 8,5 Hz), 7,43 (d, 2H, J = 8,5 Hz), 7,41 (d, 2H, J = 8,5 Hz), 6,79 (t, 1H, J = 6,5 Hz), 4,31 (s, 2H), 3,44 (d, 2H, J = 6,5 Hz), 1,85 (heptat, 2H, J = 6,0 Hz), 1,38-1,46 (m, 4H), 0,99 (d, 12H, J = 7,0 Hz).

2. Điều chế chất tiền xúc tác

Tiền chất của chất tiền xúc tác (theo trọng lượng được thể hiện trong Bảng 2) và 2,52mmol chất cho điện tử nội (tức là, este amit được halogen hóa) được nạp vào bình cầu được lắp với cơ học khuấy và thiết bị lọc đáy. 60 ml hỗn hợp dung môi chứa TiCl_4 và clobenzen (1/1 theo thể tích) được đưa vào bình cầu. Hỗn hợp được làm nóng đến 115°C và duy trì ở cùng nhiệt độ trong 60 phút

kết hợp khuấy ở tốc độ 250 vòng/phút trước khi lọc ra chất lỏng. 60 ml hỗn hợp dung môi được bổ sung lại và phản ứng được tiếp tục ở cùng nhiệt độ mong muốn trong 30 phút kết hợp khuấy tiếp theo là lọc. Quy trình này được thực hiện lặp lại một lần. 70 ml *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 N₂ hoặc trong chân không.

Bảng 2

Tiền chất của chất tiền xúc tác	Trọng lượng
MagTi-1 (M)	3,0g
SHAC TM 310 (S)	2,0g

MagTi-1 là hỗn hợp tiền chất Mag/Ti với hỗn hợp của Mg₃Ti(OEt)₈Cl₂ (tiền chất MagTi được điều chế theo Ví dụ 1 trong patent Mỹ số 6,825,146) với kích cỡ hạt trung bình là 50 micron. SHACTM 310 là chất xúc tác chứa benzoat (tiền chất của chất tiền xúc tác BenMag với kích cỡ hạt trung bình là 27 micron) với etyl benzoat dưới dạng chất cho điện tử nội được điều chế theo Ví dụ 2 trong patent Mỹ số 6,825,146, toàn bộ nội dung được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn. Hàm lượng titan cho mỗi hỗn hợp tiền xúc tác thu được được nêu trong Bảng 3. Các định đối với chất cho điện tử nội được chỉ định theo thời gian lưu từ phân tích GC. Không tiến hành xác định đặc điểm bổ sung.

Bảng 3: Hỗn hợp tiền xúc tác

Chất cho điện tử nội	Tiền chất của chất tiền xúc tác	Chất tiền xúc tác #	Hỗn hợp tiền xúc tác		
			Ti (%)	Etyl Benzoat (%)	Chất cho điện tử nội (%)
DiBP*	MagTi-1	M-DiBP	2,99	0	12,49
1	MagTi-1	M-1	3,32	0,45	tỷ lệ rất nhỏ
	SHAC TM 310	S-1	3,07	1,08	tỷ lệ rất nhỏ
2	MagTi-1	M-2	3,27	0,53	tỷ lệ rất nhỏ
3	MagTi-1	M-3	3,14	0,17	2,98
	SHAC TM 310	S-3	3,53	0,93	1,92
4	MagTi-1	M-4	3,19	0,18	8,80
	SHAC TM 310	S-4	3,29	0,13	4,59
5	MagTi-1	M-5	3,38	0	tỷ lệ rất nhỏ
	SHAC TM 310	S-5	3,00	0,39	tỷ lệ rất nhỏ
6	MagTi-1	M-6	3,01	0	tỷ lệ rất nhỏ
	SHAC TM 310	S-6	3,12	0,59	tỷ lệ rất nhỏ
7	MagTi-1	M-7	2,91	0	5,11
	SHAC TM 310	S-7	3,25	0,62	5,33
8	MagTi-1	M-8	3,52	0	9,58
	SHAC TM 310	S-8	2,72	0,58	7,72
9	MagTi-1	M-9	5,32	0	tỷ lệ rất nhỏ
	SHAC TM 310	S-9	2,81	2,89	Tỷ lệ rất nhỏ
10	MagTi-1	M-10	3,47	0	1,58
	SHAC TM 310	S-10	3,16	0,99	6,96
11	MagTi-1	M-11	3,97	0	1,80
	SHAC TM 310	S-11	2,72	0,37	6,97

*DiBP = diisobutyl phtalat (so sánh)

3. Polyme hoá

Quá trình polyme hoá được thực hiện trong propylen lỏng trong nồi hấp dung tích 1 galông. Sau khi đặt vào điều kiện thích hợp, thiết bị phản ứng được nạp 1375 g propylen và lượng hydro đích và đưa lên 62°C. 0,25mmol DCPDMS được bổ sung vào 7,2 ml dung dịch trietylnhôm 0,27 M trong isooctan, tiếp theo là bổ sung 5,0 % trọng lượng huyền phù đặc chất xúc tác trong dầu khoáng (trọng lượng rắn thực tế được chỉ định trong các bảng dữ liệu dưới đây). Hỗn hợp được trộn sơ bộ ở nhiệt độ môi trường trong 20 phút trước khi được phun vào bình phản ứng để khơi mào polyme hoá. Các thành phần chất xúc tác đã trộn sơ bộ được phun vào bình phản ứng với isooctan bằng cách sử dụng bơm phun chất xúc tác áp suất cao. Sau khi tỏa nhiệt, nhiệt độ được kiểm soát đến 67°C. Tổng thời gian polyme hóa là 1 giờ.

4. Thử nghiệm polyme

Các mẫu polyme được thử nghiệm về tỷ trọng khối ổn định, tốc độ dòng nóng chảy (MFR), khả năng tan trong xylen (XS), chỉ số đa phân tán (PDI), và điểm nóng chảy cuối (T_{MF}). Trừ khi có chỉ dẫn khác, XS được đo bằng cách sử dụng phương pháp Viscotek.

Halogen hoá este amit làm tăng hiệu suất xúc tác và/hoặc các đặc tính của polyme về cả tiền chất SHACTM 310 và tiền chất MagTi-1 như được thể hiện trong Bảng 4 dưới đây.

Bảng 4: Tính năng của chất xúc tác este amit được halogen hóa và các đặc tính của polyme

Chất cho điện tử nội	Tiền chất của chất tiền xúc tác	Ví dụ #	Chất tiền xúc tác #	Chất tiền xúc tác (mg)	H ₂ (sec)	Hoạt tính (kg/g-hr)	BD	MFR	XS (%)	PDI	T _{MF} (°C)
1	MagTi-1	E-2**	M-1	16,7	4500	8,2	0,29	4,0	4,50	8,24	170,26
	SHACTM 310	E-3**	S-1	16,7	3000	12,8	0,35	1,2	3,50*	9,00	171,64
2	MagTi-1	E-4**	M-2	16,7	4500	32,0	0,33	3,5	3,37*	5,69	171,62
	SHACTM 310	E-5**	S-2	8,4	3000	44,1	0,41	2,0	3,87*	5,89	171,58
3	MagTi-1	E-6**	M-3	16,7	13500	12,6	0,27	12,0	2,34	7,50	171,32
	SHACTM 310	E-7**	S-3	16,7	13500	22,7	0,38	7,6	3,50	9,20	171,76
4	MagTi-1	E-8**	M-4	16,7	13500	14,4	0,28	7,0	2,26	6,52	171,75
	SHACTM 310	E-9**	S-4	16,7	13500	35,7	0,39	5,6	3,84	7,82	171,86

5	MagTi-I	E-10	M-5	16.7	4500	7,7	0,35	8,1	5,02	7,81	170,28
	SHIAC™ 310	E-11	S-5	16.7	4500	19,9	0,37	3,7	5,16	9,61	170,30
6	MagTi-I	E-12	M-6	8.4	1500	41,6	0,36	1,0	2,57	5,73	170,32
	SHIAC™ 310	E-13	S-6	8.4	3000	47,7	0,40	1,6	2,27	5,41	171,41
7	MagTi-I	E-14	M-7	16.7	1000	8,9	0,33	4,1	6,16	9,25	170,68
	SHIAC™ 310	E-15	S-7	16.7	4500	30,5	0,39	1,0	3,67	9,21	171,73
8	MagTi-I	E-16	M-8	8.4	4500	24,7	0,34	1,7	5,64	8,32	170,82
	SHIAC™ 310	E-17	S-8	8.4	13500	51,8	0,39	2,2	2,49	7,72	171,44
9	MagTi-I	E-18	M-9	16.7	1500	5,7	0,29	12,7	9,74	6,98	169,03
	SHIAC™ 310	E-19	S-9	8.4	4500	33,3	0,37	3,5	4,77	8,84	170,67
10	MagTi-I	E-20	M-10	16.7	1500	7,6	0,34	3,7	6,15	9,27	169,90

	SHAC™ 310	E-21	S-10	8,4	13500	34,3	0,38	5,0	2,87	8,66	171,56
11	MagTi-1	E-22	M-11	16,7	1500	8,6	0,29	2,9	7,45	8,46	170,11
	SHAC™ 310	E-23	S-11	16,7	13500	37,4	0,37	3,1	1,58	7,02	171,93

* XS bằng phương pháp NMR BD = tỷ trọng khối

** Mẫu so sánh EED = DCPDMS cho tất cả các polyme trong Bảng 4

MWD được mở rộng bằng cách sử dụng các este amit được halogen hóa dưới dạng chất cho điện tử nội so với chất tiền xúc tác DiBP thông thường. Việc sử dụng tiền chất của chất tiền xúc tác BenMag, (tức là, SHACTM 310), làm cải thiện một cách đáng kể hoạt tính xúc tác và XS trong khi vẫn duy trì được MWD cho EED tương ứng.

Chất tiền xúc tác được điều chế từ chất cho điện tử nội este amit được halogen và tiền chất SHACTM 310 thể hiện hoạt tính xúc tác cao, XS thấp hơn, và TMF cao hơn. Hơn nữa, PDI của polyme thu được cao hơn đáng kể so với PDI có thể đạt được bằng cách sử dụng DCPDMS với chất tiền xúc tác trên cơ sở DiBP.

5. Chất cho điện tử ngoại

Bảng 5: Tác dụng của EED đối với tính năng chất xúc tác và các đặc tính của polyme

IED	Ví dụ #	Chất tiền xúc tác #	Chất tiền xúc tác (mg)	SCA	H ₂ (scc)	Hoạt tính (kg/g-hr)	BD	MF	XS (%)	PDI	T _{MF} (°C)
DiBP	E-1**	M-DiBP	16,7	DCPDMS	1500	28,6	0,4	2,5	2,98	4,81	171,48
DiBP	E-58**	M-DiBP-B	4,8	MChDMS	1500	20,0	0,39	4,0	3,03	4,13	170,43
DiBP	E-66**	M-DiBP-B	16,7	BTMSMDMS	500	17,2	0,32	4,3	8,57	5,93	168,89
DiBP	E-59**	M-DiBP	16,7	NPTMS	1000	29,5	0,39	3,4	2,55	3,92	170,00
DiBP	E-60**	M-DiBP-B	16,7	TEOS	200	11,9	0,31	2,6	7,79	4,77	168,57
DiBP	E-61**	M-DiBP-B	16,7	MMBCHC	2000	11,1	0,3	4,1	3,60	6,35	170,23
DiBP	E-62**	M-DiBP-B	16,7	BMMDMH	1500	22,9	0,36	5,7	2,41	3,92	170,13
DiBP	E-63**	M-DiBP-B	16,7	PDODMB	2000	9,9	0,27	5,6	6,99	6,99	169,73
DiBP	E-64**	M-DiBP-B	16,7	TEP	200	11,5	0,31	3,1	7,21	4,53	167,87
DiBP	E-65**	M-DiBP-B	16,7	TPPY	1500	26,9	0,37	3,8	5,71	4,90	170,21
1	E-67**	M-1	33,4	DCPDMS	6000	6,5	0,31	7,0	4,4	8,54	170,65
1	E-68**	M-1	33,4	MChDMS	4500	4,7	0,33	5,6	5,86	8,70	170,18
1	E-73**	M-1	33,4	BTMSMDMS	3000	5,8	0,28	4,2	8,95	12,10	169,70
1	E-69**	M-1	33,4	TEOS	3000	4,1	0,3	5,8	6,98	10,63	169,88
1	E-70**	M-1	33,4	MMBCHC	6000	2,8	0,28	2,3	3,44	9,63	
1	E-71**	M-1	33,4	PDODMB	6000	3,6	0,27	3,8	4,21	9,18	170,79
1	E-72**	M-1	33,4	TEP	3000	4,6	0,29	4,6	6,80	11,56	169,58
1	E-3**	S-1	16,7	DCPDMS	3000	12,8	0,35	1,2	3,50*	9,00	171,64
1	E-74**	S-1	16,7	NPTMS	6000	11,6	0,34	10,7	4,75*	8,72	170,12
8	E-17	S-8	8,4	DCPDMS	13500	48,0	0,39	2,2	2,49	7,72	171,44
8	E-75	S-8	8,4	DIPDMS	15000	34,9	0,39	5,9	2,75	7,76	170,44

Nhiều EED không sử dụng được với tiền chất của chất tiền xúc tác trên cơ sở DiBP do đẳng cấu thấp (XS cao) thích hợp để sử dụng với chất tiền xúc tác trên cơ sở este amit được halogen hóa. Ngạc nhiên là, mức độ ảnh hưởng của EED đến PDI đối với este amit được halogen hóa chất tiền xúc tác là khác so với mức độ ảnh hưởng của cùng EED khi được sử dụng với chất tiền xúc tác trên cơ sở DiBP. Ví dụ, giá trị PDI đối với polypropylen được tạo ra từ tiền chất của chất tiền xúc tác DiBP bằng cách sử dụng TEOS, BMMDMH, và TEP làm EED thấp hơn giá trị PDI đối với polypropylen điều chế được bằng tiền chất của chất tiền xúc tác DiBP bằng cách sử dụng DCPDMS làm EED. Trái lại, giá trị PDI đối với polypropylen được tạo ra từ tiền chất của chất tiền xúc tác este amit được halogen hóa bằng cách sử dụng cùng các EED này lớn hơn giá trị PDI đối với polypropylen điều chế được bằng tiền chất của chất tiền xúc tác DiBP bằng cách sử dụng DCPDMS làm EED. Mức độ ảnh hưởng đến XS cũng khác nhau. EED không alkoxysilan dẫn đến XS cao với chất tiền xúc tác trên cơ sở DiBP, trong khi cùng EED không alkoxysilan có XS thấp với tiền chất của chất tiền xúc tác este amit được halogen hóa (Bảng 5). XS thấp là đòi hỏi cơ bản đối với nhiều ứng dụng cuối polyme. Ngoài ra, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng EED, cụ thể là EED không silan, mở rộng ứng dụng tiềm năng đối với chất xúc tác este amit được halogen hóa và polyme thu được. Như được thể hiện trong Bảng 5 trên đây, EED có thể được sử dụng để vận dụng các đặc tính của polyme và mở rộng khoảng thay đổi đặc tính của chất tiền xúc tác trên cơ sở este amit được halogen hóa.

Bảng 6: Tác dụng của EED/ALA đến tính năng chất xúc tác và các đặc tính của polyme đối với chất xúc tác este amit được halogen hóa

IED	Ex #	Chất tiền xúc tác #	Chất tiền xúc tác (mg)	SCA	H ₂ (sec)	Hoạt tính (kg/g-hr)	BD	MF	XS (%)	PDI	T _{MF} (°C)
8	E-86	S-8	8,4	C/IPM 5/95	9000	46,8	0,38	1,6	3,32	7,97	171,15
8	E-87	S-8	8,4	D/IPM 40/60	9000	46,1	0,39	1,1	3,19	7,59	171,95
8	E-88	S-8	8,4	N/IPM 10/90	9000	26,9	0,38	1,0	3,05	8,45	171,94
8	E-89	S-8	8,4	D/TMPnDO DBz 10/90	20000	42,9	0,39	3,1	1,85	8,28	171,22
8	E-90	S-8	8,4	D/PTES/IPM 12/28/60	9000	47,5	0,38	2,7	3,51	8,42	171,71

C= MChDMS

D= DCPDMS

N= NPTMS

IPM= isopropyl myristat

PTES= propyltriethoxysilan

TMPnDODBz = 2,2,4-trimethyl-1, 3-pentandiol dibenzoat

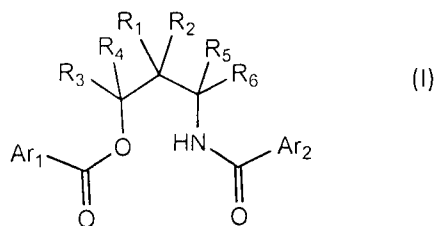
Việc đưa ALA vào phản ứng polyme hoá làm tăng khả năng vận hành quy trình bằng cách mang lại tính chất tự hạn chế cho hệ xúc tác. Các este carboxylat như isopropyl myristat (IPM) và 2,2,4-trimetyl-1, 3-pentandiol dibenzoat (TMPnDODBz) là chất tự hạn chế thích hợp. Khi hỗn hợp EED/ALA được sử dụng với chất tiền xúc tác trên cơ sở este amit được halogen hóa, chất xúc tác có hoạt tính xúc tác cao và polyme thu được có XS thấp, PDI cao, và T_{MF} cao (Bảng 6). EED cũng có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp với ALA.

Hoạt tính xúc tác cao, XS thấp, PDI cao, và T_{MF} cao thu được bằng cách sử dụng tiền chất của chất tiền xúc tác este amit được halogen hóa với nhiều EED riêng rẽ hoặc kết hợp với ALA.

Sáng chế không dự định giới hạn ở các phương án và các phần minh họa chứa trong bản mô tả này, mà sáng chế bao hàm các dạng cải biến của các phương án này bao gồm các phần của các phương án và các dạng kết hợp của các yếu tố của các phương án khác nhau như thể hiện trong phạm vi của các điểm yêu cầu bảo hộ sau.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Este amit được halogen hóa có công thức cấu trúc (I):



trong đó:

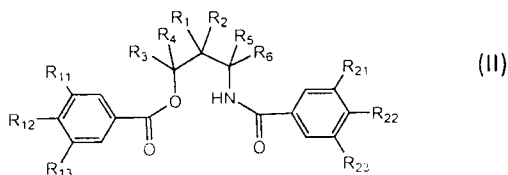
R_1 - R_6 là giống nhau hoặc khác nhau, mỗi R_1 - R_6 được chọn từ nhóm bao gồm hydro, halogen, và nhóm alkyl không vòng có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và ít nhất một trong số các gốc R_1 - R_6 là nhóm alkyl không vòng; và

Ar_1 và Ar_2 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi Ar_1 và Ar_2 được chọn từ nhóm bao gồm nhóm aryl có từ 6 đến 20 nguyên tử cacbon, và nhóm arylalkyl có từ 7 đến 20 nguyên tử cacbon, và ít nhất một trong số các gốc Ar_1 và Ar_2 được halogen hóa.

2. Este amit được halogen hóa theo điểm 1, trong đó mỗi Ar_1 và Ar_2 được chọn từ nhóm bao gồm nhóm phenyl, nhóm naphtyl, nhóm anthraxenyl, và nhóm phenanthrenyl.

3. Este amit được halogen hóa theo điểm 1 hoặc 2, trong đó ít nhất hai trong số R_1 - R_6 là nhóm alkyl không vòng có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon.

4. Este amit được halogen hóa theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3 có công thức cấu trúc (II):



trong đó:

ít nhất một trong số các gốc R_{11} - R_{13} và ít nhất một trong số các gốc R_{21} - R_{23} là halogen.

5. Este amit được halogen hóa theo điểm 4, trong đó mỗi R_{12} và R_{22} được chọn từ nhóm bao gồm clo và flo.

6. Este amit được halogen hóa theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó mỗi R_1 và R_2 là nhóm hydrocarbyl có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon.

7. Este amit được halogen hóa theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó mỗi R_3 và R_5 là nhóm hydrocarbyl có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon.

8. Hỗn hợp tiền xúc tác bao gồm:

dạng kết hợp của gốc magie, gốc titan và chất cho điện tử nội bao gồm este amit được halogen hóa theo điểm 1.

9. Hỗn hợp tiền xúc tác theo điểm 8, trong đó hỗn hợp này bao gồm benzoat.

10. Hỗn hợp xúc tác bao gồm:

hỗn hợp tiền xúc tác bao gồm chất cho điện tử nội bao gồm este amit được halogen hóa theo điểm 1; và

chất đồng xúc tác.