



(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) 

1-0023218

(51)⁷ **C08F 10/00**

(13) **B**

(21) 1-2013-01843

(22) 02.12.2011

(86) PCT/US2011/062984 02.12.2011

(87) WO2012/087535 28.06.2012

(30) 12/974,402 21.12.2010 US

(45) 25.02.2020 383

(43) 25.09.2013 306

(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)

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

(54) **HỖN HỢP CHẤT XÚC TÁC CHÍNH, HỖN HỢP CHẤT XÚC TÁC VÀ HỖN HỢP POLYME**

(57) Sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác chính, hỗn hợp chất xúc tác và polyme, tức là polyme trên cơ sở propylen, được tạo ra từ hỗn hợp này. Hỗn hợp chất xúc tác chính theo sáng chế chứa halo-malonat và cụ thể là 2-flo-malonat. Hỗn hợp chất xúc tác theo sáng chế cải thiện độ chọn lọc xúc tác, cải thiện hoạt tính xúc tác, và cũng cải thiện sự đáp ứng hydro trong quá trình trùng hợp. Polyme trên cơ sở propylen được tạo ra từ hỗn hợp chất xúc tác theo sáng chế có lưu lượng nóng chảy lớn hơn 50g/10 phút.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình tăng cường các đặc tính của chất xúc tác chính và chất xúc tác. Sáng chế đề cập đến polyme thành phẩm được tạo ra bởi chất xúc tác chính/chất xúc tác này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhu cầu trên toàn thế giới đối với polyme trên cơ sở olefin vẫn tiếp tục tăng khi các ứng dụng của polyme này đang ngày càng trở nên đa dạng và tinh vi hơn. Đã biết hỗn hợp chất xúc tác Ziegler-Natta dùng cho việc sản xuất polyme trên cơ sở olefin và cụ thể là polyme trên cơ sở propylen. Hỗn hợp chất xúc tác Ziegler-Natta thường bao gồm chất xúc tác chính chứa halogenua kim loại chuyển tiếp (tức là, titan, crom, vanadi), chất đồng xúc tác như hợp chất hữu cơ-nhôm, và tùy ý là chất cho điện tử bên ngoài. Nhiều hỗn hợp chất xúc tác Ziegler-Natta thông thường bao gồm chất xúc tác chính titan clorua được mang trên magie clorua cùng với chất cho điện tử bên trong trên cơ sở phtalat.

Những lo ngại về vấn đề sức khỏe khi tiếp xúc với phtalat hiện đang đòi hỏi phải tìm ra chất thay thế phtalat. Đã biết đến hỗn hợp chất xúc tác chứa malonat hoặc halo-malonat làm chất cho điện tử bên trong để sản xuất polyme trên cơ sở propylen. Lĩnh vực kỹ thuật này nhận ra nhu cầu cần thiết đối với việc có thêm các halo-malonat thích hợp làm các phần tử thay thế phtalat trong các chất xúc tác trùng hợp olefin.

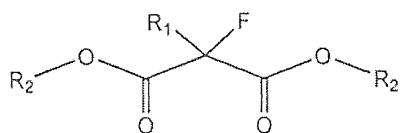
Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp chất xúc tác chính Ziegler-Natta gồm halo-malonat làm chất cho điện tử bên trong. Các tác giả đã phát hiện ra rằng quá trình flo hóa, một mình hoặc kết hợp với việc thế alkyl của nguyên tử cacbon định tâm malonat, cải thiện một cách bất ngờ về độ chọn lọc của chất xúc tác và/hoặc hoạt tính của chất xúc tác. Các tác giả cũng đã phát hiện ra rằng hỗn hợp chất xúc tác chính cùng với chất cho điện tử bên trong của hỗn hợp gồm halo-malonat kết hợp với thành phần chất cho điện tử cũng cải thiện một cách bất ngờ về độ chọn lọc của chất xúc tác và/hoặc hoạt

tính của chất xúc tác.

Ngoài các đặc tính xúc tác được cải thiện về, hỗn hợp chất xúc tác chính theo sáng chế còn thể hiện các đặc tính quy trình được mong muốn (sự đáp ứng hydro cao, hoạt tính xúc tác cao) và tạo ra polyme trên cơ sở olefin, như polyme trên cơ sở propylen có ít các chất hòa tan trong xylen, T_{MF} cao, hình thái học tốt và mở rộng phạm vi dòng nóng chảy trong thiết bị phản ứng.

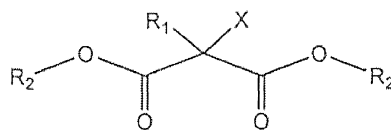
Sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác chính. Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chính được đề xuất và bao gồm nhóm magie, nhóm titan, và chất cho điện tử bên trong. Chất cho điện tử bên trong gồm flo-malonat có công thức cấu trúc (II) dưới đây:



(II)

R_1 và R_2 là giống hoặc khác nhau. Mỗi R_1 và R_2 được chọn từ nhóm C_{1-20} hydrocarbyl và nhóm C_{1-20} hydrocarbyl không được thế. Theo một phương án, flo-malonat là flo-malonat đã hóa hợp.

Sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác chính khác. Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chính được đề xuất và bao gồm nhóm magie, nhóm titan, và chất cho điện tử bên trong hỗn hợp. Chất cho điện tử bên trong hỗn hợp gồm halo-malonat và thành phần chất cho điện tử. Halo-malonat có công thức cấu trúc (II) dưới đây:

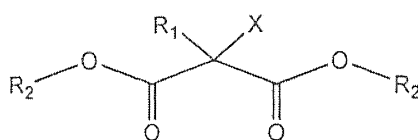


(II)

R_1 và R_2 là giống hoặc khác nhau. Mỗi R_1 và R_2 được chọn từ nhóm C_{1-20} hydrocarbyl và nhóm C_{1-20} hydrocarbyl không được thế. Theo một phương án, X được chọn từ nhóm flo, clo, brom và iot. Theo một phương án, chất cho điện tử bên trong hỗn hợp là chất cho điện tử bên trong hỗn hợp đã hóa hợp.

Sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác. Theo một phương án, sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác gồm hỗn hợp xúc tác chính, chất đồng xúc tác, và tùy ý là chất cho điện tử bên ngoài. Hỗn hợp chất xúc tác chính chứa halo-malonat như đã được mô tả ở trên.

Sáng chế đề xuất hỗn hợp hợp chất polyme. Theo một phương án, hỗn hợp hợp chất polyme được đề xuất và bao gồm polyme trên cơ sở propylen chứa halo-malonat có công thức cấu trúc (II) dưới đây:



(II)

R_1 được chọn từ nhóm C_{3-20} alkyl bậc hai, nhóm C_{4-20} alkyl bậc ba, nhóm C_{6-20} aryl và nhóm C_{7-20} alkylaryl. R_2 được chọn từ nhóm C_{1-20} alkyl bậc một và nhóm C_{2-20} 1-alkenyl đã được thế hoặc không được thế. X được chọn từ flo, clo, brom và iot. Polyme trên cơ sở propylen có lượng nóng chảy lớn hơn 50g/10 phút.

Theo một phương án, polyme trên cơ sở propylen có hàm lượng các chất tan trong xylen nằm trong khoảng từ 1% đến 4% khối lượng.

Theo một phương án, polyme trên cơ sở propylen chứa flo cùng với X là flo.

Một ưu điểm của sáng chế là tạo ra được hỗn hợp chất xúc tác chính được cải thiện.

Một ưu điểm của sáng chế là hỗn hợp chất xúc tác chính không chứa phtalat.

Một ưu điểm của sáng chế là tạo ra được hỗn hợp chất xúc tác không chứa phtalat và polyme trên cơ sở olefin không chứa phtalat được tạo ra từ hỗn hợp này.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp chất xúc tác chính gồm halo-malonat làm chất cho điện tử bên trong. Hỗn hợp chất xúc tác theo sáng chế cải thiện một hoặc nhiều đặc tính xúc tác như sau: hoạt tính, độ chọn lọc và/hoặc sự đáp ứng hydro để tạo ra polyme trên cơ sở propylen có ít các chất hòa tan trong xylen, T_{MF} cao, tính đa phân tán có thể chấp nhận được và/hoặc dòng nóng chảy cao.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chính được đề xuất. Hỗn hợp chất xúc tác chính là tổ hợp của nhóm magie, nhóm titan, và 2-halo-malonat như 2-fluor-malonat.

Tiền chất xúc tác chính

Hỗn hợp chất xúc tác chính được tạo thành bằng một, hai, ba hoặc nhiều lần tiếp xúc giữa tiền chất xúc tác chính và chất halogen hóa với sự có mặt của halo-malonat (chất cho điện tử bên trong). Tiền chất xúc tác chính chứa magie và có thể là hợp chất có nhóm magie (MagMo), hợp chất magie titan hỗn hợp (MagTi), hoặc hợp chất magie clorua chứa benzoat (BenMag). Theo một phương án, tiền chất xúc tác chính là tiền chất có nhóm magie ("MagMo"). "Tiền chất MagMo" chứa magie là hợp phần kim loại duy nhất. Tiền chất MagMo chứa nhóm magie. Các ví dụ không giới hạn về các nhóm magie thích hợp bao gồm magie clorua khan và/hoặc sản phẩm cộng rượu của nó, magie alkoxit hoặc aryloxit, magie alkoxy halogenua hỗn hợp, và/hoặc magie dialkoxit hoặc aryloxit đã cacbonat hóa. Theo một phương án, tiền chất MagMo là magie di(C₁₋₄)alkoxit. Theo một phương án khác, tiền chất MagMo là dietoxymagie.

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

Theo một phương án, tiền chất xúc tác chính là chất magie clorua chứa benzoat. Như được sử dụng trong bản mô tả này, “magie clorua chứa benzoat: (“BenMag”) có thể là một chất xúc tác chính (tức là, tiền chất xúc tác chính đã halogen hóa) chứa chất cho điện tử bên trong benzoat. Chất liệu BenMag này cũng có thể chứa nhóm titan, như titan halogenua. Chất cho điện tử bên trong benzoat là không bền và có thể được thay thế bằng các chất cho điện tử khác trong quá trình tổng hợp chất xúc tác chính và/hoặc chất xúc tác. Các ví dụ không giới hạn về nhóm benzoat thích hợp bao gồm ethyl benzoat, methyl benzoat, ethyl p-metoxibenzoat, methyl p-etoxibenzoat, ethyl p-etoxibenzoat, ethyl p-clobenzoat. Theo một phương án, nhóm benzoat là ethyl benzoat. Các ví dụ không giới hạn về các tiền chất xúc tác chính BenMag thích hợp bao gồm các chất xúc tác có tên thương mại SHACTM 103 và SHACTM 310 có bán của hãng The Dow Chemical Company, Midland, Michigan. Theo một phương án, tiền chất xúc tác chính BenMag có thể là sản phẩm halogen hóa của tiền chất xúc tác chính bất kỳ (tức là, tiền chất MagMo hoặc tiền chất MagTi) với sự có mặt của hợp chất benzoat.

Theo một phương án khác, tiền chất xúc tác chính là chất liệu rắn chứa clo. Tiền chất xúc tác chính rắn chứa clo có thể là hợp chất MagMo, hợp chất MagTi, hoặc hợp chất BenMag.

Hỗn hợp chất xúc tác chính

Tiền chất xúc tác chính được cho tiếp xúc một, hai, ba, hoặc nhiều lần với chất halogen hóa với sự có mặt của halo-malonat để tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chính. Halo-malonat là chất cho điện tử bên trong. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “chất cho điện tử bên trong” (hoặc “IED”: internal electron donor) chỉ hợp chất được bổ sung hoặc được tạo ra trong quá trình tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chính mà nó trao ít nhất một cặp điện tử cho một hoặc nhiều kim loại có mặt trong hỗn hợp chất xúc tác chính thu được. Mặc dù không muốn gắn liền với lý thuyết cụ thể bất kỳ, song điều được tin chắc là trong quá trình halogen hóa (và quá trình titan hóa), chất cho điện tử bên trong (1) điều tiết sự tạo thành của các vị trí hoạt tính và nhờ đó tăng cường tính chọn lọc lập thể của chất xúc tác, (2) điều tiết vị trí của titan trên chất mang trên cơ sở magie, (3) tạo thuận lợi cho việc chuyển hóa của các nhóm magie và titan thành các halogenua tương ứng và (4) điều tiết kích cỡ tinh thể của chất mang magie halogenua trong quá trình chuyển hóa. Do vậy, việc đưa vào chất cho điện tử bên trong tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chính có tính chọn lọc lập thể được tăng cường. Cho chất

điện tử bên trong có một, hai, hoặc nhiều halo-malonat.

Thuật ngữ “cho tiếp xúc” hoặc “tiếp xúc” hoặc “bước tiếp xúc” liên quan đến việc tổng hợp xúc tác chính, để chỉ phản ứng hóa học xảy ra trong hỗn hợp phản ứng (tùy ý được gia nhiệt) chứa tiền chất/hợp chất trung gian của xúc tác chính, chất halogen hóa (với tác nhân titan hóa tùy ý), halo-malonat, và dung môi. Sản phẩm phản ứng của “bước tiếp xúc” là hỗn hợp chất xúc tác chính (hoặc hợp chất trung gian của xúc tác chính) là sự kết hợp của nhóm magie, nhóm titan, đã tạo phức cùng với halo-malonat (chất cho điện tử bên trong).

Quá trình halogen hóa (hoặc halogen hóa) xảy ra nhờ chất halogen hóa. Thuật ngữ “chất halogen hóa” như được sử dụng trong bản mô tả này, chỉ hợp chất mà nó chuyển hóa tiền chất xúc tác chính (hoặc hợp chất trung gian của xúc tác chính) thành dạng halogenua. Thuật ngữ “tác nhân titan hóa” như được sử dụng trong bản mô tả này, chỉ hợp chất mà nó tạo ra các nhóm titan có hoạt tính xúc tác. Quá trình halogen hóa và quá trình titan hóa nhóm magie có mặt trong tiền chất xúc tác chính thành chất mang magie halogenua mà trên đó nhóm titan (như titan halogenua) được lắng đọng.

Theo một phương án, chất halogen hóa là titan halogenua có công thức $Ti(OR^e)_fX_h$, trong đó R^e và X là như được xác định ở trên, f là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; h là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 4; và $f+h$ bằng 4. Theo phương án này, titan halogenua đồng thời là chất halogen hóa và tác nhân halogen hóa suy ra nhờ việc clo hóa tiền chất xúc tác chính bằng $TiCl_4$. Quá trình clo hóa (và quá trình titan hóa) được tiến hành với sự có mặt của chất lỏng thơm đã clo hóa hoặc không clo hóa như diclobenzen, o-clotoluen, clobenzen, benzen, toluen, hoặc xylen. Theo một phương án khác, quá trình halogen hóa và quá trình titan hóa được tiến hành bằng cách sử dụng hỗn hợp của chất halogen hóa và chất lỏng thơm đã clo hóa gồm từ 40 đến 60 phần trăm thể tích là chất halogen hóa như $TiCl_4$.

Hỗn hợp phản ứng này được gia nhiệt tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30°C đến 50°C trong khoảng thời gian 2 phút tới khoảng 100 phút trong quá trình halogen hóa (quá trình clo hóa).

Theo một phương án, xúc tác chính được tạo ra bằng cách cho tiếp xúc tiền chất Mg chứa clo rắn với chất halogen hóa với sự có mặt của malonat đã halogen hóa và tùy ý là thành phần chất cho điện tử.

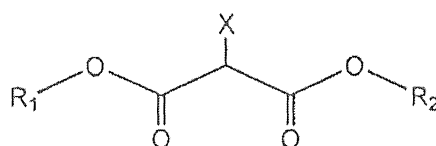
Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chính được tạo ra bởi hai hoặc nhiều bước tiếp xúc.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chính được tạo ra bởi ít nhất một bước tiếp xúc sau bởi ít nhất một bước halogen hóa.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chính được tạo ra bởi ít nhất một bước halogen hóa được tiếp xúc bởi ít nhất một bước tiếp xúc.

Halo-malonat

Halo-malonat là 2-halo-malonat có phần tử thay thế halogen ở vị trí 2. 2-halo-malonat có công thức cấu trúc (I) dưới đây:



(I)

R₁ và R₂ là giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi R₁ và R₂ được chọn từ nhóm C₁₋₂₀hydrocarbonyl và nhóm C₁₋₂₀hydrocarbonyl đã được thế. X là nguyên tử halogen được chọn từ flo, clo và brom.

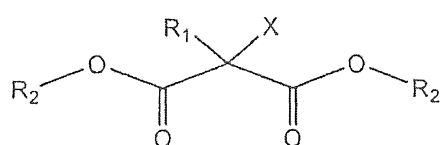
Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “hydrocarbonyl” hoặc “hydrocacbon” chỉ phần tử thay thế chỉ chứa nhóm hydro và các nguyên tử cacbon, bao gồm các loại mạch nhánh hoặc mạch thẳng, no hoặc chưa no, một vòng, đa vòng và ngưng tụ hoặc không ngưng tụ, hoặc không vòng và sự kết hợp của chúng. Các ví dụ không giới hạn về nhóm hydrocarbonyl bao gồm các nhóm alkyl-, xycloalkyl-, alkenyl-, alkadienyl-, xycloalkyneyl-, xycloalkadienyl-, aryl-, alkylaryl-, và alkynyl-.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “hydrocarbonyl đã được thế” hoặc “hydrocacbon đã được thế” chỉ nhóm hydrocarbonyl được thế bằng một hoặc nhiều nhóm thế nonhydrocarbonyl. Một ví dụ không giới hạn về nhóm thế nonhydrocarbonyl là nguyên tử khác loại. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “nguyên tử khác loại” chỉ nguyên tử khác với cacbon hoặc hydro. Nguyên tử khác loại này là nguyên tử cacbon thuộc các nhóm IV, V, VI và VII trong bảng hệ thống tuần hoàn. Các ví dụ không giới hạn về các nguyên tử khác loại bao gồm: các halogen (F, Cl, Br, I), N, O, P, B, S và Si. Nhóm hydrocarbonyl đã được thế cũng bao gồm nhóm

halohydrocarbyl và nhóm hydrocarbyl chứa silic. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ nhóm “halohydrocarbyl” chỉ nhóm hydrocarbyl được thế bằng một hoặc nhiều nguyên tử halogen.

Halo-malonat có thể là 2-halo-malonat bất kỳ như được nêu trong bảng 1. Theo một phương án khác, halo-malonat là 2-flo-malonat, trong đó X có cấu trúc (I) là nguyên tử clo. Theo một phương án, 2-flo-malonat là diethyl 2-flomalonat.

Theo một phương án, halo-malonat là 2-hydrocarbyl-2-halo-malonat. 2-hydrocarbyl-2-halo-malonat có công thức cấu trúc (II) như dưới đây:



(II)

R_1 và R_2 là giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi R_1 và R_2 được chọn từ nhóm C_{1-20} hydrocarbyl và nhóm C_{1-20} hydrocarbyl đã được thế. X là nguyên tử halogen được chọn từ flo, clo và brom.

Theo một phương án, X là nguyên tử flo và R_1 là nhóm C_{1-20} alkyl. Các ví dụ không giới hạn về nhóm C_{1-20} alkyl thích hợp bao gồm nhóm ethyl, nhóm N-propyl, nhóm N-butyl, nhóm isobutyl, nhóm N-hexyl, và nhóm 2-ethylhexyl. Theo một phương án khác, R_1 là nhóm C_{3-20} alkyl bậc hai hoặc nhóm C_{4-20} alkyl bậc ba, các ví dụ không giới hạn về nhóm C_{3-20} alkyl bậc hai hoặc bậc ba thích hợp bao gồm nhóm isopropyl, nhóm tert-butyl, nhóm xyclopentyl và nhóm xyclohexyl.

Theo một phương án, X là nguyên tử flo và R_1 là nhóm C_{6-20} aryl hoặc nhóm C_{7-20} alkylaryl. Các ví dụ không giới hạn về nhóm C_{6-20} aryl hoặc C_{7-20} alkylaryl thích hợp bao gồm nhóm phenyl, nhóm 4-metylphenyl, nhóm 4-ethylphenyl và nhóm 1-naphtyl.

Theo một phương án, X là nguyên tử flo, clo hoặc brom và R_1 là nhóm C_{3-20} alkyl bậc hai, nhóm C_{4-20} alkyl bậc ba, nhóm C_{6-20} aryl, hoặc nhóm C_{7-20} alkylaryl. Theo một phương án, R_2 được chọn từ nhóm C_{1-20} alkyl bậc một, và nhóm C_{2-20} 1-alkenyl đã được thế hoặc không được thế.

2-hydrocarbyl-2-halo-malonat có thể là 2-alkyl-2-halo-malonat như được đưa ra trong bảng 1. Theo một phương án, 2-aryl-2-alo-malonat là 2-alkyl-2-flo-malonat như

diethyl 2-cyclopentyl-2-flo-malonat.

Theo một phương án, 2-alkyl-2-halo-malonat là diethyl-2-flo-2-isopropyl-malonat.

Theo một phương án, chất cho điện tử bên trong là chất cho điện tử bên trong hỗn hợp. Thuật ngữ “chất cho điện tử bên trong hỗn hợp” là một hợp chất cho điện tử gồm (i) halo-malonat và (ii) thành phần chất cho điện tử. Halo-malonat có thể là halo-malonat bất kỳ có công thức cấu trúc (I)-(II) như đã được đề cập ở trên. Thuật ngữ “thành phần chất cho điện tử” là thành phần khác với halo-malonat, được bổ sung trong quá trình tổng hợp xúc tác chính, nó trao một cặp điện tử cho một hoặc nhiều kim loại có mặt trong hỗn hợp chất xúc tác chính, chất halogen hóa (tùy ý là halo-malonat) trong bước tiếp xúc. Nó tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chính bao gồm nhóm magie, nhóm titan, halo-malonat, và thành phần chất cho điện tử (tức là, sản phẩm phản ứng của tiền chất xúc tác chính, chất halogen hóa halo-malonat, và thành phần chất cho điện tử). Thành phần chất cho điện tử có thể chứa các nhóm cho điện tử như thành phần chất cho điện tử có thể được chọn từ este béo, este thơm, phthalat, 1,3-diete, succinat, malonat, dicarboxyl vòng béo, diol dieste, dicarbonat, ketoeste, alkoxyeste, alkoxyalkyl este, và amidoeste.

Theo một phương án, thành phần chất cho điện tử được chọn từ C_{1-20} hydrocarbyl este hoặc (poly)este của axit $C_{1-C_{20}}$ carboxylic thơm hoặc béo. Theo một phương án khác, thành phần chất cho điện tử được chọn từ etyl axetat và bis(benzoyloxy)dimetylsilan.

Các tác giả đã phát hiện ra điều đáng ngạc nhiên là hỗn hợp chất xúc tác chính có chứa chất cho điện tử bên trong 2-flo-malonat tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chính có độ chọn lọc được cải thiện, hoạt tính xúc tác được cải thiện, sự đáp ứng hydro được cải thiện, và/hoặc điểm nóng chảy được cải thiện so với hỗn hợp chất xúc tác chính malonat hoặc halo-malonat thông thường. Cụ thể, hỗn hợp chất xúc tác chính có chứa 2-flo-malonat có sự cải thiện không ngờ tới so với hỗn hợp chất xúc tác chính tương đương chứa malonat thông thường mà không có 2-halo cũng như clo-malonat và/hoặc brom-malonat.

Hỗn hợp chất xúc tác chính theo sáng chế có chứa flo-malonat mặc dù không chứa phthalat song vẫn có độ chọn lọc và/hoặc hoạt tính xúc tác, sự đáp ứng hydro

và/hoặc điểm nóng chảy tương đồng hoặc thậm chí là được cải thiện so với các hỗn hợp chất xúc tác chính theo sáng chế thích hợp cho việc sản xuất thương mại.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chính theo sáng chế có trên 2% khối lượng, hoặc trên 3% khối lượng, hoặc trên 4% khối lượng, hoặc trên 5% khối lượng đến 15% khối lượng, hoặc 10% khối lượng là 2-flo-malonat. Phần trăm khối lượng được tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp chất xúc tác chính.

Theo một phương án, halo-malonat có mặt trong hỗn hợp chất xúc tác chính là halo-malonat đã được hóa hợp. Thuật ngữ “halo-malonat đã được hóa hợp” như được sử dụng trong bản mô tả này, chỉ halo-malonat đã tạo phức với thành phần xúc tác chính và được tạo thành bởi hai hoặc nhiều bước tiếp xúc trong quá trình tổng hợp xúc tác chính. Theo một phương án khác, halo-malonat là flo-malonat đã được hóa hợp có mặt trong hỗn hợp chất xúc tác chính với lượng lớn hơn 2% khối lượng, hoặc lớn hơn 3% khối lượng, hoặc lớn hơn 4% khối lượng, hoặc lớn hơn 5% khối lượng đến 15% khối lượng, hoặc 10% khối lượng. Phần trăm khối lượng được tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp chất xúc tác chính.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chính gồm chất cho điện tử bên trong hỗn hợp đã hóa hợp. Thuật ngữ “chất cho điện tử bên trong hỗn hợp đã hóa hợp” như được sử dụng trong bản mô tả này, chỉ halo-malonat và/hoặc thành phần chất cho điện tử đã tạo phức với thành phần xúc tác chính và được tạo thành bởi hai hoặc nhiều bước tiếp xúc trong quá trình tổng hợp xúc tác chính. Chất cho điện tử bên trong hỗn hợp đã hóa hợp có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 2% khối lượng đến 15% khối lượng. Phần trăm khối lượng được tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp xúc tác chính.

Theo một phương án, nhóm magie của hỗn hợp chất xúc tác chính là magie clorua. Nhóm titan của hỗn hợp chất xúc tác chính là titan clorua.

Hỗn hợp chất xúc tác chính thu được có hàm lượng titan trong khoảng từ 1,0% khối lượng, hoặc 1,5% khối lượng, hoặc 2,0% khối lượng, đến 6,0% khối lượng, hoặc 5,5% khối lượng, hoặc 5,0% khối lượng. Tỷ lệ khối lượng giữa titan và magie trong hỗn hợp chất xúc tác chính rắn thích hợp là 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 đến 1:30. 2-flo-malonat có thể có mặt trong hỗn hợp chất xúc tác chính theo tỷ lệ mol giữa 2-flo-malonat và magie nằm trong khoảng từ 0,005:1 đến 1:1, hoặc nằm trong khoảng từ

0,01:1 đến 0,4:1. Phần trăm khối lượng được tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp chất xúc tác chính.

Hỗn hợp chất xúc tác chính có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án theo sáng chế.

Hỗn hợp chất xúc tác

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp chất xúc tác. Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác gồm hỗn hợp chất xúc tác chính chứa halo-malonat, chất đồng xúc tác, và chất cho điện tử bên ngoài. Hỗn hợp chất xúc tác chính có thể là hỗn hợp bất kỳ trong số các hỗn hợp chất xúc tác chính nêu trong số các hỗn hợp chất xúc tác chính nêu trên có các cấu trúc (I)-(II) như đã được mô tả ở trên. Theo một phương án, halo-malonat là 2-flo-malonat.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “chất đồng xúc tác” chỉ chất có khả năng chuyển hóa xúc tác chính thành chất xúc tác trùng hợp hoạt tính. Chất đồng xúc tác này có thể bao gồm các hydrua, alkyl, hoặc aryl của nhôm, liti, kẽm, cadimi, berili, magie, và các hỗn hợp của chúng. Theo một phương án, chất đồng xúc tác là hợp chất nhôm hydrocarbyl có công thức R_nAlX_{3-n} , trong đó $n=1, 2$ hoặc 3 , R là alkyl, và X là halogenua hoặc alkoxit. Theo một phương án, chất đồng xúc tác được chọn từ trimethylalumin, triethylalumin, triisobutylalumin, và tri-*n*-hexylalumin.

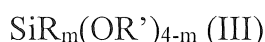
Các ví dụ không nhằm giới hạn về các hợp chất nhôm hydrocarbyl thích hợp gồm các hợp chất sau đây: methylalumin oxan, isobutylalumin oxan, diethylalumin etoxit, diisobutylalumin clorua, tetraethylalumin oxan, tetraisobutylalumin oxan, diethylalumin clorua, etylalumin diclorua, methylalumin diclorua, dimethylalumin clorua, triisobutylalumin, tri-*n*-hexylalumin, diisobutylalumin hydrua, di-*n*-hexylalumin hydrua, isobutylalumin dihydrua, *n*-hexylalumin dihydrua, diisobutylhexylalumin, isobutylhexylalumin, trimethylalumin, triethylalumin, tri-*n*-propylalumin, triisopropylalumin, tri-*n*-butylalumin, tri-*n*-octylalumin, tri-*n*-dexylalumin, tri-*n*-dodexylalumin, diisobutylalumin hydrua, và di-*n*-hexylalumin hydrua.

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

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “chất cho điện tử bên ngoài”

(hoặc “EED”: external electron donor) chỉ hợp chất được bổ sung một cách độc lập với sự tạo ra của xúc tác chính và chứa ít nhất một nhóm chức có khả năng trao một cặp điện tử cho nguyên tử kim loại. Mặc dù không giới hạn ở lý thuyết cụ thể, song điều tin chắc là việc đưa một hoặc nhiều chất cho điện tử bên ngoài vào trong hỗn hợp chất xúc tác có tác động tới các đặc tính của polyme thành phẩm: chỉ số đẳng cấu (tức là, chất liệu tan trong xylen), trọng lượng phân tử (tức là, dòng nóng chảy), sự phân bố trọng lượng phân tử (MWD), điểm nóng chảy và/hoặc mức oligome.

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



trong đó, R độc lập trong mỗi trường hợp có mặt là hydro, hoặc hydrocarbyl hoặc nhóm amino, tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử thay thế chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15, 16 hoặc 17. R có tới 20 nguyên tử không kể hydro và halogen. R' là nhóm C₁₋₂₀ alkyl, và m là 1, 2, 3 hoặc 3. Theo một phương án, R là C₆₋₁₂ aryl, aralkyl hoặc alkylaryl, C₃₋₁₂ xycloalkyl, C₃₋₁₂ alkyl mạch nhánh, hoặc nhóm C₂₋₁₂ amino vòng, R' là C₁₋₁₄ alkyl, và m là 1 hoặc 2.

Theo một phương án, hợp chất silic là dixyclopentyldimetoxysilan (DCPDMS), methylxyclohexyldimetoxysilan (MChDMS), hoặc n-propyltrimetoxysilan (NPTMS), và hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác theo sáng chế chứa tác nhân giới hạn hoạt tính (ALA: activity limiting agent). Thuật ngữ “tác nhân giới hạn hoạt tính” như được sử dụng trong bản mô tả này chỉ chất liệu khử hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ cao, tức là, trong thiết bị phản ứng trùng hợp ở các điều kiện trùng hợp ở nhiệt độ lớn hơn khoảng 100°C. Việc đưa vào ALA tạo ra hỗn hợp chất xúc tác tự giới hạn hoạt tính. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ hỗn hợp chất xúc tác “tự giới hạn hoạt tính” chỉ hỗn hợp chất xúc tác mà tự nó giảm hoạt tính ở nhiệt độ lớn hơn khoảng 100°C. Nói một cách khác, sự “tự giới hạn hoạt tính” làm suy giảm một cách đáng kể hoạt tính xúc tác khi nhiệt độ phản ứng vượt quá 100°C so với hoạt tính xúc tác trong các điều kiện bình thường với nhiệt độ phản ứng dưới 80°C. Ngoài ra, như một tiêu chuẩn thực tế, nếu một quy trình trùng hợp, như quá trình trùng hợp kiểu tăng sôi, trong pha khí tiến hành với các điều kiện quy trình thông thường có khả năng bị ngắt và dẫn đến sự sụp đổ của tầng sôi cùng với nguy cơ xảy ra sự kết tụ của các hạt

polyme, thì hỗn hợp chất xúc tác được xem là có khả năng “tự giới hạn hoạt tính”.

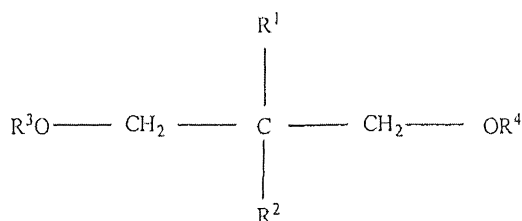
ALA có thể là este thơm hoặc dẫn xuất của nó, este béo hoặc dẫn xuất của nó, diete, poly(alkylen glycol) este, và các hỗn hợp bất kỳ của chúng. Các ví dụ không giới hạn về các este thơm thích hợp bao gồm C_{1-10} alkyl hoặc các xycloalkyl este của các axit monocarboxylic thơm. Các dẫn xuất được thể thích hợp của chúng bao gồm các hợp chất được thế cả trên (các) vòng thơm này hoặc nhóm este bằng một hoặc nhiều phần tử thay thế chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15 hoặc 16, đặc biệt là oxy. Các ví dụ về các phần tử thay thế này như vậy bao gồm các nhóm (poly)alkylete, xycloalkylete, arylete, arakylete, alkylthioete, arylthioete, dialkylamin, diarylamin, diaralkylamin và trialkylsilan. Este của axit carboxylic thơm có thể là C_{1-20} hydrocarbyl este của axit benzoic trong đó nhóm hydrocarbyl không được thế hoặc được thế bằng một hoặc nhiều phần tử thay thế chứa nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15 hoặc 16 và các dẫn xuất C_{1-20} (poly)hydrocarbyl ete của chúng, hoặc các C_{1-14} alkyl benzoat và các dẫn xuất vòng có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon đã alkyl hóa của chúng hoặc metyl benzoat, etyl benzoat, propyl benzoat, metyl p-metoxybenzoat, metyl p-etoxylbenzoat, etyl p-metoxybenzoat, và etyl p-etoxylbenzoat. Theo một phương án, este của axit carboxylic thơm là etyl p-etoxylbenzoat.

Theo một phương án, ALA là este béo. Este béo có thể là este của axit béo có từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon, có thể là mono- hoặc poly- (hay hoặc nhiều) este, có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, có thể là no hoặc không no, và các hỗn hợp bất kỳ của chúng. Este của axit béo có từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon cũng có thể được thế bằng một hoặc nhiều phần tử thay thế chứa nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15 hoặc 16. Các ví dụ không giới hạn về este của axit béo có từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon bao gồm các C_{1-20} alkyl este của axit C_{4-30} monocarboxylic béo, C_{1-20} alkyl este của các axit C_{8-20} monocarboxylic béo, C_{1-4} ally mono- và di-este của các axit C_{4-20} monocarboxylic béo và các axit dicarboxylic, và các dẫn xuất C_{4-20} mono- hoặc poly-carboxylat của C_{2-100} (poly)glycol hoặc C_{2-200} (poly)glycol ete. Theo một phương án khác, este của axit béo có từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon có thể là isopropyl myristat và/hoặc di-n-butyl sebacat.

Theo một phương án, ALA là isopropyl myristat.

Theo một phương án, ALA là diete. Diete này có thể là dialkyl diete có công

thứ dưới đây:



trong đó, từ R^1 đến R^4 độc lập là alkyl, aryl hoặc nhóm aralkyl có đến 20 nguyên tử cacbon, nó có thể tùy ý chứa nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15, 16 hoặc 17, với điều kiện R^1 và R^2 có thể là nguyên tử hydro.

Theo một phương án, ALA là poly(alkylen glycol) este. Các ví dụ không giới hạn về các poly(alkylen glycol) este thích hợp bao gồm các poly(alkylen glycol) mono- hoặc diacetat, các poly(alkylen glycol) mono- hoặc di-myristat, các poly(alkylen glycol) mono- hoặc di-axetat, các poly(alkylen glycol) mono- hoặc di-oleat, glyxeryl tri(axetat), glyxeryltri-este của các axit C_{2-40} carboxylic béo, và các hỗn hợp bất kỳ của chúng. Theo một phương án, nhóm poly(alkylen glycol) của poly(alkylen glycol) este là poly(etylen glycol).

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

Theo một phương án, quy trình trùng hợp được đề xuất. Quy trình này bao gồm bước tiếp xúc propylen và tùy ý ít nhất một olefin khác với hỗn hợp chất xúc tác trong thiết bị phản ứng trùng hợp trong các điều kiện trùng hợp. Hỗn hợp chất xúc tác là hỗn hợp chất xúc tác bất kỳ theo sáng chế và chứa hỗn hợp chất xúc tác chính cùng với chất cho điện tử bên trong, chất đồng xúc tác, và chất cho điện tử bên ngoài. Quy trình này bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở propylen. Polyme trên cơ sở propylen chứa halo-malonat.

Theo một phương án, halo-malonat là 2-flo-malonat có cấu trúc (I)-(II) nêu trên. Quy trình này bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở propylen chứa flo và T_{MF} lớn hơn 170°C , hoặc nằm trong khoảng từ 170°C đến 173°C .

Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở propylen chứa 2-flo-malonat và có lưu lượng nóng chảy lớn hơn 1g/10 phút, hoặc lớn hơn 10g/10 phút, hoặc lớn hơn 25g/10 phút, hoặc lớn hơn 50g/10 phút, hoặc lớn hơn

75g/10 phút, hoặc lớn hơn 100g/10 phút đến 2000g/10 phút, hoặc 1000g/10 phút, hoặc 500g/10 phút, hoặc 400g/10 phút hoặc 200g/10 phút.

Quy trình này bao gồm bước tiếp xúc propylen và tùy ý ít nhất một olefin khác với hỗn hợp chất xúc tác trong thiết bị phản ứng trùng hợp. Một hoặc nhiều monome olefin có thể được đưa vào thiết bị phản ứng trùng hợp cùng với propylen để phản ứng với chất xúc tác và để tạo ra polyme, copolyme, (hoặc tầng sôi của các hạt polyme). Các ví dụ không giới hạn về nhóm monome olefin thích hợp bao gồm etylen, các C_{4-20} α -olefin, như 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 1-hepten, 1-octen, 1-dexen, 1-dodexen, 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 C_{8-40} vinyl thơm bao gồm styren, o-, m-, và p-methylstyren, divinylbenzen, vinylbiphenyl, vinylnaphtalen; và các hợp chất C_{8-14} vinyl thơm đã được thế halogen như clostyren và flostyren.

Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước tiếp xúc propylen với hỗn hợp chất xúc tác để sử dụng tạo ra homopolyme propylen.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “các điều kiện trùng hợp” chỉ các thông số nhiệt độ và áp suất trong thiết bị phản ứng trùng hợp thích hợp để thúc đẩy quá trình trùng hợp giữa hỗn hợp chất xúc tác và một olefin để tạo ra polyme được mong muốn. Quy trình trùng hợp này có thể là quy trình trùng hợp pha khí, huyền phù, hoặc khối, thực hiện trong một hoặc nhiều thiết bị phản ứng trùng hợp. Do đó, thiết bị phản ứng trùng hợp có thể là thiết bị phản ứng trùng hợp pha khí, thiết bị phản ứng trùng hợp trong pha lỏng, hoặc sự kết hợp của chúng.

Cần phải hiểu rằng việc cung cấp hydro vào trong thiết bị phản ứng trùng hợp là một trong các điều kiện trùng hợp. Trong khi quá trình trùng hợp, hydro là tác nhân chuyển mạch và có ảnh hưởng tới trọng lượng phân tử (và tương ứng với lưu lượng nóng chảy) của polyme thu được.

Theo một phương án, quá trình trùng hợp xảy ra bằng cách trùng hợp pha lỏng.

Theo một phương án, quá trình trùng hợp xảy ra bằng cách trùng hợp pha khí. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “trùng hợp pha khí” chỉ hành trình của môi trường tầng sôi tăng dần, môi trường tầng sôi này chứa một hoặc nhiều monome, với sự có mặt của chất xúc tác, nhờ việc tầng sôi của các hạt polyme được

duy trì ở trạng thái tầng sôi bởi môi trường tầng sôi này. Thuật ngữ “tạo tầng sôi”, “đã tạo tầng sôi” hoặc “tầng sôi” chỉ quy trình tiếp xúc khí rắn trong đó tầng sôi xảy ra trong tầng các hạt khi dòng chất lưu hướng lên trên qua các khe hở của tầng các hạt đạt số gia chênh áp và lực cản ma sát vượt quá trọng lượng hạt. Do vậy, “tầng sôi” gồm nhiều hạt polyme được treo lửng ở trạng thái tầng sôi bởi dòng môi trường tạo sôi. Thuật ngữ “môi trường tạo sôi” chỉ một hoặc nhiều khí olefin, tùy ý là khí mang (như H_2 hoặc N_2) và tùy ý là một chất lỏng (như hydrocacbon) đi lên trên qua thiết bị phản ứng pha khí.

Một thiết bị phản ứng trùng hợp pha khí tiêu biểu (hoặc thiết bị phản ứng pha khí) bao gồm bình phản ứng (tức là thiết bị phản ứng), tầng sôi, đĩa phân phối, ống dẫn vào và ra, máy nén, bộ làm nguội khí chu trình hoặc bộ trao đổi nhiệt, và hệ thống tháo sản phẩm. Bình phản ứng bao gồm vùng phản ứng và vùng giảm tốc, cả hai vùng này đều nằm trên đĩa phân phối. Tầng sôi nằm trong vùng phản ứng. Theo một phương án, môi trường tầng sôi gồm khí propylen và ít nhất một khí khác như một olefin và/hoặc khí mang như hydro hoặc nitơ.

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

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp hợp chất polyme. Hỗn hợp hợp chất polyme này có thể được tạo ra bởi bất kỳ trong số các quy trình trùng hợp nêu trên. Theo một phương án, hỗn hợp hợp chất polyme được đề xuất và bao gồm polyme trên cơ sở propylen có lưu lượng nóng chảy lớn hơn 10g/10 phút, hoặc lớn hơn 25g/10 phút, hoặc lớn hơn 50g/10 phút, hoặc lớn hơn 75g/10 phút, hoặc lớn hơn 100g/10 phút đến 2000g/10 phút, hoặc 1000g/10 phút, hoặc 500g/10 phút, hoặc 400g/10 phút, hoặc 200g/10 phút.

Theo một phương án, hỗn hợp hợp chất polyme này có lưu lượng nóng chảy lớn hơn 1g/10 phút. Theo một phương án khác, polyme trên cơ sở propylen có lưu lượng nóng chảy lớn hơn 10g/10 phút, hoặc lớn hơn 25g/10 phút, hoặc lớn hơn 50g/10 phút, hoặc lớn hơn 75g/10 phút, hoặc lớn hơn 100g/10 phút đến 2000g/10 phút, hoặc 1000g/10 phút, hoặc 500g/10 phút, hoặc 400g/10 phút, hoặc 200g/10 phút.

Theo một phương án, hỗn hợp hợp chất polyme này có lưu lượng nóng chảy lớn hơn 25g/10 phút.

Theo một phương án, polyme trên cơ sở propylen có hàm lượng các chất tan trong xylen nằm trong khoảng từ 1% khối lượng đến 4% khối lượng, phần trăm khối lượng tính theo tổng khối lượng của polyme trên cơ sở propylen.

Theo một phương án, hỗn hợp hợp chất polyme này là homopolyme propylen.

Theo một phương án, hỗn hợp hợp chất polyme này là copolyme propylen (như copolyme propylen/etylen).

Quy trình trùng hợp theo sáng chế và/hoặc hỗn hợp hợp chất polyme theo sáng chế có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án được bộc lộ trong bản mô tả này.

Các định nghĩa

Tất cả các tham chiếu đến bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố trong bản mô tả này dùng để chỉ bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học, được xuất bản và đảm bảo quyền tác giả bởi nhà xuất bản CRC Press, Inc., 2003. Ngoài ra, các chỉ dẫn bất kỳ đến nhóm hoặc các nhóm sẽ là nhóm hoặc các nhóm được phản ánh trong bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học bằng cách sử dụng hệ thống IUPAC để đánh số các nhóm. Trừ khi được chỉ ra theo cách khác, ngàm hiểu từ ngữ cảnh, hoặc theo cách thông thường trong lĩnh vực, tất cả các phần và phần trăm là trên cơ sở khối lượng. Để thực hành sáng chế Hoa Kỳ, toàn bộ nội dung của các patent, các đơn sáng chế, hoặc các công bố được viện dẫn đến bản mô tả được kết hợp vào đây để tham khảo (hoặc phiên bản US tương đương của nó cũng được kết hợp vào đây để tham khảo), đặc biệt đối với việc bộc lộ các kỹ thuật tổng hợp, định nghĩa (ở mức độ không mâu thuẫn với định nghĩa bất kỳ được nêu trong bản mô tả) và hiểu biết chung trong lĩnh vực.

Khoảng số bất kỳ được nêu ở đây, bao gồm tất cả các giá trị từ giá trị thấp hơn

đến giá trị cao hơn, trong số gia của một đơn vị, với điều kiện là có sự ngăn cách của ít nhất 2 đơn vị giữa giá trị thấp hơn bất kỳ và giá trị cao hơn bất kỳ. Ví dụ, nếu chỉ ra rằng lượng hợp phần, hoặc giá trị của một đặc tính cấu tạo hoặc đặc tính vật lý, ví dụ như, lượng của một hợp phần trộn, nhiệt độ làm mềm, chỉ số nấu chảy, v.v., nằm trong khoảng từ 1 đến 100, dự định rằng tất cả các giá trị riêng rẽ, như 1, 2, 3, v.v., và tất cả các khoảng phụ, như từ 1 đến 20, từ 55 đến 70, từ 97 đến 100, v.v., được liệt kê 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, hoặc 0,1, nếu thích hợp. Đây chỉ là những ví dụ về những dự định cụ thể, và tất cả những phương án kết hợp có thể của các giá trị bằng số nằm giữa giá trị thấp nhất và giá trị cao nhất được liệt kê, đều được xem xét để được quy định rõ ràng trong đơn sáng chế này. Nói cách khác, các khoảng số bất kỳ được chỉ ra trong bản mô tả này bao gồm giá trị bất kỳ hoặc các khoảng phụ thuộc khoảng đã chỉ ra này. Các khoảng số đã được nêu, như được thảo luận trong bản mô tả này, chỉ số nóng chảy, lưu lượng nóng chảy, và các đặc tính khác.

Thuật ngữ “alkyl” như được sử dụng trong bản mô tả này, chỉ gốc hydrocacbon mạch nhánh hoặc mạch thẳng, no hoặc không no, 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 này có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

Thuật ngữ “aryl” như được sử dụng trong bản mô tả này, chỉ phân tử thay thế nhóm thơm có thể là vòng thơm một vòng hoặc vòng thơm nhiều vòng được ngưng tụ với nhau, được liên kết cộng hóa trị, hoặc được liên kết với một nhóm thông thường như nhóm etylen hoặc etylen. (Các) vòng thơm này có thể bao gồm phenyl, naphtyl, antraxenyl và biphenyl, không kể những loại khác. Các aryl này có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

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

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

Thuật ngữ “chứa” và các thuật ngữ bắt nguồn từ nó, không dự định loại trừ sự có mặt của các thành phần, bước hoặc quy trình bất kỳ khác, bất kỳ là giống hay không giống các thành phần, bước hoặc quy trình được bộc lộ trong bản mô tả này. Để tránh bất kỳ nghi ngờ nào, tất cả các chế phẩm được yêu cầu bảo hộ ở đây thông qua việc sử dụng thuật ngữ “chứa” có thể bao gồm các chất bổ trợ, tá dược, hoặc hợp chất khác bất kể là polyme hoặc các hợp chất khác, trừ khi có quy định khác. Ngược lại, thuật ngữ “bao gồm chủ yếu” loại trừ khỏi phạm vi của các hợp phần đã nêu, bước hoặc quy trình bất kỳ khác, ngoại trừ các hợp phần, bước hoặc quy trình không cần thiết cho khả năng vận hành. Thuật ngữ “bao gồm” loại trừ hợp phần, bước hoặc quy trình bất kỳ không được vạch ra hoặc liệt kê cụ thể. Thuật ngữ “hoặc”, trừ khi có quy định khác, dùng để chỉ thành phần được liệt kê riêng biệt cũng như kết hợp.

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

Thuật ngữ “chất đồng trùng hợp” như được sử dụng trong bản mô tả này, chỉ các polyme được điều chế bởi quá trình trùng hợp ít nhất là hai loại monome khác nhau. Do vậy, thuật ngữ chung “chất đồng trùng hợp” này bao gồm các copolyme, thường được sử dụng để chỉ các polyme được điều chế từ hai loại monome khác nhau, và các polyme được điều chế từ trên hai loại monome khác nhau.

Thuật ngữ “polyme trên cơ sở olefin” chỉ polyme chứa, ở dạng đã trùng hợp, olefin chiếm phần trăm khối lượng chủ yếu, ví dụ, etylen hoặc propylen, tính theo tổng khối lượng của 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” chỉ hợp chất đại phân tử được điều chế bằng cách trùng hợp các monome cùng loại hoặc khác loại. Thuật ngữ “polyme” này bao gồm các homopolyme, copolyme, terpolyme, chất đồng trùng hợp, và v.v.. Thuật ngữ “chất đồng trùng hợp” chỉ polyme được điều chế bởi quá trình trùng hợp ít nhất là hai loại

monome hoặc comonome. Bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các copolyme (chúng thường được dùng để chỉ các polyme được điều chế từ hai loại monome hoặc comonome khác nhau), các terpolyme (chúng thường được sử dụng để chỉ các polyme được điều chế từ ba loại monome hoặc comonome khác nhau), tetrapolyme (chúng thường được sử dụng để chỉ các polyme được điều chế từ bốn loại monome hoặc comonome khác nhau) và tương tự.

Thuật ngữ “nhóm alkyl bậc một” chỉ nhóm cấu trúc $-\text{CH}_2\text{R}_1$, trong đó R_1 là hydro hoặc nhóm hydrocarbyl đã được thế/không được thế.

Thuật ngữ “polyme trên cơ sở propylen” như được sử dụng trong bản mô tả này, chỉ polyme bao gồm monome propylen đã trùng hợp chiếm phần trăm khối lượng chủ yếu (tính theo tổng lượng monome có thể trùng hợp được), và tùy ý có thể chứa ý nhất một comonome đã được trùng hợp.

Thuật ngữ “nhóm alkyl bậc hai” chỉ nhóm cấu trúc $-\text{CHR}_1\text{R}_2$, trong đó mỗi nhóm R_1 và R_2 là nhóm hydrocarbyl đã được thế/không được thế.

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

Thuật ngữ “nhóm alkyl bậc ba” chỉ nhóm có cấu trúc $-\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3$, trong đó mỗi R_1 , R_2 và R_3 là nhóm hydrocarbyl đã được thế/không được thế.

Các phương pháp thử nghiệm

Điểm nóng chảy cuối (T_{MF}) là nhiệt độ để nấu chảy tinh thể hoàn hảo nhất trong mẫu và là thước đo chỉ số đẳng cấu và khả năng kết tinh vốn có của polyme. Thử nghiệm được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị đo nhiệt lượng bằng tia quét vi sai TA Q100 (Differential Scanning Calorimeter). Mẫu được gia nhiệt từ 0°C đến 240°C với tốc độ $80^\circ\text{C}/\text{phút}$, được làm lạnh ở cùng tốc độ đến 0°C , sau đó được gia nhiệt lại ở cùng tốc độ lên đến 150°C , giữ ở 150°C trong 5 phút và gia nhiệt từ 150°C đến 180°C

ở tốc độ 1,25°C/phút. TMF được xác định từ chu trình cuối này bằng cách tính toán điểm khởi phát của đường nền ở cuối đường cong gia nhiệt.

Quy trình thử nghiệm:

(1) Hiệu chỉnh dụng cụ với chất chuẩn là indi có độ tinh khiết cao.

(2) Làm sạch đầu/ngăn dụng cụ bằng dòng nitơ liên tục với tốc độ không đổi là 50 ml/phút.

(3) Chuẩn bị mẫu:

Ép 1,5g bột mẫu thành khuôn bằng cách sử dụng thiết bị nén khuôn 30-G302H-18-CX Wabash Compression Molder (30 tấn): (a) gia nhiệt hỗn hợp ở 230°C trong 2 phút ở điểm tiếp xúc; (b) ép mẫu ở cùng nhiệt độ này với áp suất 20 tấn trong 1 phút; (c) làm nguội mẫu đến 45°F và giữ trong 2 phút ở áp suất 20 tấn; (d) cắt các tấm thành 4 tấm nhỏ có kích thước giống nhau, xếp chồng chúng với nhau và lặp lại các bước (a)-(c) để đồng hóa mẫu.

(4) Cân một miếng mẫu (tốt hơn là 5 đến 8 mg) từ tấm mẫu và gắn nó vào đĩa mẫu nhôm tiêu chuẩn. Đặt đĩa kín chứa mẫu ở bên dành cho mẫu của đầu/ngăn dụng cụ và đặt đĩa kín trống ở bên đối chứng. Nếu sử dụng thiết bị lấy mẫu tự động, cân một số loại mẫu khác nhau và cài đặt máy cho mỗi chuỗi.

(5) Đo:

(i) Lưu dữ liệu: tắt

(ii) Đoạn dốc: từ 80,00°C/phút đến 240,00°C/phút

(iii) Đẳng nhiệt trong 1,00 phút

(iv) Đoạn dốc: từ 80,00°C/phút xuống 0,00°C/phút

(v) Đẳng nhiệt trong 1,00 phút

(vi) Đoạn dốc: từ 80,00°C/phút đến 150°C/phút

(vii) Đẳng nhiệt trong 5,00 phút

(viii) Lưu dữ liệu: bật

(ix) Đoạn dốc: 1,25°C/phút đến 180°C/phút

(x) Kết thúc phương pháp

(6) Tính toán: T_{MF} được xác định bằng cách chặn hai đường. Vẽ một đường từ đường nền có nhiệt độ cao. Vẽ một đường khác bằng cách vẽ lệch đường cong gần với cuối đường cong ở phía nhiệt độ cao.

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

Chỉ số đa phân tán (PDI) được đo bằng thiết bị đo lưu biến AR-G2 là quang phổ kế động lực điều chỉnh ứng suất do TA Instrumets 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. Lò ETC được sử dụng để điều chỉnh nhiệt độ $180^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Nitơ được sử dụng để thổi vào bên trong lò để giữ cho mẫu khỏi bị phân hủy bởi oxy và độ ẩm. Một cặp hình nón có đường kính 25mm và bộ phận giữ mẫu dạng tấm được sử dụng. Các mẫu được ép thành các tấm có kích thước 50 mm x 100 mm x 2 mm. Tiếp theo, các mẫu được cắt thành hình vuông có cạnh 19 mm và được đưa vào chính giữa của tấm bên dưới. Thông số hình học của phần hình nón bên trên là (1) góc hình nón: 5:42:20 (độ:phút:giây); (2) đường kính: 25 mm; (3) khoảng cắt cụt: 149 micromet. Thông số hình học của tấm bên dưới là hình trụ 25 mm.

Quy trình thử nghiệm:

(1) Bộ phận giữ tấm mẫu hình nón và hình tấm được gia nhiệt trong lò ETC ở 180°C trong 2 giờ. Tiếp theo, khoảng cách này được điều chỉnh đến 0 trong điều kiện nitơ.

(2) Hình nón được tăng đến 2,5 mm và mẫu được nạp đến đỉnh của tấm bên dưới.

(3) Bắt đầu tính thời gian trong 2 phút.

(4) Hình nón bên trên ngay lập tức được hạ xuống để dừng lại một chút trên đỉnh của mẫu bằng cách quan sát lực pháp tuyến.

(5) Sau hai phút, mẫu được ép xuống khoảng cách 165 micromet bằng cách hạ hình nón bên trên xuống.

(6) Lực pháp tuyến được quan sát. Khi lực pháp tuyến giảm xuống đến $< 0,05$ Newton, lượng mẫu dư được loại bỏ từ rìa của bộ phận giữ mẫu hình nón và dạng tấm bằng dao bay.

(7) Hình nón bên trên được hạ thấp xuống lại một lần nữa đến khoảng cách cắt cụt là

149 micromet.

(8) Thử nghiệm rà soát tần số dao động (Oscillatory Frequency Sweep) được thực hiện trong điều kiện:

Thử nghiệm trễ ở 180°C trong 5 phút.

Tần số: 628,3 r/s đến 0,1 r/s.

Tỷ lệ thu thập dữ liệu: 5 điểm/bộ mười.

Sức căng: 10%

(9) Khi thử nghiệm hoàn tất, modun chéo (Gc) được phát hiện bởi chương trình phân tích dữ liệu lưu biến học (Rheology Advantage Data Analysis) do TA Instrument cung cấp.

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

Các chất tan trong xylen (XS) được đo bằng cách sử dụng phương pháp 1H NMR như được mô tả trong patent Hoa Kỳ số 553309.

Bằng cách ví dụ và không giới hạn sáng chế, các ví dụ thực hiện sáng chế sẽ được mô tả dưới đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

1. Tiền chất xúc tác chính

MagTi-1 được dùng làm tiền chất xúc tác chính. MagTi-1 là hỗn hợp đã trộn của tiền chất Mg/Ti với hỗn hợp hợp chất $Mg_3Ti(OEt)_8Cl_2$ (được điều chế theo ví dụ 1 trong patent Hoa Kỳ số 6825146). Hàm lượng titan cho mỗi chất trong số hỗn hợp chất xúc tác chính thu được được liệt kê trong bảng 1. Các đỉnh cho các chất cho điện tử bên trong được gán theo thời gian lưu từ phép phân tích GC.

A. Tiếp xúc lần thứ nhất

3,00g MagTi-1 được nạp vào bình cầu được lắp bộ khuấy cơ học và bộ lọc đáy. 60mL hỗn hợp dung môi $TiCl_4$ và clobenzen (tỷ lệ thể tích 1/1) được đưa vào bình cầu ngay trước khi bổ sung 2,52mmol malonat (bao gồm halo-malonat và/hoặc malonat) hoặc DiBP. Hỗn hợp này được đun nóng lên 115°C trong 15 phút và duy trì ở 115°C trong 60 phút cùng với khuấy ở 250 vòng/phút trước khi lọc ra chất lỏng.

B. Tiếp xúc lần thứ hai/quá trình halogen hóa

60 mL hỗn hợp dung môi và tùy ý là 2,52 mmol (halo-)malonat được bổ sung một lần nữa và phản ứng được để tiếp tục ở cùng nhiệt độ đã định trong 30 phút cùng với khuấy trước khi lọc.

C. Tiếp xúc lần thứ ba/quá trình halogen hóa

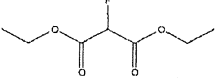
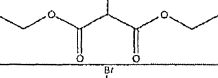
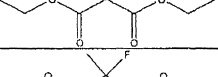
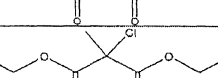
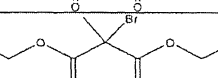
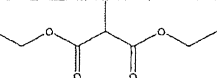
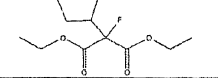
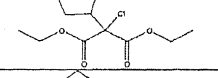
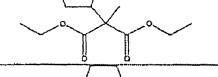
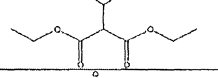
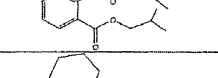
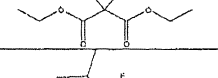
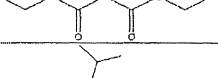
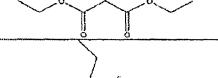
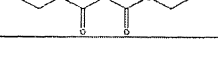
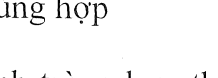
Giống như bước (B) ở trên.

Hỗn hợp chất xúc tác chính cuối cùng được súc rửa ba lần ở nhiệt độ trong phòng bằng 70mL isooctan và được làm khô dưới dòng nitơ trong 2 giờ.

Các đặc tính của xúc tác chính được đưa ra trong bảng 1 dưới đây. Phần trăm khối lượng được tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp chất xúc tác chính. Các dữ liệu trong bảng 1 là trên cơ sở MagTi-1 làm tiền chất xúc tác chính. Các chữ viết tắt trong bảng 1 gồm: MA – malonat hoặc halo-malonat, EtO – Etoxit, ID – chất cho điện tử bên trong (dạng đã tạo phức của MA hoặc DiBP trong xúc tác chính), EB – Etyl Benzoat, DiBP – Diisobutyl Phtalat. Phần trăm khối lượng được tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp chất xúc tác chính.

DiBP trong bảng một là mẫu so sánh.

Bảng 1

Ref #	Cấu trúc	Bổ sung MA lần thứ nhất	Bổ sung MA lần thứ hai	Ti (%)	EtO (%)	ID (%)
1		2,52		2,21	0,37	2,72
2		2,52		1,50	0,60	1,69
3		2,52		2,76	0,71	1,76
4		2,52		2,52	0,33	8,81
5		2,52		2,92	0,40	2,46
6		2,52		2,09	0,34	4,61
7		2,52		2,45	0,29	9,06
8		2,52		2,96	0,29	10,74
9		2,52		2,93	0,44	8,71
		2,52	2,52	2,57	0,38	10,84
10		2,52		3,26	0,25	10,12
		2,52	2,52	2,50	0,28	11,45
11		2,52		2,65	0,43	11,85
		2,52	2,52	2,68	0,33	10,48
DiBP		2,52		3,04	0,18	12,36
12		2,52		2,82	0,53	10,83
		2,52	2,52	2,46	0,35	9,07
13		2,52		3,27	0,31	9,33
		2,52	2,52	2,09	0,49	10,66
14		2,52		3,08	0,36	9,38
		2,52	2,52	2,22	0,29	9,42
15		2,52		2,93	0,54	9,12
		2,52	2,52	1,92	0,46	7,93

2. Quá trình trùng hợp

Quá trình trùng hợp thực hiện trong propylen lỏng trong nồi hấp loại 1 gallon. Sau khi điều hòa, thiết bị phản ứng được nạp 1375g propylen và một lượng hydro đã định và nâng lên 62°C. 0,25 mmol dixyclopentyldimetoxyasilan (hoặc n-propyltrimethoxyasilan) được bổ sung vào 7,2 mL dung dịch triethylalumin 0,27M

trong isooctan, tiếp đó bổ sung 5,0% khối lượng của huyền phù đặc xúc tác chính trong dầu khoáng (khối lượng rắn thực tế được đưa ra trong bảng 2 ở dưới). Hỗn hợp được trộn sơ bộ ở nhiệt độ môi trường trong 20 phút trước khi được đun vào trong thiết bị phản ứng để khơi mào quá trình trùng hợp. Các thành phần xúc tác đã trộn sơ bộ được phun xúc tác áp lực. Sau khi tỏa nhiệt, nhiệt độ được duy trì ở 67°C. Tổng thời gian trùng hợp là 1 giờ.

Các mẫu polyme được thử nghiệm về lưu lượng nóng chảy (MFR), các chất tan trong xylen (XS), chỉ số đa phân tán (PDI) và điểm nóng chảy cuối (TMF). XS được đo bằng cách áp dụng phương pháp ^1H NMR.

DiBP trong mẫu bất kỳ trong các bảng 2-8 là mẫu so sánh.

Tính năng của chất xúc tác và các đặc tính của polyme được đưa ra trong các bảng 2-8 dưới đây. Phần trăm khối lượng được tính theo tổng khối lượng của polyme. Các chữ viết tắt trong các bảng 2-8 là như dưới.

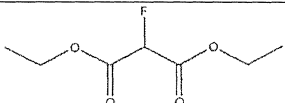
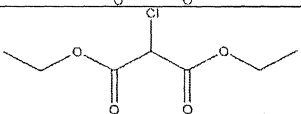
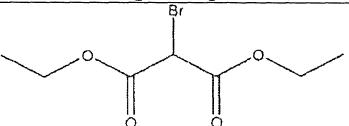
NM = Không được đo

N/A – Không có mặt

D = dixyclopentyl dimetoxysilan

N = N-propyltrimethoxysilan

Bảng 2: Tính năng của chất xúc tác và các đặc tính của polyme chứa các malonat đã halogen hóa

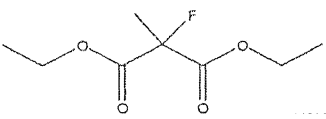
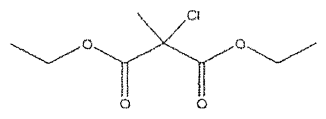
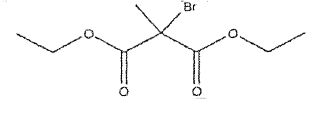
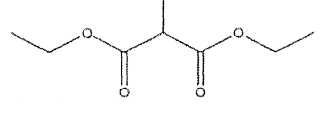
Số tham chiếu	Cấu trúc	Số lần bổ sung ID	Hoạt tính (kg/g-giờ)	MFR (g/10 phút)	XS (%)	PDI	T _{MF} (°C)
1		1	13,0	3,7	7,42	5,25	171,03
2*		1	15,9	4,5	8,01	5,36	170,56
3*		1	14,7	5,0	8,36	5,24	170,68

* So sánh

DCPDMS dùng làm EED. 16,7 mg xúc tác chính và 67 mmol H₂ được sử dụng cho mỗi thử nghiệm trùng hợp.

Các kết quả trong bảng 2 cho thấy rằng trong số các malonat đã halogen hóa đơn giản, dẫn xuất flo (1) có độ chọn lọc tốt nhất cùng với hoạt tính xúc tác tốt.

Bảng 3: Tính năng của chất xúc tác chính và các đặc tính của polyme chứa metylmalonat đã được halogen hóa

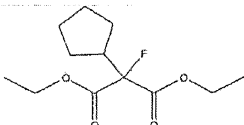
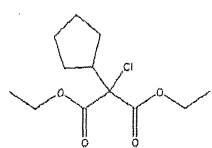
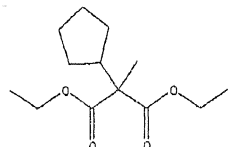
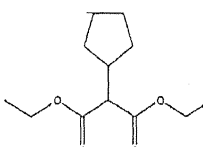
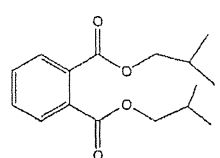
Số tham chiếu	Cấu trúc	Số lần bổ sung ID	Hoạt tính (kg/g-giờ)	MFR (g/10 phút)	XS (%)	PDI	T _{MF} (°C)
4		1	18,6	2,8	5,68	4,89	171,62
5*		1	18,7	4,1	8,37	5,23	170,92
6*		1	19,9	2,7	6,15	5,17	171,26
7*		1	21,1	3,6	6,86	5,16	171,11

* So sánh

DMPDMS được dùng làm EED. 16,7 mg xúc tác chính và 67 mmol H₂ được sử dụng cho mỗi thử nghiệm trùng hợp.

Đối với các metylmalonat, thế bằng nguyên tử clo (5) dẫn đến việc có XS cao hơn và sự thế bằng nguyên tử brom (6) dẫn đến việc XS thấp hơn. Tuy nhiên, XS thấp nhất được tạo ra với sự thế bằng flo (4).

Bảng 4: Tính năng của chất xúc tác và đặc tính của polyme chứa xyclopentylmalonat đã halogen hóa

Số tham chiếu	Cấu trúc	Số lần bổ sung ID	Hoạt tính (kg/g-giờ)	MFR (g/10 phút)	XS (%)	PDI	T _{MF} (°C)
8		1	25,3	1,9	3,28	4,54	172,05
9		1	27,8	2,4	4,83	4,52	172,09
		2	25,5	1,8	3,17	4,44	172,39
10*		1	28,6	2,8	5,67	4,77	170,77
		2	29,9	2,0	5,15	4,84	171,46
11*		1	25,2	3,3	4,94	4,99	171,11
		2	15,3	2,1	3,56	4,98	171,34
DiBP *		1	32,9	1,8	3,87	4,68	171,92

* So sánh

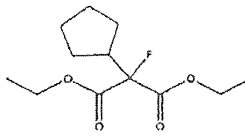
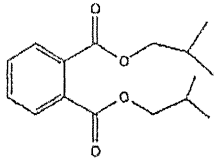
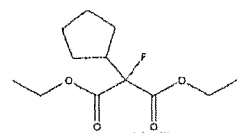
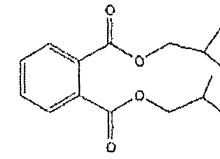
DCPDMS được dùng làm EED. 16,7 mg xúc tác chính và 67 mmol H₂ được sử dụng cho mỗi thử nghiệm trùng hợp.

Sự thế bằng clo cho xyclopentylmalonat (9) dẫn đến việc cải thiện về XS so với hợp chất không được thế (11) cũng như hợp chất đã được thế bằng metyl (10).

Xúc tác chính được tạo ra bằng cách bổ sung hai lần malonat đã clo hóa (9) tạo ra polyme có các đặc tính được cải thiện so với xúc tác chính DiBP (XS và T_{MF}).

Dẫn xuất đã flo hóa (8) thể hiện tính năng tốt nhất cho các xúc tác chính được tạo ra bởi một bước tiếp xúc duy nhất trong quá trình tổng hợp xúc tác chính.

Bảng 5: So sánh tính năng của chất xúc tác giữa diethyl 2-xyclopentyl-2-flomalonat (8) và DiBP

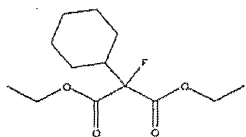
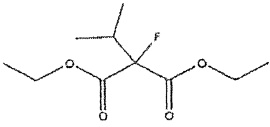
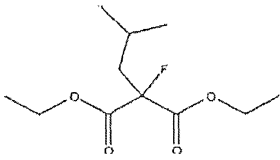
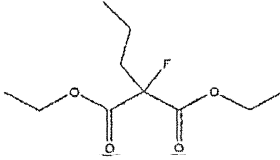
Số tham chiếu	Cấu trúc	EED	H ₂ (mmol)	Hoạt tính (kg/g- giờ)	MFR (kg/10 phút)	XS (%)	PDI	TMF (°C)
8		D	67	22,0	2,6	2,70	4,52	172,20
		D	446	17,0	27,4	1,98	4,82	171,30
		D	670	33,1	61,6	2,33	4,76	171,00
		D	893	30,4	77,6	2,12	4,77	170,64
DiBP*		D	67	30,1	2,3	3,82	4,67	172,27
		D	446	21,3	26,8	2,31	5,29	171,24
		D	670	16,8	43,2	1,78	5,41	171,19
		D	893	22,9	74,2	1,77	5,26	170,81
8		N	45	8,8	3,2	2,23	4,02	170,48
		N	313	11,2	40,8	2,30	4,38	170,36
		N	436	14,8	98,2	2,31	4,42	169,30
DiBP*		N	45	12,4	3,7	2,37	4,14	170,40
		N	313	14,3	23,4	2,28	4,63	169,76
		N	436	12,1	89,4	2,38	4,57	169,41

* So sánh

8,4mg xúc tác chính được sử dụng cho mỗi thử nghiệm trùng hợp.

Tính năng của hợp chất 8 là tương đối giống như DiBP về mặt hoạt tính xúc tác, XS, sự đáp ứng H_2 và T_{MF} , chỉ khác về PDI hầu như không đổi trong phụ thuộc vào sự thay đổi MF trong khi PDI đối với chất xúc tác DiBP gia tăng theo MF. Khoảng PDI hẹp hơn là hữu ích cho các ứng dụng cuối, như sợi, polypropylen được định hướng theo hai trục, và sản phẩm đúc áp lực thành mỏng.

Bảng 6: Tính năng của chất xúc tác và các đặc tính của polyme chứa malonat đã halogen hóa.

Số tham chiếu	Cấu trúc	Số lần bổ sung ID	Hoạt tính (kg/g-giờ)	MFR (g/10 phút)	XS (%)	PDI	T_{MF} (°C)
12		1	24,5	3,5	5,38	4,99	170,67
		2	23,9	2,4	4,33		
13		1	17,7	2,7	3,13	4,66	171,05
		2	22,6	NM	3,44	4,89	171,68
14		1	26,4	3,6	5,88	5,00	170,87
		2	24,4	2,4	4,57	4,84	171,68
15		1	22,6	3,1	4,9	4,82	170,51
		2	20,1	2,3	4,2	4,80	171,44

DCPDMS được dùng làm EED. 16,7mg xúc tác chính và 67 mmol H_2 được sử dụng cho mỗi thử nghiệm trùng hợp.

Các malonat đã được thế bằng hydrocarbyl đã flo hóa (các mẫu tham chiếu 12-15) thể hiện hoạt tính tốt và độ chọn lọc đẳng cấu tốt. Hơn thế nữa, sự cải thiện XS đạt được nhờ việc bổ sung chất cho điện tử nhiều lần. Hợp chất 13 có tính năng tốt nhất trong nhóm, và tương đương với hợp chất 8.

Bảng 7: Hiệu quả của ethyl axetat làm chất cho điện tử thử cấp

Số tham chiếu	Cấu trúc	Số lượng chất phụ gia	SCA	H ₂ (mmol)	Hoạt tính (kg/g-giờ)	MFR (kg/10 phút)	XS (%)	PDI	TMF (°C)
DiBP*		1	D	446	36,5	25,8	2,60	4,83	170,88
8 + EtOAc		1	D	446	31,9	27,9	2,57	4,76	170,77
		2	D	670	27,0	53,9	2,16		170,53
DiBP*		1	N	446	15,5	61,5	2,54	4,79	169,54
		2	N	670	11,5	110,1	2,45	4,82	169,39
8 + EtOAc		1	N	446	25,3	80,9	2,49	4,18	169,40
		2	N	670	9,0	145,1	2,56	5,04	169,27
			N	446	14,8	90,4	2,46	4,12	169,82
			N	670	8,8	158,4	2,09	4,87	169,27

* So sánh

11 mg xúc tác chính được sử dụng cho mỗi thử nghiệm trùng hợp.

EtOAc là ethyl axetat.

NM là không được đo

Khi etyl axetat (EtOAc) được dùng làm chất cho điện tử thứ cấp, chất xúc tác thu được có hoạt tính tốt và độ chọn lọc tốt, tương đương như chất xúc tác DiBP. Điều ngạc nhiên là, sự đáp ứng H_2 được cải thiện một cách đáng kể, đặc biệt là ở mức H_2 cao. Xúc tác chính được tạo ra bằng cách bổ sung chất cho điện tử kép (tức là, hỗn hợp chất xúc tác chứa halo-malonat đã được hóa hợp) thể hiện sự cải thiện bất ngờ về XS, đặc biệt là khi chất cho điện tử D được sử dụng.

Bảng 8. Hiệu quả của malonat đã halogen hóa làm chất cho điện tử thứ cấp

Hỗn hợp ID (% mol)		EED	Chất xúc tác chính (mg)	H_2 (mmol)	Hoạt tính (kg/g- giờ)	MFR (g/10 phút)	XS (%)	PDI	T_{MF} (°C)
Hợp chất 8	BBzSi								
0	100	D	16,7	446	8,9	11,7	2,48	6,22	171,26
25	75	D	16,7	446	19,8	9,4	2,66	5,44	171,24
50	70	D	16,7	446	27,5	5,9	2,71	5,60	171,71
75	25	D	16,7	446	35,2	8,0	2,86	5,22	172,00
100	0	D	8,4	446	17,0	27,4	1,98	4,82	171,30
0	100	N	16,7	268	5,9	4,1	1,09	6,48	170,88
25	75	N	16,7	268	18,4	4,0	1,02	5,97	170,01
50	50	N	16,7	268	23,4	5,8	1,68	5,60	171,01
75	25	N	16,7	268	17,1	5,2	1,17	5,40	169,83
100	100	N	8,4	313	11,2	40,8	2,3	4,38	170,36

* So sánh

BBzSi là bis(benzyloxy)dimetylsilan

Tiền chất BenMag thường được sử dụng làm tiền chất xúc tác chính khi BBzSi

được dùng làm chất cho điện tử bên trong do BBzSi thường có hoạt tính kém so với các tiền chất khác. Nhờ việc kết hợp tiền chất MagTi, malonat đã halogen hóa (8) và BBzSi làm chất cho điện tử bên trong, có thể đạt được sự cân bằng cho hoạt tính xúc tác, XS, T_{MF} và PDI có thể áp dụng được trong thương mại.

Phần mô tả này không làm giới hạn ở các phương án và ví dụ minh họa kèm theo, các dạng cải biến của các phương án này bao gồm các phần của phương pháp và tổ hợp các dấu hiệu của các phương án khác nhau đều nằm trong phạm vi của yêu cầu bảo hộ của sáng chế.

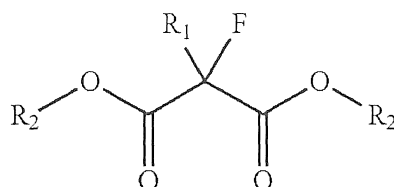
YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hỗn hợp chất xúc tác chính bao gồm:

gốc magie;

gốc titan; và

chất cho điện tử bên trong bao gồm 2-flo-malonat có cấu trúc (II)



(II)

trong đó:

R_1 và R_2 giống nhau hoặc khác nhau,

R_1 là nhóm xyclopentyl; và

R_2 được chọn từ nhóm bao gồm nhóm C_1 - C_{20} alkyl bậc một và nhóm C_2 - C_{20} 1-alkenyl được thế hoặc không được thế.

2. Hỗn hợp chất xúc tác chính theo điểm 1, trong đó chất cho điện tử bên trong là diethyl 2-xyclopentyl-2-flo-malonat.

3. Hỗn hợp chất xúc tác chính theo điểm 1, trong đó flo-malonat là flo-malonat đã hóa hợp.

4. Hỗn hợp chất xúc tác chính theo điểm 1, trong đó chất cho điện tử bên trong là chất cho điện tử bên trong hỗn hợp bao gồm 2-flo-malonat và thành phần chất cho điện tử được chọn từ nhóm bao gồm etyl axetat và bis(benzoyloxy)-dimetylsilan.

5. Hỗn hợp chất xúc tác bao gồm:

hỗn hợp chất xúc tác chính theo điểm 1;

chất đồng xúc tác; và

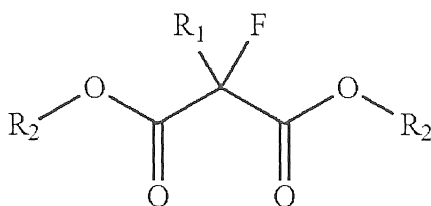
tùy ý, chất cho điện tử bên ngoài.

6. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 5, trong đó chất cho điện tử bên ngoài được chọn từ nhóm bao gồm dixyclopentyl dimetoxysilan, n-propyltrimetoxysilan và hỗn hợp của

chúng.

7. Hỗn hợp polyme bao gồm:

polyme trên cơ sở propylen bao gồm 2-flo-malonat có cấu trúc (II)



(II)

trong đó:

R_1 và R_2 là giống nhau hoặc khác nhau,

R_1 là nhóm xyclopentyl;

R_2 được chọn từ nhóm bao gồm nhóm C_1 - C_{20} alkyl bậc một, và nhóm C_2 - C_{20} 1-alkenyl được thế hoặc không được thế; và

polyme trên cơ sở propylen có lưu lượng dòng nóng chảy lớn hơn 50g/10 phút, được đo theo phương pháp thử nghiệm ASTM D 1238-01 ở 230°C với trọng lượng là 2,16kg.

8. Hỗn hợp polyme theo điểm 7, trong đó polyme trên cơ sở propylen là homopolyme propylen.

9. Hỗn hợp polyme theo điểm 7, trong đó polyme trên cơ sở propylen là copolyme propylen.

10. Hỗn hợp polyme theo điểm 7, trong đó 2-flo-malonat là diethyl 2-xyclopentyl-2-flo-malonat.