



(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)



1-0024996

(51)⁷ C08F 4/651; C08F 110/06

(13) B

(21) 1-2013-01907

(22) 20/12/2011

(86) PCT/US2011/066013 20/12/2011

(87) WO2012/088028 28/06/2012

(30) 61/425,358 21/12/2010 US

(45) 25/08/2020 389

(43) 25/09/2013 306A

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

7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044 U.S.A.

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

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

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT POLYME TRÊN CƠ SỞ PROPYLEN

(57) Sáng chế đề cập đến hỗn hợp chất xúc tác có chất cho điện tử nội chứa dieste thơm có gốc 1,2-phenylen được thế ở hai vị trí 3,6. Hỗn hợp chất xúc tác Ziegler-Natta chứa hỗn hợp chất xúc tác này có độ nhạy hydro rất cao, hoạt tính cao, độ chọn lọc cao và tạo ra olefin trên cơ sở propylen có tốc độ dòng nóng chảy cao.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất polyme trên cơ sở propylen bằng cách sử dụng hỗn hợp chất xúc tác có chất cho điện tử nội chứa dieste thơm có gốc 1,2-phenylen được thế ở hai vị trí 3,6.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã biết cách kết hợp dieste thơm có gốc phenylen được thế đóng vai trò làm chất cho điện tử nội trong hỗn hợp chất xúc tác polyme hóa olefin. Cụ thể, chất cho điện tử nội, 5-tert-butyl-3-metyl-1,2-phenylen đibenzoat trong hỗn hợp chất xúc tác Ziegler-Natta góp phần tạo ra hoạt tính xúc tác cao và độ chọn lọc cao trong quá trình polyme hóa để sản xuất polyme trên cơ sở propylen có độ đẳng cấu cao.

Do ngày càng xuất hiện nhiều ứng dụng mới của các polyme trên cơ sở olefin, nên lĩnh vực kỹ thuật này cần phải có các polyme trên cơ sở olefin với các đặc tính khác nhau và được cải thiện. Mong muốn là hỗn hợp chất xúc tác Ziegler-Natta dùng để sản xuất polyme trên cơ sở olefin có hoạt tính xúc tác cao trong quá trình polyme hóa và tạo ra polyme trên cơ sở propylen có tốc độ dòng nóng chảy cao, độ đẳng cấu cao, và/hoặc hoạt tính xúc tác cao.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

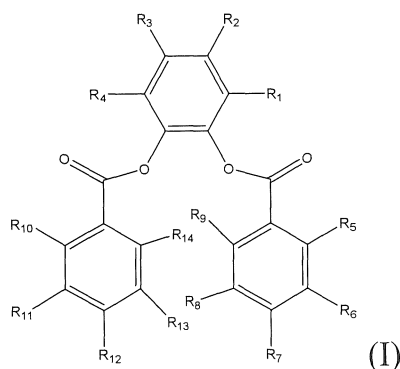
Sáng chế đề cập đến hỗn hợp tiền xúc tác chứa dieste thơm có gốc phenylen được thế đóng vai trò làm chất cho điện tử nội và ứng dụng của nó trong các hỗn hợp chất xúc tác và quy trình polyme hóa. Hỗn hợp chất xúc tác phenylen được thế theo sáng chế có hoạt tính và độ nhạy hydro cao trong quá trình polyme hóa. Ngoài ra, hỗn hợp chất xúc tác chứa dieste thơm có gốc phenylen được thế theo sáng chế có thể tạo ra olefin trên cơ sở propylen có độ đẳng cấu cao, khoảng phân bố trọng lượng phân tử rộng, và tốc độ dòng nóng chảy cao hoặc rất cao.

Sáng chế đề xuất một quy trình. Theo phương án của sáng chế, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất polyme trên cơ sở propylen bao gồm bước cho propylen và tùy ý một hoặc nhiều comonome tiếp xúc với hỗn hợp chất xúc tác trong điều kiện polyme hóa và với sự có mặt của hydro (H_2). Hỗn hợp chất xúc tác này bao gồm chất tiền xúc tác, chất đồng xúc tác và chất cho điện tử ngoại. Hỗn hợp tiền xúc tác này chứa

đibenzoat 1,2 phenylen được thế ở hai vị trí 3,6. Quy trình này còn bao gồm bước duy trì tỷ lệ mol của H_2 /propylen lớn hơn hoặc bằng 0,005 trong khi tiếp xúc, và bước tạo ra polyme trên cơ sở propylen có tốc độ dòng nóng chảy lớn hơn 10g/10 phút.

Theo phương án của sáng chế, quy trình này bao gồm bước duy trì tỷ lệ mol của H_2 /propylen lớn hơn 0,005, hoặc lớn hơn hoặc bằng 0,03 đến nhỏ hơn hoặc bằng 0,5, hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 0,1 và tạo ra polyme trên cơ sở propylen có tốc độ dòng nóng chảy lớn hơn 100g/10 phút.

Sáng chế cũng đề xuất một hỗn hợp. Theo phương án của sáng chế, sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác bao gồm chất tiền xúc tác, chất đồng xúc tác, và chất cho điện tử ngoại. Hỗn hợp tiền xúc tác chứa gốc magie, gốc titan và chất cho điện tử nội. Chất cho điện tử nội chứa dieste thơm có gốc 1,2-phenylen được thế ở hai vị trí 3,6 có cấu trúc (I) như sau:



Các gốc R_1 - R_4 là giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi R_1 và R_4 được chọn từ nhóm methyl, nhóm etyl, và nhóm vinyl. Mỗi R_2 và R_3 được chọn từ hydro, nhóm alkyl bậc hai, nhóm alkyl bậc ba, nhóm aryl bậc ba, nhóm aryl và nhóm alkylaryl, với điều kiện R_2 và R_3 không đồng thời là hydro. Mỗi gốc trong số các gốc R_5 - R_{14} được chọn từ hydro, halogen, nhóm hydrocacbyl có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và nhóm hydrocacbyloxy có 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

Sáng chế cũng đề cập đến hỗn hợp khác. Theo phương án của sáng chế, sáng chế đề xuất hỗn hợp polyme bao gồm polyme trên cơ sở propylen. Polyme trên cơ sở propylen này chứa dieste thơm có gốc 1,2-phenylen được thế ở hai vị trí 3,6. Polyme trên cơ sở propylen này có tốc độ dòng nóng chảy lớn hơn 200g/10 phút.

Theo phương án của sáng chế, polyme trên cơ sở propylen là homopolyme propylen và có hàm lượng chất tan trong xylen nằm trong khoảng từ 1% trọng lượng

đến 4% trọng lượng.

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

Ưu điểm của sáng chế là tạo ra được hỗn hợp chất xúc tác cải tiến để polyme hóa các polyme trên cơ sở olefin.

Ưu điểm của sáng chế là hỗn hợp chất xúc tác chứa dieste thơm có gốc phenylen được thể, hỗn hợp chất xúc tác này có hoạt tính cải thiện trong quá trình polyme hóa.

Ưu điểm của sáng chế là hỗn hợp chất xúc tác chứa dieste thơm chứa gốc phenylen được thể và có độ nhạy hydrocarbon và tạo ra olefin trên cơ sở propylen có tốc độ dòng nóng chảy cao.

Ưu điểm của sáng chế là tạo ra được polyme trên cơ sở propylen có tốc độ dòng nóng chảy cao trong thiết bị phản ứng mà không cần phải crackinh peroxit.

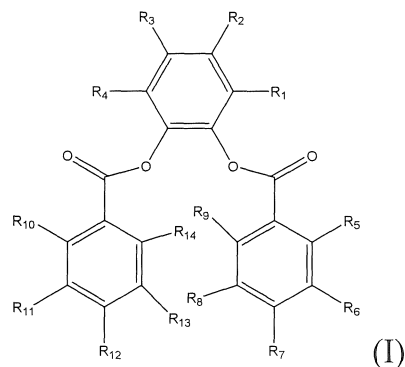
Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề xuất một quy trình. Theo phương án của sáng chế, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất polyme trên cơ sở olefin (chẳng hạn như polyme trên cơ sở propylen). Quy trình này bao gồm bước cho olefin và tùy ý một hoặc nhiều comonome tiếp xúc với hỗn hợp chất xúc tác bao gồm hỗn hợp tiền xúc tác chứa đibenzoat 1,2-phenylen được thể ở hai vị trí 3,6, chất đồng xúc tác, và chất cho điện tử ngoại. Quy trình này bao gồm bước duy trì tỷ lệ mol của H_2 /olefin nằm trong khoảng từ lớn hơn hoặc bằng 0,005, hoặc lớn hơn hoặc bằng 0,005 đến nhỏ hơn hoặc bằng 0,5, hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 0,1 trong khi tiếp xúc và tạo ra polyme trên cơ sở olefin có tốc độ dòng nóng chảy lớn hơn 50g/10 phút.

Theo phương án của sáng chế, olefin là propylen và quy trình bao gồm bước cho propylen và tùy ý một hoặc nhiều comonome olefin tiếp xúc với hỗn hợp chất xúc tác chứa đibenzoat 1,2-phenylen được thể ở hai vị trí 3,6, chất đồng xúc tác, và chất cho điện tử ngoại với sự có mặt của hydro (H_2). Quy trình này bao gồm bước duy trì tỷ lệ mol của H_2 /propylen nằm trong khoảng từ 0,005 đến nhỏ hơn 0,01 trong khi tiếp xúc và tạo ra polyme trên cơ sở propylen có tốc độ dòng nóng chảy lớn hơn 50g/10 phút.

Chất tiền xúc tác

Đibenzoat 1,2-phenylen được thế ở hai vị trí 3,6 có cấu trúc (I) sau:



trong đó các gốc R_1 - R_{14} là giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi gốc R_1 và R_4 được chọn từ nhóm hydrocacbyl được thế có 1 đến 20 nguyên tử cacbon và nhóm hydrocacbyl không được thế có 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

Mỗi gốc trong số các gốc R_2 - R_3 được chọn từ hydro, halogen, nhóm hydrocacbyl được thế có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và nhóm hydrocacbyl không được thế có 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

Mỗi gốc trong số các gốc R_5 - R_{14} được chọn từ hydro, halogen, nhóm hydrocacbyl được thế hoặc nhóm hydrocacbyl được thế có 1 đến 20 nguyên tử cacbon và nhóm hydrocacbyl không được thế hoặc nhóm hydrocacbyl không được thế có 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Hai hoặc nhiều nhóm hydrocacbyl bất kỳ trong R_1 - R_4 hoặc R_5 - R_{14} có thể liên kết để tạo ra cấu trúc vòng.

Theo phương án của sáng chế, mỗi gốc trong số các gốc R_5 - R_{14} là hydro.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “hydrocacbyl” và “hydrocacbon” để chỉ phần tử thay thế chỉ chứa các nguyên tử hydro và cacbon, bao gồm các loại mạch nhánh hoặc mạch thẳng, no hoặc không no, vòng, đa vòng, đã nóng chảy, hoặc không vòng, và hỗn hợp của chúng. Ví dụ không làm giới hạn về phạm vi của sáng chế về các nhóm hydrocacbyl bao gồm các nhóm alkyl, xycloalkyl-, alkenyl-, alkadienyl-, xycloalkenyl-, xycloalkadienyl-, aryl-, alkylaryl, và alkynyl.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, các thuật ngữ “hydrocacbyl được thế” và “hydrocacbon được thế” để chỉ nhóm hydrocacbyl được thế bằng một hoặc nhiều nhóm phần tử thế không phải hydrocacbyl. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về nhóm phần tử thế không phải là hydrocacbyl là nguyên tử khác loại. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “nguyên tử khác loại” dùng để chỉ

nguyên tử không phải là cacbon hoặc hydro. Nguyên tử khác loại có thể nguyên tử không phải là cacbon từ các Nhóm IV, V, VI, và VII trong Bảng tuần hoàn hóa học. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về các nguyên tử khác loại bao gồm: các halogen (F, Cl, Br, I), N, O, P, S, và Si. Nhóm hydrocacbyl được thể cũng bao gồm nhóm halohydrocacbyl và nhóm hydrocacbyl chứa silic. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ nhóm “halohydrocacbyl” dùng để chỉ nhóm hydrocacbyl được thể bằng một hoặc nhiều nguyên tử halogen. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “nhóm hydrocacbyl chứa silic” là nhóm hydrocacbyl được thể bằng một hoặc nhiều nguyên tử silic. Nguyên tử silic có thể hoặc không nằm trên mạch cacbon.

Tiền chất tạo tiền xúc tác có thể bao gồm (i) magie, (ii) hợp chất kim loại chuyển tiếp của nguyên tố trong các nhóm từ IV đến VIII của Bảng tuần hoàn hóa học, (iii) halogenua, oxyhalogenua, và/hoặc alkoxit của (i) và/hoặc (ii), và (iv) hỗn hợp của (i), (ii), và (iii). Ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về các tiền chất tạo hỗn hợp tiền xúc tác thích hợp bao gồm halogenua, oxyhalogenua, và alkoxit của magie, mangan, titan, vanadi, crom, molypden, ziricon, hafni, và hỗn hợp của chúng.

Các phương pháp khác nhau để chế tạo các tiền chất tạo hỗn hợp tiền xúc tác là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Các phương pháp này đã được mô tả trong các patent Hoa Kỳ US-A-6825146, 5034361; 5082907; 5151399; 5229342; 5106806; 5146028; 5066737; 5077357; 4442276; 4540679; 4547476; 4460701; 4816433; 4829037; 4927797; 4990479; 5066738; 5028671; 5153158; 5247031; 5247032, và ở các tài liệu khác. Theo phương án của sáng chế, việc điều chế tiền chất tạo hỗn hợp tiền xúc tác liên quan đến việc halogen hóa các magie và titan alkoxit dạng hỗn hợp, và có thể liên quan đến việc sử dụng một hoặc nhiều hợp chất, được gọi là “các tác nhân xén”, nó hỗ trợ cho việc tạo ra trọng lượng phân tử thấp, đặc thù, các thành phần có hình thái học mong muốn. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về các tác nhân xén thích hợp bao gồm các trialkylborat, đặc biệt là trietylborat, các hợp chất phenolic, đặc biệt là crezol, và các silan.

Theo phương án của sáng chế, tiền chất tạo hỗn hợp tiền xúc tác là hợp chất chứa gốc magie (Magmo), hợp chất magie titan hỗn hợp (MagTi), hoặc hợp chất magie clorua chứa benzoat (BenMag). Theo phương án của sáng chế, tiền chất tạo hỗn hợp tiền xúc tác là tiền chất (“MagMo”) chứa nhóm magie. “Tiền chất MagMo” chứa

magie đóng vai trò là thành phần kim loại duy nhất. “Tiền chất MagMo” bao gồm gốc magie. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về các gốc magie thích hợp bao gồm magie clorua khan và/hoặc sản phẩm cộng rượu của nó, magie alkoxit hoặc aryloxit, magie alkoxy halogenua dạng hỗn hợp, và/hoặc magiedialkoxit hoặc aryloxit đã cacboxyl hóa. Theo một phương án của sáng chế, tiền chất MagMo là magie đi (C_{1-4}) alkoxit. Theo phương án tiếp theo của sáng chế, tiền chất MagMo là dietoxymagie.

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

Theo phương án của sáng chế, tiền chất tạo hỗn hợp tiền xúc tác là nguyên liệu magie clorua chứa benzoat (“BenMag”). Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “magie clorua chứa benzoat” (BenMag”) có thể là hỗn hợp tiền xúc tác (tức là, tiền chất tạo hỗn hợp tiền xúc tác đã 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 hỗn hợp tiền xúc tác và/hoặc chất xúc tác. Ví dụ không làm giới hạn về phạm vi của sáng chế về các nhóm benzoat thích hợp bao gồm

ethyl benzoat, metyl benzoat, etyl p-metoxybenzoat, metyl p-etoxibenzoat, etyl p-etoxibenzoat, etyl p-clobenzoat. Theo phương án của sáng chế, nhóm benzoat là etyl benzoat. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về các tiền chất tạo hỗn hợp tiền xúc tác BenMag thích hợp bao gồm các chất xúc tác có các tên thương mại SHACTM 103 và SHACTM 310 sẵn có ở công ty hóa chất Dow, Midland, Michigan. Theo phương án của sáng chế, tiền chất tạo hỗn hợp tiền xúc tác BenMag có thể là sản phẩm của quá trình halogen hóa của tiền chất tạo hỗn hợp tiền xúc tác bất kỳ (tức là, tiền chất MagMo hoặc tiền chất MagTi) với sự có mặt của hợp chất benzoat.

Hỗn hợp tiền xúc tác theo sáng chế cũng bao gồm chất cho điện tử nội. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “chất cho điện tử nội” dùng để chỉ hợp chất được bổ sung trong quá trình tạo ra hỗn hợp tiền xúc tác mà nó cho một cặp điện tử cho một hoặc nhiều kim loại có mặt trong hỗn hợp tiền xúc tác thu được. Mặc dù không bị ràng buộc bởi bất kỳ lý thuyết cụ thể nào, song điều tin chắc là chất cho điện tử nội trợ giúp cho việc điều tiết sự tạo ra của các vị trí hoạt tính và nhờ đó tăng cường tính chọn lọc lập thể của chất xúc tác. Theo phương án của sáng chế, chất cho điện tử nội chứa dieste thơm có gốc phenylen được thể có cấu trúc (I).

Theo phương án của sáng chế, tiền chất tạo hỗn hợp tiền xúc tác được chuyển hóa thành hỗn hợp tiền xúc tác dạng rắn bằng cách halogen hóa. Quá trình halogen hóa bao gồm bước cho tiền chất tạo hỗn hợp tiền xúc tác tiếp xúc với tác nhân halogen hóa với sự có mặt của chất cho điện tử nội. Quá trình halogen hóa chuyển hóa gốc magie có mặt trong tiền chất tạo hỗn hợp tiền xúc tác thành lớp nền magie halogenua mà gốc titan (như titan halogenua) được lắng đọng trên nó. Mặc dù không muốn gắn liền với bất kỳ lý thuyết cụ thể nào, song điều tin chắc là trong quá trình halogen hóa chất cho điện tử nội (1) điều tiết vị trí của titan trên lớp nền trên cơ sở magie, (2) tạo thuận lợi cho việc chuyển hóa của các gốc magie và titan thành các halogenua tương ứng và (3) điều tiết kích thước mầm tinh thể của lớp nền magie halogenua trong quá trình chuyển hóa. Do vậy, việc dùng chất cho điện tử nội thu được hỗn hợp tiền xúc tác có tính chọn lọc lập thể được cải thiện.

Theo phương án của sáng chế, tác nhân halogen hóa là titan halogenua có công thức $Ti(OR^e)_fX_h$ trong đó R^e và X được xác định như trên, f là số nguyên từ 0 tới 3; h là một số nguyên từ 1 tới 4; và f+h bằng 4. Theo phương án của sáng chế, tác nhân

halogen hóa là TiCl_4 . Theo phương án tiếp theo, quá trình halogen hóa được tiến hành với sự có mặt của hợp chất thơm lỏng được clo hóa hoặc không được clo hóa, như diclobenzen, o-clorotuluen, clobenzen, benzen, toluen hoặc xylen. Theo một phương án khác nữa, quá trình halogen hóa được tiến hành bằng cách sử dụng hỗn hợp của tác nhân halogen hóa và chất thơm lỏng được clo hóa chứa từ 40% tới 60% thể tích của tác nhân halogen hóa, như TiCl_4 chẳng hạn.

Theo phương án của sáng chế, hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt trong quá trình halogen hóa. Tiền chất tạo hỗn hợp tiền xúc tác và tác nhân halogen hóa được cho tiếp xúc vào lúc đầu ở nhiệt độ từ 0°C tới 60°C , hoặc từ 20°C tới 30°C , hoặc từ 60°C tới 130°C , và việc gia nhiệt khởi đầu với tốc độ từ 0,1 tới $10,0^\circ\text{C}/\text{phút}$, hoặc với tốc độ từ 1,0 tới $5,0^\circ\text{C}/\text{phút}$. Chất cho điện tử nội có thể được bổ sung sau đó, sau giai đoạn tiếp xúc ban đầu giữa tác nhân halogen hóa và tiền chất tạo chất tiền xúc tác. Nhiệt độ để halogen hóa là từ 60°C tới 150°C (hoặc giá trị bất kỳ hoặc khoảng phụ nằm giữa chúng), hoặc từ 90°C tới 120°C . Quá trình halogen hóa có thể được tiếp tục khi gần như không có mặt của chất cho điện tử nội trong khoảng thời gian từ 5 tới 60 phút, hoặc từ 10 tới 50 phút.

Cách thức mà trong đó tiền chất tạo ra chất tiền xúc tác, tác nhân halogen hóa và chất cho điện tử nội được tiếp xúc có thể được thay đổi. Theo phương án của sáng chế, tiền chất tạo hỗn hợp tiền xúc tác đầu tiên được cho tiếp xúc với hỗn hợp chứa tác nhân halogen hóa và hợp chất thơm được clo hóa. Hỗn hợp thu được được khuấy và có thể được gia nhiệt nếu muốn. Tiếp theo, chất cho điện tử nội được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng mà không cần tách hoặc thu hồi tiền chất. Quy trình nêu trên có thể được tiến hành trong thiết bị phản ứng đơn có bổ sung các thành phần khác được điều khiển bởi điều khiển quy trình tự động.

Theo phương án của sáng chế, tiền chất tạo hỗn hợp tiền xúc tác được cho tiếp xúc với chất cho điện tử nội trước khi phản ứng với tác nhân halogen hóa.

Thời gian tiếp xúc giữa tiền chất tạo hỗn hợp tiền xúc tác với chất cho điện tử nội ít nhất là 10 phút, hoặc ít nhất là 15 phút, hoặc ít nhất là 20 phút, hoặc ít nhất là 1 giờ ở nhiệt độ từ ít nhất là 25°C hoặc ít nhất là 50°C , hoặc ít nhất là 60°C lên tới nhiệt độ 150°C , hoặc lên tới 120°C , hoặc lên tới 115°C , hoặc lên tới 110°C .

Theo phương án của sáng chế, tiền chất tạo chất tiền xúc tác, chất cho điện tử

nội và tác nhân halogen hóa được bổ sung đồng thời hoặc gần như đồng thời.

Quy trình clo hóa có thể được lặp lại một, hai, ba hoặc nhiều lần nếu muốn. Theo phương án của sáng chế, chất liệu rắn thu được được thu hồi từ hỗn hợp phản ứng này và được cho tiếp xúc một hoặc nhiều lần khi không có mặt của các thành phần chất cho điện tử nội tương tự (hoặc khác) với hỗn hợp chứa tác nhân halogen hóa trong hợp chất thơm đã được clo hóa trong thời gian ít nhất khoảng 10 phút, hoặc ít nhất khoảng 15 phút, hoặc ít nhất khoảng 20 phút, và đến khoảng 10 giờ, hoặc đến khoảng 30 phút, ở nhiệt độ từ ít nhất khoảng 25°C, hoặc ít nhất khoảng 50°C, hoặc ít nhất khoảng 60°C, đến nhiệt độ đến khoảng 150°C, hoặc đến khoảng 120°C, hoặc đến khoảng 115°C.

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

Theo phương án của sáng chế, hỗn hợp tiền xúc tác dạng rắn thu được có hàm lượng titan khoảng từ 1,0% trọng lượng đến khoảng 6,0% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của các chất rắn, hoặc khoảng từ 1,5% trọng lượng đến khoảng 4,5% trọng lượng, hoặc từ 2,0% trọng lượng đến khoảng 3,5% trọng lượng. Thích hợp nếu tỷ lệ trọng lượng giữa titan và magie trong hỗn hợp xúc tác dạng rắn nằm giữa khoảng 1:3 và khoảng 1:160, hoặc nằm giữa khoảng từ 1:4 và khoảng 1:50, hoặc nằm giữa khoảng 1:6 và 1:30. Theo phương án của sáng chế, chất cho điện tử nội có thể có mặt trong hỗn hợp tiền xúc tác theo tỷ lệ mol của chất cho điện tử nội với 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 trọng lượng được tính theo tổng trọng lượng của chất tiền xúc tác.

Theo phương án của sáng chế, hỗn hợp tiền xúc tác có thể còn được xử lý bởi

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

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

Quy trình sản xuất hỗn hợp tiền xúc tác có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án đã được bộc lộ trong bản mô tả này.

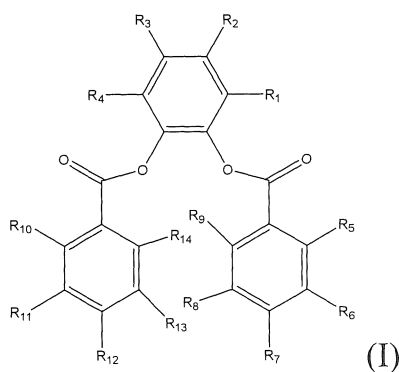
Theo phương án của sáng chế, sáng chế đề xuất hỗn hợp tiền xúc tác bao gồm hỗn hợp của gốc magie, gốc titan và chất cho điện tử nội. Chất cho điện tử nội chứa dieste thơm 1,2-phenylen được thế ở hai vị trí 3,6 có cấu trúc (I). Hỗn hợp tiền xúc tác được sản xuất bằng phương pháp halogen hóa nêu trên, phương pháp này chuyển hóa tiền chất tạo hỗn hợp tiền xúc tác và chất cho dieste thơm có gốc phenylen được thế thành hỗn hợp của gốc titan và magie, trong đó, chất cho điện tử nội được kết hợp. Tiền chất tạo hỗn hợp tiền xúc tác mà từ đó hỗn hợp tiền xúc tác được tạo ra có thể là tiền chất chứa gốc magie, tiền chất chứa magie/titan dạng hỗn hợp, hoặc tiền chất magie clorua chứa benzoat.

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

Theo phương án của sáng chế, gốc titan là titan halogenua chẳng hạn như titan clorua. Theo phương án khác, gốc titanium là titan tetrachlorua.

Theo phương án khác, hỗn hợp tiền xúc tác chứa lớp chất nền magie clorua, trên đó titan clorua được lắng phủ và chất cho điện tử nội được kết hợp.

Hỗn hợp tiền xúc tác chứa di-benzoat 1,2-phenylen được thể ở hai vị trí 3,6 đóng vai trò làm chất cho điện tử nội. Theo phương án của sáng chế, di-benzoat 1,2-phenylen được thể ở hai vị trí 3,6 có cấu trúc (I) được nêu dưới đây.



Các gốc R_1 - R_{14} là giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi gốc trong số các gốc R_1 và R_4 được chọn từ nhóm hydrocacblyl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Mỗi gốc trong số các gốc R_2 và R_3 được chọn từ hydro và nhóm hydrocacblyl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Mỗi gốc trong số các gốc R_5 - R_{14} được lựa chọn từ hydro, halogen, nhóm hydrocacblyl có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và nhóm hydrocacbyloxy có 2 đến 20 nguyên tử cacbon.

Theo phương án của sáng chế, ít nhất một gốc R_1 và R_4 là nhóm methyl.

Theo phương án của sáng chế, mỗi gốc trong số các gốc R_1 và R_4 là nhóm methyl.

Theo phương án của sáng chế, mỗi gốc trong số các gốc R_1 và R_4 là nhóm methyl. R_3 là hydro. R_2 được chọn từ nhóm isopropyl, nhóm cyclopentyl, nhóm cyclohexyl, nhóm aryl, nhóm alkylaryl, nhóm tert-butyl, và nhóm 2,3,3-trimethylbutan-2-yl.

Theo phương án của sáng chế, mỗi gốc trong số các gốc R_1 và R_4 là nhóm

metyl. Mỗi R_2 và R_3 được chọn từ nhóm metyl, nhóm etyl, và nhóm isopropyl, nhóm xyclopentyl, nhóm xyclohexyl, nhóm aryl, nhóm alkylaryl, nhóm tert-butyl, và nhóm 2,3,3- trimetylbutan-2-yl.

Theo phương án của sáng chế, R_2 và R_3 được liên kết để tạo ra cấu trúc vòng.

Theo phương án của sáng chế, R_5 - R_{14} là hydro .

Theo phương án của sáng chế, mỗi gốc trong số các gốc R_1 và R_4 được chọn từ nhóm metyl, nhóm etyl, và nhóm vinyl. Mỗi gốc trong số các gốc R_2 và R_3 được chọn từ hydro, nhóm alkyl bậc hai, nhóm alkyl bậc ba, với R_2 và R_3 không đồng thời là hydro. Nói cách khác, khi R_2 là hydro, thì R_3 không là hydro (và ngược lại). Mỗi gốc trong số các gốc R_5 - R_{14} là hydro.

Theo phương án của sáng chế, mỗi gốc trong số các gốc R_1 và R_4 là nhóm metyl. R_2 là nhóm isopropyl. R_3 là hydro. Mỗi gốc gốc trong số các gốc R_5 - R_{14} là hydro.

Theo phương án của sáng chế, mỗi gốc trong số các gốc R_5 , R_6 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{13} và R_{14} là hydro, và R_7 và R_{12} được chọn từ flo, clo, nhóm metyl, và nhóm etyl.

Theo phương án của sáng chế, chất cho điện tử nội là 3,6- đimetyl-1,2-phenylen đibenzoat.

Theo phương án của sáng chế, chất cho điện tử nội là 3-metyl-6-isopropyl-1,2-phenylen đibenzoat.

Theo phương án của sáng chế, chất cho điện tử nội là 3,6-đi metyl-4-isopropyl-1,2-phenylen đibenzoat.

Theo phương án của sáng chế, chất cho điện tử nội là 1,4,5,5,8,8-hexamtyl-5,6,7,8-tetrahydronaphtalen-2,3- đibenzoat.

Theo phương án của sáng chế, gốc magie là gốc magie clorua. Gốc titan là titan clorua.

Hàm lượng etoxit trong hỗn hợp tiền xúc tác cho biết mức độ chuyển hóa hoàn toàn của tiền chất kim loại etoxit thành kim loại halogenua. Chất cho điện tử nội trợ giúp việc chuyển hóa etoxit thành halogenua trong quá trình halogen hóa. Theo phương án của sáng chế, hỗn hợp tiền xúc tác chứa từ 0,01% trọng lượng đến khoảng

1% trọng lượng, hoặc từ 0,05% trọng lượng đến khoảng 0,5% trọng lượng etoxit. Phần trăm trọng lượng được tính theo tổng trọng lượng của chất tiền xúc tác.

Theo phương án của sáng chế, hỗn hợp tiền xúc tác chứa từ 0,1% trọng lượng đến khoảng 30% trọng lượng, hoặc từ 1,0% trọng lượng đến khoảng 20,0% trọng lượng dieste thơm có gốc 1,2-phenylen được thế ở hai vị trí 3,6. Phần trăm trọng lượng được tính theo tổng trọng lượng chất tiền xúc tác.

Theo phương án của sáng chế, hỗn hợp tiền xúc tác chứa từ 0,1% trọng lượng đến khoảng 6,0% trọng lượng, hoặc từ 1,0% trọng lượng đến khoảng 5,0% trọng lượng titan. Phần trăm trọng lượng được tính theo tổng trọng lượng chất tiền xúc tác.

Theo phương án của sáng chế, tỷ lệ mol giữa magie và chất cho điện tử nội nằm trong khoảng từ 100:1 đến khoảng 1:1, hoặc nằm trong khoảng từ 30:1 đến khoảng 2:1, hoặc nằm trong khoảng 2:1, hoặc nằm trong khoảng từ 20:1 đến khoảng 3:1.

Quy trình sản xuất hỗn hợp tiền xúc tác theo sáng chế có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án đã được bộc lộ trong bản mô tả này.

Chất đồng xúc tác

Hỗn hợp chất xúc tác bao gồm chất đồng xúc tác. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “chất đồng xúc tác” dùng để chỉ chất có khả năng chuyển hóa chất tiền xúc tác thành chất xúc tác polyme hóa hoạt hóa. Chất đồng xúc tác có thể bao gồm các hydrua, các alkyl, hoặc các aryl của nhôm, lithi, kẽm, thiếc, cadami, berili, magie, và hỗn hợp của chúng. Theo phương án của sáng chế, chất đồng xúc tác là chất đồng xúc tác hydrocacbyl nhôm có công thức R_3Al trong đó mỗi R là gốc alkyl, xycloalkyl, aryl, hoặc hydrua; ít nhất một R là gốc hydrocacbyl; hai hoặc ba gốc R có thể được kết hợp trong một gốc vòng tạo ra cấu trúc dị vòng; mỗi R có thể là giống nhau hoặc khác nhau; và mỗi R, là gốc hydrocacbyl, có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon, và tốt hơn là từ 1 tới 10 nguyên tử cacbon. Theo một phương án tiếp theo, mỗi gốc alkyl có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh và gốc hydrocacbyl như vậy có thể là gốc hỗn hợp, tức là gốc này có thể chứa các nhóm alkyl, aryl, và/hoặc xycloalkyl. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về các gốc thích hợp bao gồm: metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, n-pentyl, neopentyl, n-hexyl, 2-methylpentyl, n-heptyl, n-octyl, isooctyl, 2-ethylhexyl, 5,5-đimetyl hexyl, n-nonyl, n-

dexyl, isodexyl, n-undexyl, n- đodexyl.

Ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về các hợp chất hydrocacbyl nhôm thích hợp là: triisobutyl nhôm, tri-n-hexyl nhôm, diisobutyl nhôm hydrua, di-n-hexyl nhôm hydrua, isobutyl nhôm dihydrua, n-hexyl nhôm dihydrua, diisobutylhexyl nhôm, isobutyl đi hexyl nhôm, trimetyl nhôm, trietyl nhôm, tri-n-propyl nhôm, triisopropyl nhôm. Theo phương án của sáng chế, chất đồng xúc tác được chọn từ trietyl nhôm, triisobutyl nhôm, tri-n-hexyl nhôm, đi isobutyl nhôm hydrua, và đi-n-hexyl nhôm hydrua.

Theo phương án của sáng chế, chất đồng xúc tác là hợp chất hydrocacbyl nhôm có công thức R_nAlX_{3-n} trong đó $n=1$ hoặc 2, R là alkyl, và X là halogenua hoặc alkoxit. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các hợp chất thích hợp là như sau: metylaluminoxan, isobutylaluminoxan, dietylaluminium etoxit, diisobutylaluminium clorua, tetraetyldialuminoxan, tetraisobutyl đialuminoxan, dietylbetylaluminium clorua, etylaluminiumđiclorua, metylaluminium điclorua, và dimetylaluminium clorua.

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

Chất cho điện tử ngoại

Hỗn hợp chất xúc tác bao gồm chất cho điện tử ngoại. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “chất cho điện tử ngoại” dùng để chỉ hợp chất được bổ sung độc lập với sự tạo thành hỗn hợp tiền xúc tác và chứa ít nhất một nhóm chức có khả năng trao một cặp điện tử cho nguyên tử kim loại. Mặc dù không bị ràng buộc bởi lý thuyết cụ thể, song điều tin chắc là chất cho điện tử ngoại tăng cường tính chọn lọc lập thể của chất xúc tác, (tức là, giảm chất liệu tan trong xylen trong polyme tạo thành).

Theo phương án của sáng chế, chất cho điện tử ngoại có thể được chọn từ một hoặc nhiều chất trong số các chất sau đây: alkoxysilan, amin, ete, carboxylat, keton, amit, carbamat, phosphin, phosphat, phosphit, sulfonat, sulfon, và/hoặc sulfoxit.

Theo phương án của sáng chế, chất cho điện tử ngoại là alkoxysilan. Alkoxysilan này có công thức chung (II):



trong đó R mỗi khi xuất hiện độc lập là hydro hoặc hydrocacbyl hoặc nhóm amin tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử thế chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15, 16, hoặc 17, R chứa đến 20 nguyên tử không kể hydro và halogen; R' là nhóm C₁₋₄alkyl; và m bằng 0, 1, 2 hoặc 3. Theo phương án của sáng chế, R là C₆₋₁₂ aryl, alkyl hoặc aralkyl, C₃₋₁₂ xycloalkyl, C₃₋₁₂ alkyl mạch nhánh hoặc nhóm amin vòng hoặc không vòng có 2-12 nguyên tử cacbon, R' là C₁₋₄ alkyl, và m bằng 1 hoặc 2. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về các hỗn hợp silan thích hợp bao gồm đixyclopentylđimetoxy silan, di-tert-butylđimetoxy silan, methylxyclohexylđimetoxy silan, methylxyclohexylđimetoxy silan, methylxyclohexyldiethoxy silan, etylxyclohexylđimetoxy silan, diphenylđimetoxy silan, diisopropylđimetoxy silan, di-n-propylđimetoxy silan, diisobutylđimetoxy silan, isobutylisopropylđimetoxy silan, di-n-butylđimetoxy silan, xyclopentyltrimetoxy silan, isopropyltrimetoxy silan, n-propyltrimetoxy silan, n-propyltriethoxy silan, etyltriethoxy silan, tetrametoxy silan, tetraethoxy silan, diethylaminotriethoxy silan, xyclopentylpyrrolidinđimetoxy silan, bis(pyrrolidino) đimetoxy silan, bis(perhydroisquinolino) đimetoxy silan, và dimethylđimetoxy silan. Theo phương án của sáng chế, hợp chất silan là đixyclopentylđimetoxy silan (DCPDMS), methylxyclohexylđimetoxy silan (MChDMS), hoặc n-propyltrimetoxy silan (NPTMS), và hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Theo phương án của sáng chế, chất cho điện tử ngoại có thể là hỗn hợp của ít nhất 2 hợp chất alkoxysilan. Theo phương án tiếp theo, hỗn hợp có thể là điclopentylđimetoxy silan và methylxyclohexylđimetoxy silan, điclopentylđimetoxy silan và tetraethoxy silan, hoặc điclopentylđimetoxy silan và n-propyltriethoxy silan.

Theo phương án của sáng chế, chất cho điện tử ngoại được chọn từ một hoặc nhiều chất trong số các chất sau: benzoat, suxinat, và/hoặc este diol. Theo phương án của sáng chế, chất cho điện tử ngoại là 2,2,6,6-tetramethylpiperidin. Theo phương án khác, chất cho điện tử ngoại là diete.

Theo phương án của sáng chế, hỗn hợp chất xúc tác chứa tác nhân hạn chế hoạt tính (ALA). Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “tác nhân hạn chế hoạt tính” (“ALA”) dùng để chỉ chất làm giảm hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ cao (tức là, nhiệt

độ lớn hơn khoảng 85°C). ALA ức chế hoặc nếu không thì ngăn ngừa sự rối loạn trong thiết bị phản ứng polyme hóa và đảm bảo tính liên tục của quy trình polyme hóa. Thông thường, hoạt tính của các chất xúc tác Ziegler-Natta tăng lên khi nhiệt độ phản ứng tăng. Các chất xúc tác Ziegler-Natta thường cũng duy trì hoạt tính cao ở nhiệt độ gần với nhiệt độ nóng chảy của polyme được tạo ra. Nhiệt sinh ra bởi phản ứng polyme hóa tỏa nhiệt có thể làm cho các hạt polyme kết tụ và cuối cùng có thể dẫn đến việc phá hủy tính liên tục trong quy trình polyme hóa. ALA làm giảm hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ cao, nhờ đó ngăn ngừa sự rối loạn trong thiết bị phản ứng, làm giảm (hoặc ngăn ngừa) sự kết tụ hạt, và đảm bảo tính liên tục của quy trình polyme hóa.

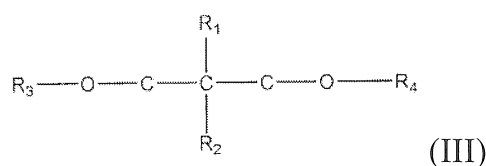
Tác nhân hạn chế hoạt tính có thể là este của axit carbonxylic, diete, poly(alkenglycol), poly (alken glycol) este, diol este, và hỗn hợp của chúng. Este của axit carbonxylic có thể là este của axit mono-hoặc poly-carbonxylic béo hoặc thơm. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về các este của monocarboxylic thích hợp bao gồm etyl và metyl benzoat, etyl p-metoxibenzoat, metyl p-etoxibenzoat, etyl p-etoxibenzoat, etyl acrylat, metyl metacrylat, etyl axetat, etyl p-clobenzoat, hexyl p-aminobenzoat, isopropyl naphtenat, n-amyl toluat, etyl xyclohexamoat và propyl pivalat.

Ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về các este của axit polycarboxylic thích hợp bao gồm dimetyl phtalat, dietyl phtalat, di-n-propyl ptalat, diisopropyl phtalat, di-n-butyl phtalat, diisobutyl phtalat, di-2-ethylhexyl phtalat, di-2-ethyl dexyl phtalat, dietyl terephtalat, dioctyl terephatalat, và bis[4-(vinyloxy)butyl]terephtalat.

Este của axit carboxylic béo có thể là este của axit béo có từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon, có thể là este mono- hoặc poly- (hai hoặc hơn), có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, có thể là no hoặc không no, và hỗn hợp bất kỳ của chúng. Este của axit béo có từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon cũng có thể được thể bởi một hoặc nhiều phần tử thể chứa nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15 hoặc 16. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các este của axit béo có từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon thích hợp bao gồm các C₁₋₂₀alkyl este của các carboxylic béo, các C₁₋₂₀alkyl este của các axit C₈₋₂₀monocarboxylic, các C₁₋₄alyl mono- và di-este của các axit C₄₋₂₀monocarboxylic béo và các axit đicarbonxylic, các C₁₋₄alkyl este của các axit axit C₈₋₂₀monocarboxylic béo

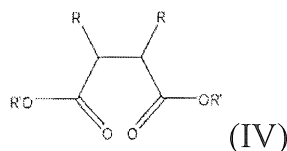
và các axit đi carbonxylic, và các C₄₋₂₀mono-hoặc poly-carboxylat của các C₂₋₁₀₀(poly)glucol hoặc C₂₋₁₀₀(poly)glycol etc. Theo một phương án tiếp theo, este của axit béo có từ 4 tới 30 nguyên tử cacbon có thể là laurat, myristat, panmitat, stearat, oleat, sebacat, (poly) (alkylen glycol) mono-hoặc dioleat, glyxeryl tri(axetat), glyxeryl tri-este của C₂₋₄₀ axit carboxylic béo có từ 2 tới 40 nguyên tử cacbon, và hỗn hợp của chúng. Theo phương án tiếp theo, este của axit béo có từ 4 tới 30 nguyên tử cacbon có thể là isopropyl myristat hoặc đi-n-butyl sebacat.

Theo phương án của sáng chế, chất hạn chế hoạt tính bao gồm diete. Diete có thể là hợp chất 1,3- đi ete có cấu trúc sau (III):



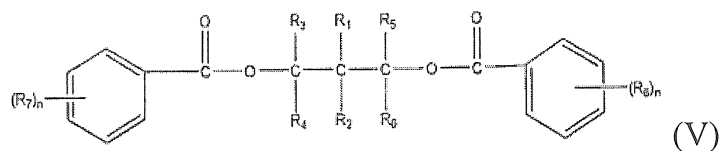
trong đó R₁ đến R₄ độc lập với nhau là nhóm alkyl, aryl hoặc aralkyl có tới 20 nguyên tử cacbon, có thể tùy ý chứa các nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15, 16, hoặc 17, và R₁ và R₂ có thể là nguyên tử hydro. Dialkylete có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, và có thể bao gồm một hoặc nhiều nhóm sau: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

Theo phương án của sáng chế, chất hạn chế hoạt tính bao gồm hợp chất suxinat có cấu trúc (IV) sau:



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

Theo phương án của sáng chế, chất hạn chế hoạt tính bao gồm dioleste có cấu trúc sau (V):



trong đó n là số nguyên từ 1 đến 5. R_1 và R_2 , có thể giống nhau hoặc khác nhau, và mỗi gốc này có thể được chọn từ nhóm hydro, nhóm meyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, n-putyl, i-butyl, t-butyl, alyl, phenyl, hoặc halophenyl. R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , và R_8 có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và mỗi gốc này có thể được chọn từ hydro, halogen, hydrocarbonyl được thế hoặc không được thế hoặc có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Các nhóm R_1 - R_6 có thể tùy ý chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thay cho cacbon, hydro hoặc cả hai, nguyên tử khác loại này được chọn từ nitơ, oxy, lưu huỳnh, silic, phospho và halogen. R_7 và R_8 , có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và có thể được liên kết với nguyên tử cacbon bất kỳ trên vòng phenyl ở vị trí 2,3, 4, 5 và 6.

Theo phương án của sáng chế, chất cho điện tử ngoại hoặc tác nhân hạn chế hoạt tính có thể được bổ sung vào thiết bị phản ứng một cách tách biệt. Theo một phương án khác, chất cho điện tử ngoại và chất hạn chế hoạt tính có thể được trộn cùng với nhau từ trước và sau đó được thêm vào thiết bị phản ứng ở dạng hỗn hợp. Trong hỗn hợp này, có thể sử dụng nhiều hơn một chất cho điện tử ngoại hoặc nhiều hơn một chất hạn chế hoạt tính. Theo phương án của sáng chế, hỗn hợp này gồm đixyclopentyldimetoxyasilan và isopropyl myristat, đixyclopentyldimetoxyasilan, và poly(etylen glycol)laurat, đixyclopentyldimetoxyasilan và isopropyl myristat, n-propyltrimetoxyasilan và isopropyl myristat, đimetyldimetoxyasilan và metylxyclohexyldimetoxyasilan và isopropyl myristat, đixyclopentyldimetoxyasilan và n-propyltriethoxyasilan và isopropyl myristat, và đixyclopentyldimetoxyasilan và tetraethoxyasilan và isopropyl myristat và hỗn hợp của chúng.

Theo phương án của sáng chế, hỗn hợp chất xúc tác bao gồm bất kỳ trong số các chất cho điện tử ngoại nêu trên kết hợp với bất kỳ trong số chất hạn chế hoạt tính nêu trên.

Theo phương án của sáng chế, hỗn hợp chất xúc tác này bao gồm chất cho điện tử ngoại (M-EED) dạng hỗn hợp. Như được sử dụng trong bản mô tả này, “hỗn hợp chất cho điện tử ngoại” (M-EED”) bao gồm ít nhất hai thành phần sau: (i) chất kiểm soát độ chọn lọc thứ nhất (SCA1), (ii) chất kiểm soát độ chọn lọc thứ hai (SCA2), và

(iii) chất hạn chế hoạt tính (ALA). Mỗi SCA có thể là alkoxysilan bất kỳ có cấu trúc (II) ở trên. Theo phương án tiếp theo, M-EED bao gồm SCA1, SCA2 và ALA.

Theo phương án của sáng chế, M-EED là hỗn hợp của SCA1 là thành phần tăng cường độ cứng và SCA2. Thuật ngữ “thành phần tăng cường độ cứng” như được sử dụng trong bản mô tả này, là thành phần, để vận hành theo các điều kiện quy trình của sáng chế, có tác dụng làm tăng hoặc theo cách khác làm tăng cường độ cứng của polyme thu được trong các điều kiện polyme hóa quan tâm. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về thành phần tăng cường độ cứng thích hợp bao gồm hợp chất bất kỳ trong số các dimetoxysilan nêu trên. Theo phương án tiếp theo, SCA1 là dicyclopentyl dimetoxysilan hoặc diisopropyl dimetoxysilan.

SCA2 trong SCA1/SCA2 M-EED là hợp chất silic được chọn từ dietoxysilan, trietoxysilan, tetraetoxysilan, trimetoxysilan, dimetoxysilan chứa hai nhóm alkyl hoặc alkenyl mạch thẳng hoặc hydro, trong đó một hoặc nhiều nguyên tử hydro được thế bằng halogen hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng. Theo phương án tiếp theo, SCA2 được chọn từ methylcyclohexyldietoxysilan, di-isobutyl dietoxysilan, benzyltriethoxysilan, nhưng 3-enyltriethoxysilan, 1-(triethoxysilyl)-2-penten, (triethoxysilyl)cyclohexan, và hỗn hợp bất kỳ của chúng.

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

Quy trình theo sáng chế bao gồm bước cho olefin (như propylen) và tùy ý một hoặc nhiều comonome tiếp xúc với hỗn hợp chất xúc tác trong điều kiện polyme hóa với sự có mặt của hydro. Theo phương án của sáng chế, olefin là propylen. Propylen và một hoặc nhiều monome olefin có thể được đưa vào thiết bị phản ứng polyme hóa để phản ứng với hỗn hợp chất xúc tác để tạo ra polyme trên cơ sở propylen, hoặc tăng sôi của các hạt polyme trên cơ sở propylen. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về các monome olefin thích hợp bao gồm etylen, C₄₋₂₀α-olefin, như 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 1 hepten, 1-octen, 1-đexen, 1- đôđexen và các hợp chất tương tự; C₄₋₁₀ diolefin, như 1,3-butadien, 1,3- pentadien, norbornadien, 5-etylidien-2-norbornen (ENB) và dicyclo pentadien; các hợp chất thơm C₈₋₄₀ vinyl bao gồm styren, o-, m-, và p-methylstyren, divinylbenzen, vinylbiphenyl, vinylnaptalen; và các hợp chất thơm C₈₋₄₀vinyl đã được thế halogen như clostyren và flostyren.

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

Cần hiểu rằng việc cung cấp hydro trong thiết bị phản ứng polyme hóa là điều kiện thành phần trong các điều kiện polyme hóa. Trong quá trình polyme hóa, hydro là tác nhân chuyển mạch và tác động đến trọng lượng phân tử (và do đó tác động đến tốc độ dòng nóng chảy) của polyme thu được. Quy trình polyme hóa có thể bao gồm bước polyme hóa sơ bộ và/hoặc bước hoạt hóa sơ bộ.

Quy trình theo sáng chế bao gồm bước duy trì tỷ lệ mol của hydro/olefin (hoặc tỷ lệ mol của hydro/propylen (hoặc tỷ lệ H_2/C_3)) từ lớn hơn hoặc bằng 0,005, hoặc từ lớn hơn hoặc bằng 0,005 đến nhỏ hơn hoặc bằng 0,5, hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 0,1 trong khi tiếp xúc giữa olefin (propylen) và hỗn hợp chất xúc tác. Các tác giả sáng chế đã ngạc nhiên phát hiện ra rằng đibenzoat 1,2 phenylen được thể ở hai vị trí 3,6 có cấu trúc (I) cải thiện một cách bất ngờ độ nhạy hydro của hợp chất xúc tác. Theo phương án của sáng chế, tỷ lệ mol H_2/C_3 nằm trong khoảng từ lớn hơn hoặc bằng 0,005, hoặc từ lớn hơn hoặc bằng 0,01, hoặc từ lớn hơn hoặc bằng 0,02, hoặc từ lớn hơn hoặc bằng 0,03 đến nhỏ hơn hoặc bằng 0,08, hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 0,06.

Thuật ngữ “độ nhạy hydro” như được sử dụng trong bản mô tả này là độ nhạy của hỗn hợp chất xúc tác với tác nhân chuyển mạch, hydro. Hỗn hợp chất xúc tác có “độ nhạy hydro thấp” cần đến lượng hydro nhiều hơn để đạt được tốc độ dòng nóng chảy (MFR) đã cho. Hỗn hợp chất xúc tác có “độ nhạy hydro cao” chỉ cần lượng hydro ít hơn để đạt được MFR định trước. Độ nhạy hydro có lợi là vì nó cho phép sản xuất polyme đáp ứng tiêu chuẩn trong thiết bị phản ứng mà không cần crackinh peroxit. Việc crackinh peroxit làm tăng chi phí và ảnh hưởng đến các gốc trong polyme. Ưu điểm tiếp theo của chất xúc tác có độ nhạy hydro cao là (1) tốc độ xử lý cao hơn và (2) rút ngắn thời gian chuyển tiếp giữa các loại polyme khác nhau có MFR khác nhau trong quá trình sản xuất.

Theo phương án của sáng chế, quá trình polyme hóa xảy ra bằng cách polyme hóa pha khí. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “polyme hóa pha khí”

dùng để chỉ thay đổi trạng thái của môi trường tạo tầng sôi từ dưới lên, môi trường tạo tầng sôi này chứa một hoặc nhiều monome, với sự có mặt của chất xúc tác qua tầng sôi của các hạt polyme được duy trì ở trạng thái tầng sôi bởi môi trường tạo tầng sôi. Thuật ngữ “được tạo tầng sôi” hoặc “tạo tầng sôi” để chỉ quy trình tiếp xúc khí-rắn trong đó tầng của các hạt polyme mịn được đẩy lên và được khuấy bởi dòng khí đi lên. Sự tạo tầng sôi xuất hiện trong tầng của các hạt khi dòng chất lưu hướng lên đi qua các khe hở của tầng các hạt tạo ra sự chênh lệch áp suất và độ chịu ma sát lớn hơn trọng lượng hạt. Do vậy, thuật ngữ “tầng sôi” để chỉ việc nhiều hạt polyme được treo lơ lửng ở trạng thái tầng sôi bởi dòng môi trường tạo tầng sôi. Thuật ngữ “môi trường tạo tầng sôi” chỉ một hay nhiều khí olefin, tùy ý là khí mang (như H_2 hoặc N_2) và tùy ý là một chất lỏng (như hydrocacbon) hướng từ dưới lên qua thiết bị phản ứng pha khí.

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

Theo phương án của sáng chế, việc tiếp xúc xảy ra bằng cách cấp hỗn hợp chất xúc tác vào thiết bị phản ứng polyme hóa và dẫn olefin vào thiết bị phản ứng polyme hóa. Theo phương án của sáng chế, chất đồng xúc tác có thể được phối trộn với hỗn hợp tiền xúc tác (trộn sơ bộ) trước khi đưa hỗn hợp tiền xúc tác này vào thiết bị phản ứng polyme hóa. Theo một phương án khác, chất đồng xúc tác được bổ sung vào thiết bị phản ứng polyme hóa một cách độc lập với chất tiền xúc tác. Việc đưa một cách độc lập chất đồng xúc tác vào thiết bị phản ứng polyme hóa có thể thực hiện một cách đồng thời, hoặc gần như đồng thời, cùng với việc cấp hỗn hợp chất tiền xúc tác.

Theo phương án của sáng chế, quy trình polyme hóa có thể bao gồm bước polyme hóa sơ bộ. Bước polyme hóa sơ bộ bao gồm việc cho lượng nhỏ olefin tiếp xúc với hỗn hợp tiền xúc tác sau khi hỗn hợp tiền xúc tác được cho tiếp xúc với chất đồng xúc tác và tùy ý chất cho điện tử ngoại và/hoặc chất hạn chế hoạt tính. Sau đó, dòng chất xúc tác đã được hoạt hóa sơ bộ thu được được đưa vào vùng phản ứng polyme

hóa và được cho tiếp xúc với phần còn lại của monome olefin cần được polyme hóa và tùy ý một hoặc nhiều chất cho điện tử ngoại. Bước polyme hóa sơ bộ làm cho hỗn hợp tiền xúc tác được kết hợp với chất đồng xúc tác và chất cho điện tử ngoại và/hoặc chất hạn chế hoạt tính, hỗn hợp này được phân tán trong chất nền polyme focman. Số lượng chất cho điện tử ngoại và/hoặc chất hạn chế hoạt tính có thể được bổ sung một cách tùy ý.

Theo phương án của sáng chế, quy trình polyme hóa có thể bao gồm bước hoạt hóa sơ bộ. Bước hoạt hóa sơ bộ bao gồm việc cho hỗn hợp tiền xúc tác tiếp xúc với chất đồng xúc tác và chất cho điện tử ngoại và/hoặc chất hạn chế hoạt tính. Sau đó, dòng chất xúc tác đã được hoạt hóa sơ bộ thu được được đưa vào vùng phản ứng polyme hóa và được cho tiếp xúc với monome olefin cần được polyme hóa, và tùy ý một hoặc nhiều chất cho điện tử ngoại. Bước hoạt hóa sơ bộ làm cho hỗn hợp tiền xúc tác được kết hợp với chất đồng xúc tác và chất cho điện tử ngoại và/hoặc chất hạn chế hoạt tính. Lượng bổ sung của chất cho điện tử ngoại và/hoặc chất hạn chế hoạt tính có thể được bổ sung một cách tùy ý.

Theo phương án của sáng chế, quy trình này bao gồm bước trộn chất cho điện tử ngoại (và tùy ý chất hạn chế hoạt tính) với chất tiền xúc tác. Chất cho điện tử ngoại có thể được tạo phức chất với chất đồng xúc tác và được trộn với hỗn hợp tiền xúc tác (trộn sơ bộ) trước khi cho hỗn hợp chất xúc tác tiếp xúc với olefin. Theo phương án khác, chất cho điện tử ngoại và/hoặc chất hạn chế hoạt tính có thể được bổ sung một cách độc lập vào thiết bị phản ứng polyme hóa. Theo phương án của sáng chế, chất cho điện tử ngoại là dixyclopentylđimetoxyasilan hoặc n-propyltrimetoxyasilan.

Theo phương án khác, hỗn hợp chất xúc tác bao gồm đi xyclopentyl đimetoxyasilan hoặc n-propyltrimetoxyasilan và chất hạn chế hoạt tính như isopropyl myristat.

Theo phương án của sáng chế, homopolyme polypropylen được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Các nguyên liệu trong thiết bị phản ứng thứ nhất này được chuyển tiếp vào thiết bị phản ứng thứ hai mà etylen đã được dẫn vào trong đó. Kết quả là tạo ra copolyme propylen-etylen trong thiết bị phản ứng thứ hai.

Theo phương án của sáng chế, homopolyme propylen được tạo ra nhờ việc đưa vào propylen và bất kỳ trong số các hỗn hợp tiền xúc tác theo sáng chế, các chất đồng

xúc tác, các chất cho điện tử ngoại và các chất hạn chế hoạt tính trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Homopolyme propylen được đưa vào thiết bị phản ứng thứ hai cùng với etylen và tùy ý là chất cho điện tử ngoại và/hoặc chất hạn chế hoạt tính. Chất cho điện tử ngoại và chất hạn chế hoạt tính có thể là giống hoặc khác so với các thành phần tương ứng đã được sử dụng trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Việc này tạo ra copolyme propylen- etylen trong thiết bị phản ứng thứ hai.

Theo phương án của sáng chế, olefin là polypopylen. Quy trình này bao gồm bước tạo ra homopolyme propylen có tốc độ dòng nóng chảy (MFR) lớn hơn 10g/10 phút, hoặc lớn hơn 50g/10 phút, hoặc lớn hơn 100g/10 phút, hoặc lớn hơn 200g/10 phút, hoặc lớn hơn 300g/10 phút, hoặc lớn hơn 400g/10 phút, hoặc lớn hơn 500g/10 phút, hoặc lớn hơn 600g/10 phút, hoặc lớn hơn 700g/10 phút, hoặc lớn hơn 800g/10 phút, hoặc lớn hơn 900g/10 phút, hoặc lớn hơn 1000g/10 phút, đến 3000g/10 phút, hoặc 2000g/10 phút, hoặc 1500g/10 phút.

Khả năng dieste thơm có gốc 1,2-phenylen được thế ở hai vị trí 3,6 tạo ra polyme trên cơ sở propylen có tốc độ dòng nóng chảy rất cao là bất ngờ. Các tác giả sáng chế đã rất ngạc nhiên khi phát hiện ra rằng việc thế ở cả vị trí 3 lẫn vị trí 6 của nhóm phenylen có cấu trúc (I) có các nhóm hydrocacbyl nhỏ và/hoặc mạch thẳng bất ngờ làm cho chất điện tử nội có độ nhạy hydro tăng nhanh ở mức hydro cao. Ngoài ra, khi ít nhất một trong số vị trí 4 và/hoặc vị trí 5 được thế, đặc biệt là bằng nhóm hydrocacbyl lớn, hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc được cải thiện một cách đáng kể. Polyme trên cơ sở propylen đạt tiêu chuẩn rất cao trong thiết bị phản ứng (và cụ thể homopolyme propylen) mà việc sử dụng hỗn hợp chất xúc tác này có thể được tạo ra bằng cách sử dụng các chất xúc tác được tạo ra từ chất cho điện tử nội chứa dieste thơm có gốc 1,2-phenylen được thế ở hai vị trí 3,6 có cấu trúc (I). Ví dụ, homopolyme propylen có MFR 1000g/10 phút hoặc lớn hơn có thể thu được một cách dễ dàng.

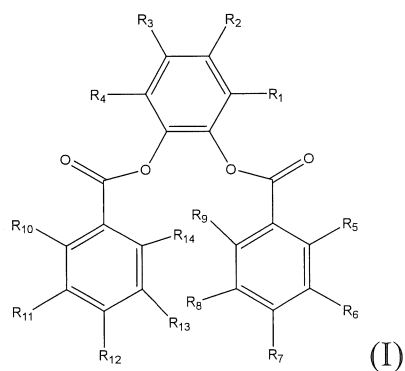
Theo phương án của sáng chế, olefin là propylen. Quy trình bao gồm bước tạo ra homopolyme propylen có hàm lượng chất tan trong xylen nằm trong khoảng từ 0,5% đến khoảng 10%, hoặc từ 1% đến khoảng 8%, hoặc từ 1% đến khoảng 4%.

Hỗn hợp polyme

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp. Theo phương án của sáng chế, sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyme bao gồm polyme trên cơ sở propylen chứa dieste thơm có gốc

1,2-phenylen được thế ở hai vị trí 3,6 có cấu trúc (I). Polyme trên cơ sở propylen này có tốc độ dòng nóng chảy lớn hơn 10g/10 phút, hoặc lớn hơn 50g/10 phút, hoặc lớn hơn 100g/10 phút, hoặc lớn hơn 200g/10 phút, hoặc lớn hơn 300g/10 phút, lớn hơn 400g/10 phút, hoặc lớn hơn 500g/10 phút, hoặc lớn hơn 600g/10 phút, hoặc lớn hơn 700g/10 phút, hoặc lớn hơn 800g/10 phút, hoặc lớn hơn 900g/10 phút, hoặc lớn hơn 100g/10 phút, đến 3000g/10 phút, hoặc 2000g/10 phút, hoặc 1500g/10 phút. Theo phương án tiếp theo, polyme trên cơ sở propylen này cũng có hàm lượng chất tan trong xylen nằm trong khoảng từ 1% trọng lượng đến 4% trọng lượng. Phần trăm trọng lượng được tính trên cơ sở tổng trọng lượng của polyme trên cơ sở propylen.

Đieste thơm có gốc 1,2 –phenylen được thế ở hai vị trí 3,6 có thể là hợp chất bất kỳ có cấu trúc (I) như đã được bộc lộ trong bản mô tả này.



R_1 - R_{14} là giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi gốc trong số các gốc R_1 và R_4 được chọn từ nhóm hydrocacbyl có 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Mỗi gốc trong số các gốc R_2 và R_3 được chọn từ hydro và nhóm hydrocacbyl có 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Mỗi gốc trong số các gốc R_5 - R_{14} được chọn từ hdro, halogen, nhóm hydrocacbyl có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và nhóm hydrocacbyloxy có 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

Theo phương án của sáng chế, R_1 - R_{14} là giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi gốc trong số các gốc R_1 và R_4 được chọn từ nhóm C_1 - C_8 alkyl, nhóm C_2 - C_8 alkenyl, và hỗn hợp của chúng. Mỗi gốc trong số các gốc R_2 - R_3 và R_5 - R_{14} được chọn từ hydro, halogen và nhóm hydrocacbyl C_1 - C_{20} hoặc nhóm hydrocacbyloxy C_1 - C_{20} .

Theo phương án của sáng chế, ít nhất một trong số R_1 và R_4 của dieste thơm có gốc 1,2-phenylen được thế ở hai vị trí 3,6 (I) là nhóm metyl.

Theo phương án của sáng chế, mỗi gốc trong số các gốc R_1 và R_4 của dieste thơm có gốc 1,2-phenylen được thế ở hai vị trí 3,6 (I) là nhóm metyl.

Theo phương án của sáng chế, mỗi gốc trong số các gốc R_1 và R_4 là nhóm methyl, R_3 là hydro, và R_2 được chọn từ nhóm isopropyl, nhóm xyclopentyl, nhóm xyclohexyl, nhóm aryl, nhóm alkylaryl, nhóm tert-butyl, và nhóm 2,3,3-trimetylbutan-2-yl.

Theo phương án của sáng chế, R_2 và R_3 được liên kết để tạo ra cấu trúc vòng,

Theo phương án của sáng chế, R_5 - R_{14} là hydro.

Theo phương án của sáng chế, R_5 , R_6 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{13} và R_{14} là hydro, và R_7 và R_{12} được chọn từ flo, clo, nhóm methyl, và nhóm etyl.

Polyme trên cơ sở propylen là copolyme propylen hoặc homopolyme propylen. Theo phương án của sáng chế, polyme trên cơ sở propylen là homopolyme propylen.

Theo phương án của sáng chế, polyme trên cơ sở propylen focman có hàm lượng comonome tính theo phần trăm trọng lượng so với propylen nằm trong khoảng từ 0,001% đến khoảng 20%, hoặc từ 0,01% đến khoảng 15%, hoặc từ 0,1% đến khoảng 10%.

Theo phương án của sáng chế, polyme trên cơ sở propylen là homopolyme propylen và chứa 3,6- đimetyl-1,2-phenylen đibenzoat, homopolyme propylen có MFR trong khoảng nêu trên là lớn hơn 10g/10 phút đến 3000g/10 phút, và hàm lượng XS nằm trong khoảng từ 1% trọng lượng đến 4% trọng lượng.

Theo phương án của sáng chế, polyme trên cơ sở propylen là homopolyme propylen và chứa 3-metyl-6-isopropyl-1,2-phenylen đibenzoat, homopolyme propylen có MFR trong khoảng nêu trên là lớn hơn 10g/10 phút đến 3000g/10 phút, và hàm lượng XS nằm trong khoảng từ 1% trọng lượng đến 4% trọng lượng.

Theo phương án của sáng chế, polyme trên cơ sở propylen là homopolyme propylen và chứa 3,6- đimetyl-4-isopropyl-1,2-phenylen đibenzoat, homopolyme propylen có MFR trong khoảng nêu trên là lớn hơn 10g/10 phút đến 3000g/10 phút, và hàm lượng XS nằm trong khoảng từ 1% trọng lượng đến 4% trọng lượng.

Có lợi nếu (các) hỗn hợp chất tiền xúc tác, hỗn hợp chất xúc tác, và polyme trên cơ sở propylen theo sáng chế có đặc tính là không chứa phtalat, hoặc theo cách khác không có hoặc không chứa phtalat và/hoặc dẫn xuất của nó.

Hỗn hợp polyme có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án đã được bộc lộ trong bản mô tả này.

Các định nghĩa

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

Khoảng số bất kỳ được trích dẫn trong bản mô tả này, bao gồm tất cả các giá trị từ giá trị khoảng dưới tới giá trị khoảng trên, với giá trị tăng một đơn vị, với điều kiện không có sự cách biệt ít nhất 2 đơn vị giữa giá trị khoảng dưới bất kỳ và giá trị khoảng trên bất kỳ. Ví dụ, nếu nói rằng lượng hỗn hợp, hoặc giá trị thành phần hoặc vật lý, ví dụ như lượng thành phần hỗn hợp, nhiệt độ hóa mềm, chỉ số nóng chảy, v.v. là nằm trong khoảng từ 1 đến 100, dự định rằng tất cả các giá trị riêng biệt như 1,2,3, v.v. và tất cả các khoảng con, như, 1 đến 20, 55 đến 70, 197 đến 100, v.v. được liệt kê một cách rõ ràng như 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, nếu thích hợp. Đây chỉ là các ví dụ về các giá trị cụ thể được dự định, và tất cả các kết hợp có thể của các giá trị số giữa giá trị thấp nhất và giá trị cao nhất được liệt kê, được xem là được quy định một cách rõ ràng trong đơn này. Nói cách khác, khoảng số bất kỳ được trích dẫn trong bản mô tả này bao gồm giá trị bất kỳ hoặc giá trị con trong khoảng này. Các khoảng số được trích dẫn, như được bàn luận trong bản mô tả này, là chỉ số nóng chảy tham chiếu, tốc độ dòng nóng chảy và các đặc tính khác.

Thuật ngữ “alkyl”, như được sử dụng trong bản mô tả này, dùng để chỉ gốc hydrocacbon không phải mạch vòng, mạch nhánh hoặc mạch không phân nhánh, bão

hòa hoặc không bão hòa. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về gốc alkyl thích hợp bao gồm, ví dụ, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, 2-propenyl (hoặc alyl), vinyl, n-butyl, t-butyl, i-butyl (hoặc 2-metylpropyl), v.v.. Alkyl có từ 1 và 20 nguyên tử cacbon.

Thuật ngữ “aryl” như được sử dụng trong bản mô tả này, dùng để chỉ phần tử thế thơm có thể là một vòng thơm hoặc nhiều vòng thơm được ngưng tụ với nhau, được liên kết cộng hóa trị, hoặc được liên kết với nhóm chung như gốc metylen hoặc etylen. Vòng thơm có thể bao gồm phenyl, naphtyl, anthracenyl, và biphenyl, không kể các vòng thơm khác. Aryl có 1 và 20 nguyên tử cacbon.

Các thuật ngữ “hỗn hợp” hoặc “hỗn hợp polyme”, như được sử dụng trong bản mô tả này, là hỗn hợp của hai hoặc nhiều polyme. Hỗn hợp như vậy có thể hoặc không thể trộn lẫn (không bị tách pha ở mức độ phân tử). Hỗn hợp như vậy có thể hoặc không thể bị tách pha. Hỗn hợp như vậy có thể chứa hoặc không chứa một hoặc nhiều cấu hình miên, như 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 của các chất chứa hỗn hợp, cũng như các sản phẩm phản ứng và các sản phẩm phân hủy được tạo ra từ các chất trong hỗn hợp này.

Thuật ngữ “bao gồm” như được sử dụng trong bản mô tả này, không được dự định để loại trừ sự có mặt của hỗn hợp bổ sung bất kỳ, bước hoặc phương pháp không giống như đã được bộc lộ trong bản mô tả này. Để tránh mọi nghi ngờ, tất cả các hỗn hợp được nêu trong bản mô tả này sử dụng thuật ngữ “bao gồm” có thể bao gồm chất phụ gia bổ sung bất kỳ, hoặc hợp chất polyme hoặc trừ khi có quy định cụ thể. Trái lại, thuật ngữ “hầu như chứa” không loại trừ ra khỏi phạm vi của trích dẫn tiếp theo bất kỳ hỗn hợp, bước hoặc phương pháp bất kỳ, trừ hỗn hợp, bước hoặc phương pháp khác hầu như không thể thực hiện được. Thuật ngữ “bao gồm” không loại trừ hỗn hợp, bước hoặc phương pháp bất kỳ không mô tả hoặc nêu một cách cụ thể. Trừ khi có quy định cụ thể, thuật ngữ “hoặc” dùng để chỉ các thành phần được nêu một cách riêng biệt cũng như dưới dạng kết hợp bất kỳ.

Thuật ngữ, “polyme trên cơ sở etylen” như được sử dụng trong bản mô tả này, dùng để chỉ polyme bao gồm phần trăm trọng lượng chủ yếu là monome etylen được

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

Thuật ngữ “polyme liên phân tử”, như được sử dụng trong bản mô tả này, dùng để chỉ các polyme được điều chế bằng cách polyme hóa ít nhất hai loại monome khác nhau. Do vậy, thuật ngữ chung “polyme liên phân tử” bao gồm copolyme, thường được sử dụng để chỉ polyme được điều chế từ hai monome khác nhau, và các polyme được điều chế từ nhiều hơn hai hoặc monome khác nhau.

Thuật ngữ “polyme trên cơ sở olefin” là polyme chứa, ở dạng polyme hóa, phần trăm trọng lượng chủ yếu là olefin, ví dụ etylen hoặc propylen, tính theo tổng trọng lượng polyme. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về các polyme trên cơ sở olefin bao gồm các polyme trên cơ sở etylen và polyme trên cơ sở propylen.

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

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

Thuật ngữ “polyme trên cơ sở propylen”, như được sử dụng trong bản mô tả này, dùng để chỉ polyme bao gồm phần trăm trọng lượng chủ yếu là monome propylen được polyme hóa (tính theo tổng trọng lượng các monome để polyme hóa), và tùy ý có thể bao gồm ít nhất một comonome được polyme hóa.

Thuật ngữ “nhóm alkyl bậc hai” có cấu trúc $-\text{CHR}_1\text{R}_2$ trong đó mỗi gốc trong số các gốc R_1 và R_2 là nhóm hydrocacbyl được thế/không được thế.

Thuật ngữ “alkyl được thế” như được sử dụng trong bản mô tả này, dùng để chỉ alkyl như vừa nêu trên, trong đó một hoặc nhiều nguyên tử hydro liên kết với cacbon

bất kỳ của alkyl được thay thế bằng các nhóm như halogen, aryl, aryl được thế, xycloalkyl, xycloalkyl được thế, herteroxycloalkyl, herteroxycloalkyl được thế, halogen, alhylhalo, hydroxy, amino, phosphido, alkoxy, amino, thio, nitro, và hợp của chúng. Ví dụ, alkyl được thế thích hợp bao gồm benzyl, triflometyl và tương tự.

Thuật ngữ “nhóm alkyl bậc ba” có cấu trúc $-CR_1R_2R_3$ trong đó mỗi gốc trong số các gốc R_1, R_2, R_3 là nhóm hydrocacbyl được thế/không được thế.

Các phương pháp thử nghiệm

Điểm nhiệt độ nóng chảy cuối TMF là nhiệt độ để làm nóng chảy hoàn toàn phần lớn tinh thể trong mẫu và được xem như là phương pháp đo isoatic (đẳng cấu) và độ kết tinh polyme vốn có. Thử nghiệm này được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị quét vi sai- differential Scanning Calorimeter TA Q100. Mẫu được gia nhiệt từ 0°C đến 240°C với tốc độ 80°C/phút, được làm lạnh ở cùng một tốc độ xuống 0°C, sau đó được gia nhiệt tiếp ở cùng một tốc độ lên đến nhiệt độ 150°C, được giữ ở nhiệt độ 150°C trong thời gian 5 phút và được gia nhiệt từ 150°C đến 180°C ở tốc độ 1,24°C/phút. Xác định TMF từ chu trình cuối này bằng cách tính toán bắt đầu của đường cơ sở ở cuối đường cong gia nhiệt.

Quy trình thử nghiệm:

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

(2) Sục bộ đầu/ô dụng cụ một cách đều đặn bằng nitơ ở tốc độ chảy không đổi 50ml/phút.

(3) Chuẩn bị mẫu:

Ép 1,5g mẫu bột bằng cách sử dụng thiết bị ép khuôn Wabash Compresson Modlder 30-G302H-18-CX (30 tấn): (a) gia nhiệt hỗn hợp ở nhiệt độ 230°C trong thời gian 2 phút ở điều kiện tiếp xúc; (b) nén mẫu ở cùng nhiệt độ bằng áp suất 20 tấn trong thời gian 1 phút; (c) làm nguội mẫu xuống nhiệt độ 45°F và giữ trong thời gian 2 phút bằng áp suất 20 tấn; (d) cắt tấm thành 4 mảnh có kích cỡ giống nhau, xếp các tấm này lại với nhau, và lặp lại các bước (a)-(c) để làm đồng nhất mẫu.

(4) Cân một mẫu mẫu (tốt hơn nếu có trọng lượng từ 5-8mg) từ tấm mẫu và gắn nó trong chảo mẫu nhôm tiêu chuẩn. Đưa chảo đã được gắn chứa mẫu ở phía mẫu của bộ đầu/ô dụng cụ và đặt chảo không được gắn gì vào phía tham chiếu. Nếu sử

dụng bộ lấy mẫu tự động, cân ra một số phiên bản mẫu khác nhau và vận hành máy theo trình tự.

(5) Đo lường:

(i) Lưu giữ dữ liệu: tắt

(ii) Tốc độ giảm $80,00^{\circ}\text{C/phút}$ xuống $240,00^{\circ}\text{C}$

(iii) Đẳng nhiệt trong thời gian 1,00 phút

(iv) Tốc độ giảm $80,00^{\circ}\text{C/phút}$ xuống $0,00^{\circ}\text{C}$

(v) Đẳng nhiệt trong thời gian 1,00 phút

(vi) Tốc độ giảm $80,00^{\circ}\text{C/phút}$ xuống $150,00^{\circ}\text{C}$

(vii) Đẳng nhiệt trong thời gian 5,00 phút

(viii) Lưu giữ dữ liệu: Bật

(ix) Tốc độ giảm $1,25^{\circ}\text{C/phút}$ xuống $180,00^{\circ}\text{C}$

(x) Kết thúc quy trình

(6) Tính toán: Xác định TMF bằng cách chặn hai đường. Kẻ một đường từ đường cơ sở nhiệt độ cao. Kẻ một đường nữa qua độ võng của đường cong gần với đầu cuối của đường cong ở phía nhiệt độ cao.

Tốc độ dòng nóng chảy (MFR) được đo theo phương pháp thử nghiệm ASTM D 1238-01 ở nhiệt độ 230°C với 2,6kg trọng lượng của polyme trên cơ sở propylen.

Chỉ số đa phân tán (PDI) đo được bằng lưu biến kế AR-G2 là quang phổ kế động lực học kiểm soát ứng suất do TAInstruments sản xuất bằng cách sử dụng phương pháp theo Zeichener GR, Patel PD (1981) “A comprehensive Study of Polypropylene Melt Rheology” Proc. Of the 2nd Word Congress of Chemical Eng., Montreal, Canada. Buồng sấy ETC được sử dụng để kiểm soát nhiệt độ $180^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Nitơ được sử dụng để sục vào bên trong của buồng sấy để giữ mẫu không bị thoái biến bởi oxy và độ ẩm. Một cặp bộ giữ mẫu dạng nón và dạng đĩa có đường kính 25mm được sử dụng. Các mẫu được đúc ép thành tấm có kích thước 50mm x 100mm x 2mm. Sau đó, các mẫu này được cắt thành hình vuông có cạnh 19 mm vuông và được đặt lên chính giữa của đĩa dưới cùng. Nón trên có dạng (1) góc hình nón: 5:42:20 (deg:min:I);

(2) đường kính: 25 mm; (3) khe hở cắt: 149 micron. Đĩa dưới cùng có dạng hình trụ có kích thước 25mm.

Quy trình thử nghiệm:

(1) Bộ giữ mẫu dạng nón và đĩa được gia nhiệt trong buồng sấy ETC ở nhiệt độ 180°C trong thời gian 2 giờ. Sau đó khe hở để ở mức zero trong môi trường khí nitơ.

(2) Nón được nâng lên 2,5 mm và mẫu được nạp lên trên đĩa dưới cùng

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

(4) Nón trên được hạ ngay lập tức để dừng một chút trên mẫu bằng cách quan sát lực pháp tuyến.

(5) Sau hai phút, mẫu được ép xuống qua khe hở 165 micron bằng cách hạ thấp nón trên.

(6) Lực pháp tuyến được quan sát. Khi lực pháp tuyến bị giảm $<0,05N$, thì phần mẫu thừa được loại bỏ ra khỏi gờ của bộ giữ mẫu dạng nón và đĩa bằng dao trộn.

(7) Nón trên được hạ trở lại đến khe hở cắt là 149 micron.

(8) Thử nghiệm quét tầng số được thực hiện trong các điều kiện sau:

Thử nghiệm chậm ở nhiệt độ 180°C trong 5 phút.

Tần số: 628, 3 r/s đến 0,1 r/s.

Tốc độ tiếp nhận dữ liệu: 5 điểm/số thập phân.

Độ biến dạng: 10%

(9) Khi thử nghiệm được hoàn thành, môđun hội tụ (Gc) được phát hiện bằng chương trình phân tích dữ liệu lợi thế lưu biến do TA Instruments cung cấp.

(10) $PDI = 100,000 \div Gc$ (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 5539309, toàn bộ nội dung của nó được đưa vào đây bằng cách viện dẫn.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ dưới đây được dùng để minh họa và không nhằm mục đích làm giới

hạn phạm vi của sáng chế.

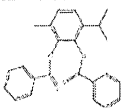
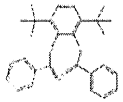
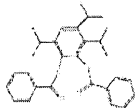
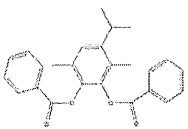
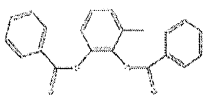
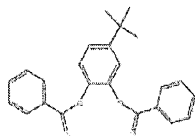
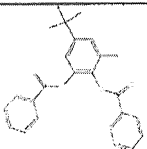
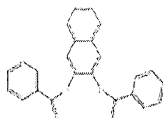
1. Điều chế chất tiền xúc tác

3,00 g MagTi-1 và 2,52 mmol chất cho điện tử nội được nạp vào bình được trang bị máy khuấy cơ học và bộ lọc bên dưới. 60 ml hỗn hợp dung môi chứa TiCl_4 và clobenzen (1/1 thể tích) được đưa vào bình này (tức là, bước tiếp xúc thứ nhất). Hỗn hợp này được gia nhiệt đến 115°C và duy trì ở nhiệt độ này trong khoảng thời gian 60 phút cùng với khuấy ở tốc độ 250 vòng/phút trước khi lọc chất lỏng. 60ml hỗn hợp dung môi lại được bổ sung và phản ứng được tiếp tục ở nhiệt độ mong muốn này trong thời gian 30 phút cùng với khuấy, tiếp đó là lọc. Quy trình này được 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 N_2 hoặc trong chân không.

Hỗn hợp tiền xúc tác C-9B cũng được điều chế bằng phương pháp này chỉ khác ở chỗ 2,52 mmol IED 9 được sử dụng ở bước tiếp xúc thứ hai. “Bước tiếp xúc” là quá trình halogen hóa của tiền chất tạo hỗn hợp tiền xúc tác với sự có mặt của chất cho điện tử nội, sản phẩm phản ứng của bước tiếp xúc là hỗn hợp tiền xúc tác (hoặc hợp chất trung gian là chất tiền xúc tác) là sự kết hợp của gốc magie, gốc titan, được tạo phức với dieste thơm có gốc 1,2-phenylen được thế ở hai vị trí 3,6 (chất cho điện tử nội).

MagTi-1 là hỗn hợp tiền chất mảnh gắn với kháng nguyên của/Ti với hỗn hợp của $\text{Mg}_3\text{Ti}(\text{Oet})_8\text{Cl}_2$ (được điều chế theo ví dụ 1 trong patent Hoa Kỳ số 6,825,146). Hàm lượng titan đối với mỗi hỗn hợp chất xúc tác thu được được liệt kê trong bảng 1. Các pic của các chất cho điện tử nội được phân theo thời gian lưu từ phân tích GC.

Bảng 1: Chất tiền xúc tác

Ref #	IED	Tên	Ti (%)	OEt (%)	IED (%)
C-1		3-metyl-6-isopropyl-1,2-phenylen dibenzoat	3,39	0,35	16,64
C-2		3,6-dimetyl-1,2-phenylen dibenzoat	2,73	0,35	8,65
C-3		3,6-di-tert-butyl-1,2-phenylen dibenzoat	3,11	0,37	9,07
C-4		3,4,6-triisopropyl-1,2-phenylen dibenzoat	4,69	0,36	7,40
C-9A		3,6-dimetyl-4-isopropyl-1,2-phenylen dibenzoat	NM	NM	NM
C-9B		3,6-dimetyl-4-isopropyl-1,2-phenylen dibenzoat	NM	NM	NM
C-5*		3-metyl-1,2-phenylen dibenzoat	3,42	0,37	3,03
C-6*		3-tert-butyl-1,2-phenylen dibenzoat	3,64	0,35	14,06
C-7*		3-metyl-5-tert-butyl-1,2-phenylen dibenzoat	3,88	0,36	15,99
C-8*		2,3-naphtalen dibenzoat	3,49	0,19	NM

*= so sánh

NM=không đo được

% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng chất tiền xúc tác

2. Polyme hóa

Quá trình polyme hóa được thực hiện trong propylen lỏng trong nồi hấp dung tích 1 gallon. Sau khi điều hòa, thiết bị phản ứng được nạp 1375 g propylen và lượng

đích hydro và được đưa đến nhiệt độ 62°C. 0,25 mmol chất cho ngoại được bổ sung vào 7,2 ml dung dịch tritetyl nhôm 0,27 M trong isooctan, sau đó là bổ sung huyền phù đặc chứa hỗn hợp tiền xúc tác với lượng 5,0% trọng lượng trong dầu khoáng (trọng lượng chất rắn thực tế được cho biết trong các bảng dữ liệu dưới đây). Hỗn hợp này được trộn sơ bộ ở nhiệt độ môi trường trong thời gian 20 phút trước khi được phun vào thiết bị phản ứng để khơi mào quá trình polyme hóa. Các thành phần chất xúc tác đã được trộn sơ bộ được phun vào thiết bị phản ứng cùng với isooctan bằng cách sử dụng máy bơm phun chất xúc tác cao áp. Sau khi tỏa nhiệt, nhiệt độ được duy trì ở 67°C. Tổng thời gian polyme hóa là 1 giờ.

Thử nghiệm polyme

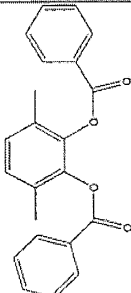
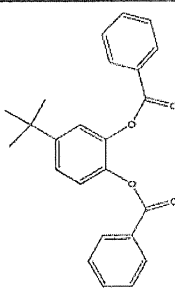
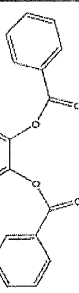
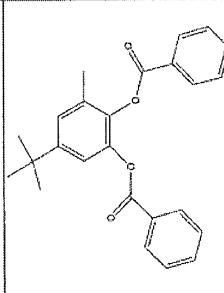
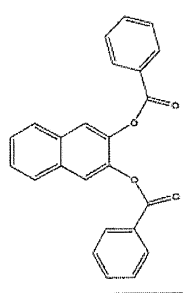
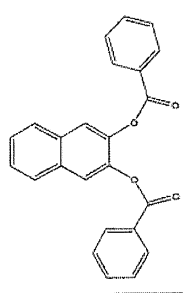
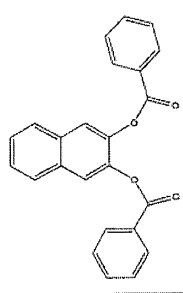
Các mẫu polyme được thử nghiệm đối với tốc độ dòng nóng chảy (MFR), các chất tan trong xylen (XS) (sử dụng phương pháp ^1H NMR), chỉ số đa phân tán (PDI), và điểm nóng chảy cuối (TMF).

Các điều kiện quy trình và các đặc tính polyme được thể hiện trong Bảng 2 dưới đây.

Bảng 2A dưới đây cho thấy dữ liệu so sánh từ đơn yêu cầu cấp patent số 12/650834 nộp ngày 31/12/2009. Độ nhạy hydro đối với hỗn hợp chất xúc tác chứa đibenzoat 1,2-phenylen được thể ở hai vị trí 3,6 (3,6-đimetyl-1,2-phenylen đibenzoat) không thể hiện độ nhạy hydro bất thường so với các hợp chất đibenzoat 1,2-phenylen được thể ở hai vị trí 3,5 và 4,5 trong bảng 2A. Ví dụ, khi DCPDMS được sử dụng làm EED, thì MFR là 1,8g/10 phút đối với đibenzoat 1,2-phenylen được thể ở hai vị trí 3,6 ($\text{H}_2/\text{propylen}=0,00273$) so với MFR bằng 6,1 g/10 phút đối với đibenzoat 1,2-phenylen được thể hai lần ở vị trí 4,5 ($\text{H}_2/\text{propylen}=0,00820$) khi cho rằng MFR tăng một cách tuyến tính với tỷ lệ $\text{H}_2/\text{propylen}$.

Bảng 2A thể hiện dữ liệu của đơn yêu cầu cấp patent số 12/550,834 này.

Bảng 2A

IED	Tiền chất	EED	Chất tiền xúc tác (mg)	TEAI (mmol)	Al/SCA	H ₂ (mmol)	H ₂ /C ₃ (mol/mol) x1000	Hoạt tính kg/g-giờ	Tốc độ dòng nóng chảy g/10 phút	XS (%)	PDI	T _{mf} (°C)
	MagTi-I	NPTMS	16,7	2	8	1000	1,82	17,1	1,6	1,6	4,42	171,78
		DCPDMS	16,7	2	8	1500	2,73	19,3	1,8	3,0	5,07	171,99
	MagTi-I	NPTMS	8,4	2	8	3000	5,47	40,0	2,1	1,6	5,36	170,85
		DCPDMS	8,4	2	8	4500	9,20	43,3	1,3	2,4	5,95	172,11
	SHAC™ 310	NPTMS	16,7	2	8	300	5,47	27,8	1,7	3,2	6,09	171,20
		DCPDMS	16,7	2	8	4500	8,20	28,9	3,8	5,2	7,17	171,26
	MagTi-I	DCPDMS	8,4	2	8	2500	4,55	51,2	1,2	2,2	5,56	172,19
		DCPDMS	8,4	2	8	5000	9,10	59,4	3,3	2,4	5,62	171,95
	SHAC™ 310	DCPDMS	11,6	2	8	1250	2,28	25,3	1,1	4,5	6,31	171,86
		NPTMS	11,6	2	8	800	1,46	22,3	0,7	2,8		
	MagTi-I	NPTMS	16,7	2	8	3000	5,47	25,5	6,8	4,1	4,98	169,65
		DCPDMS	16,7	2	8	4500	8,20	20,3	3,9	4,0	6,01	171,26
	SHAC™ 310	NPTMS	16,7	2	8	3000	5,47	16,3	6,1	5,2	6,26	169,96
		DCPDMS	16,7	2	8	4500	8,20	32,0	6,1	7,6	7,45	170,47

Tham khảo Bảng 2B (các đặc tính của các chất xúc tác chứa đibenzoat 1,2-phenylen được thể ở hai vị trí 3,6), các tác giả sáng chế bất ngờ đã phát hiện ra rằng độ nhạy hydro tăng một cách đáng kể đối với hỗn hợp chất xúc tác chứa đibenzoat phenylen được thể ở hai vị trí 3,6 khi tỷ lệ mol H_2/C_3 lớn hơn 0,005, bao gồm tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,005 đến nhỏ hơn 0,5, hoặc nhỏ hơn 0,1. Đối với chất xúc tác có hỗn hợp tiền xúc tác C-2 (3,6-đimetyl- 1,2-phenylen đibenzoat), với thấp tỷ lệ mol H_2/C_3 (như được thể hiện trong bảng 2A trên đây), độ nhạy hydro là tương tự với các hợp chất đibenzoat 1,2-phenylen được thể khác. Ngạc nhiên là, ở tỷ lệ mol H_2/C_3 cao (H_2/C_3 nằm trong khoảng từ 0,005 đến nhỏ hơn 0,5, hoặc nhỏ hơn 0,1), mức tăng về MFR của đibenzoat 1,2-phenylen được thể ở hai vị trí 3,6 tăng theo hàm số mũ, so với các đibenzoat 1,2-phenylen khác mà có gốc phenylen không được thể ở hai vị trí 3,6. Mức tăng đáng kể này về MFR đối với đibenzoat 1,2-phenylen được thể ở hai vị trí 3,6 khi H_2/C_3 là lớn hơn 0,005 là bất ngờ và không thể dự đoán được.

Dữ liệu trong bảng 2B cũng cho thấy độ nhạy hydro cao đối với chất cho điện tử nội là đibenzoat 1,2 phenylen được thể ở hai vị trí 3,6 khác 9 C-1, C-3, C-4 và C-9). Khi được kết hợp với chất cho ngoại có độ nhạy hydro cao như (EED được thể hiện trong bảng 2B), hỗn hợp chất xúc tác chất cho điện tử nội đibenzoat phenylen được thể ở hai vị trí 3,6 có khả năng tạo ra polyme trên cơ sở propylen trong thiết bị phản ứng (cụ thể, homopolyme propylen) với MFR lớn hơn 100, hoặc lớn hơn 500, hoặc lớn hơn 1000 g/10 phút hoặc hơn (Bảng 2B).

Bảng 2B: Tính năng của chất xúc tác và đặc tính polyme

Chất ngoại	cho	H ₂ (scc)	H ₂ /C ₃ (mol/mol) x 1000	Số	Chất xúc tác chính số	Chất xúc tác chính (mg)	Hoạt tính (kg/g-h)	MFR (g/10 phút)	XS (%)	PDI	T _{MF} (°C)
N	3000	5,47	R-1-1	C-1	16,0	23,6	18,0	2,37	4,69	169,82	
			R-3-1	C-3	14,9	25,4	41,3	8,16			
			R-4-1	C-4	15,4	28,1	31,3	6,21	4,69	168,73	
			R-5-1*	C-5*	14,8	24,0	5,2	2,47	5,05	170,48	
			R-6-1*	C-6*	7,9	42,8	2,1	1,63	5,36	170,85	
			R-7-1*	C-7*	4,5	33,9	4,7	1,12	4,73	171,17	
			R-8-1*	C-8*	16,7	25,5	6,8	4,06	4,98	169,65	
D	4500	8,20	R-1-2	C-1	16,0	26,8	8,1	4,47	5,75	170,74	
			R-3-2	C-3	7,5	26,2	46,0	7,25			
			R-4-2	C-4	15,4	43,1	13,5	8,02	5,82	170,12	
			R-9A-2	C-9A	4,3	46,0	15,5	2,26			
			R-9B-2	C-9B	4,3	74,2	19,7	2,24			
			R-5-2*	C-5*	14,8	32,8	5,3	4,36	5,73	170,62	
			R-6-2*	C-6*	7,9	46,3	1,3	2,37	5,95	172,11	
			R-7-2*	C-7*	4,5	39,3	3,8	1,58	5,40	172,23	
D/IPM 40/60	4500	8,20	R-8-2*	C-8*	8,4	40,4	3,9	3,97	6,01	171,26	
			R-1-3	C-1	8,0	25,2	19,8	1,51	5,28	170,44	
			R-2-3	C-2	8,0	17,5	29,4	2,10	5,06	170,73	
			R-5-3*	C-5*	7,4	36,2	7,3	4,10	5,80	170,84	
			R-6-3*	C-6*	7,9	52,2	2,2	1,80	6,35	171,66	
			R-7-3*	C-7*	7,8	33,8	3,8	1,02	5,41	171,42	
D/IPM 40/60	20000	36,44	R-8-3*	C-8*	8,4	39,3	10,7	6,54	6,04	170,33	
			R-1-4	C-1	8,0	29,7	332,2	1,77		169,09	
			R-2-4	C-2	8,0	20,6	488,1	2,25		168,92	
			R-5-4*	C-5*	7,4	24,9	90,9	2,43		170,17	
			R-6-4*	C-6*	7,9	25,6	36,8	0,91	5,28	170,61	
			R-7-4*	C-7*	7,8	27,2	46,4	0,84	5,10	170,64	
N/IPM 10/90	3000	5,47	R-8-4*	C-8*	8,4	20,1	85,3	4,43	5,04	169,63	
			R-1-5	C-1	8,0	31,8	26,9	3,30	4,69	169,10	
			R-2-5	C-2	8,0	18,0	30,3	3,92	4,73	170,21	
			R-5-5*	C-5*	7,4	31,7	9,5	6,43	5,38	169,06	
			R-6-5*	C-6*	7,9	24,8	2,2	1,24	5,56	170,59	
			R-7-5*	C-7*	7,8	24,7	3,5	1,54	4,76	170,46	
N/IPM 10/90	20000	36,44	R-8-5*	C-8*	8,4	32,3	15,4	9,83	5,25	169,00	
			R-1-6	C-1	8,0	31,6	978,3	3,58		167,35	
			R-2-6	C-2	8,0	14,9	1358,9	2,86		167,79	
			R-5-6*	C-5*	7,4	21,7	317,2	4,55		168,29	
			R-6-6*	C-6*	7,9	35,9	199,6	2,98		169,03	
			R-7-6*	C-7*	7,8	12,2	141,2	1,24		170,25	
D/NPTES/IP M 12/28/60	4500	8,20	R-8-6*	C-8*	8,4	20,1	422,1	7,52			
			R-1-7	C-1	8,0	31,1	38,6	2,67	4,98	169,22	
			R-2-7	C-2	8,0	16,8	42,1	2,25	4,88	170,53	
			R-5-7*	C-5*	7,4	28,9	12,6	4,55	5,41	170,23	
			R-6-7*	C-6*	7,9	40,5	2,2	2,05	6,08	170,84	
D/NPTES/IP M 12/28/60	20000	36,44	R-7-7*	C-7*	7,8	33,3	4,9	1,31	5,39	171,66	
			R-1-8	C-1	8,0	22,5	702,3	1,44		168,18	
			R-2-8	C-2	8,0	14,2	638,8	2,07		168,72	
			R-5-8*	C-5*	7,4	19,9	154,9	3,26		169,12	
			R-6-8*	C-6*	7,9	20,6	57,9	1,12	5,50	170,77	
			R-7-8*	C-7*	7,8	28,2	78,5	1,06	4,67	170,38	

* = so sánh

D = di xyclopentyl dimetoxysilan

IPM = Isopropyl myristat

N = N-propyltrimetoxysilan

NPTES = N-propyltrietoxysilan

Các kết quả

Việc so sánh giữa 3-metyl-6-isopropyl-1,2-phenylen đibenzoat (C-1) và 3,6-đimetyl-1,2-phenylen đibenzoat (C-2), chỉ khác ở một nhóm metyl so với một nhóm isopropyl, đã cho thấy rằng nhóm lớn hơn ở vị trí 6 làm giảm độ nhạy hydro. Tuy nhiên, 3-metyl-6-isopropyl-1,2-phenylen đibenzoat (C-1) vẫn có độ nhạy hydro cao hơn so với C₅ đến C₈. Ngoài ra, độ đẳng cấu polyme (XS) cũng tương ứng với nhóm alkyl lớn hơn. Thậm chí XS lớn hơn thu được khi cả vị trí 3 lẫn vị trí 6 đều bị chiếm giữ bởi các nhóm isopropyl lớn hoặc tert-butyl (3,6-đi-tert-butyl-1,2-phenylen đibenzoat (C-3) và 3,4,6-triisopropyl-1,2-phenylen đibenzoat (C-4)).

Khi nhóm isopropyl được đưa vào vị trí 4 của nhóm phenylen (C-9), sự cải thiện bất ngờ và đáng kể về (i) hoạt tính xúc tác và (ii) độ chọn lọc đều đồng thời đạt được. C-9 cũng cho thấy ưu điểm về độ nhạy hydro cao do góc phenylen được thể ở hai vị trí 3,6.

Tóm tắt

Việc thể ở cả vị trí 3 lẫn vị trí 6 của nhóm phenylen trong hợp chất phenylen đibenzoat bất ngờ làm cho chất điện tử nội có độ nhạy hydro cực kỳ cao ở tỷ lệ mol H₂/C₃ nằm trong khoảng từ 0,005 đến 0,1 hoặc nằm trong khoảng từ 0,005 đến 0,2, hoặc đến 0,5 và lớn hơn. Polyme trên cơ sở propylen đạt tiêu chuẩn rất cao trong thiết bị phản ứng có thể được sản xuất bằng cách sử dụng các chất xúc tác được tạo ra từ chất cho điện tử nội như vậy. Đối với homopolyme propylen, MFR có thể một cách dễ dàng đạt 1000g/10 phút hoặc cao hơn.

Các phân tử thể nhỏ hơn còn làm tăng độ nhạy hydro trong khi đồng thời làm giảm XS.

Các phân tử thể nhỏ cũng cần thiết để duy trì độ đẳng cấu cao.

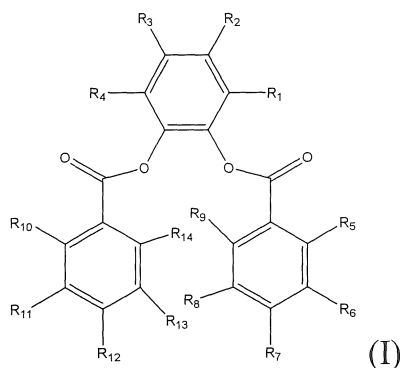
Việc thể ở vị trí 4 và tùy ý ở vị trí 5, nhất là bằng nhóm hydrocacbyl lớn, làm cải thiện hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc.

Dự tính cụ thể rằng sáng chế không chỉ giới hạn ở các phương án và minh họa được nêu trong bản mô tả này, mà còn bao gồm các dạng cải biến của các phương án này bao gồm từng phần của các phương án và kết hợp các dấu hiệu của các phương án khác nhau đều nằm trong phạm vi của yêu cầu bảo hộ sau đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất polyme trên cơ sở propylen bao gồm các bước:

cho tiếp xúc, dưới các điều kiện polyme hóa và dưới sự có mặt của khí hydro (H_2), propylen và tùy ý một hoặc nhiều comonome với hỗn hợp chất xúc tác bao gồm chất tiền xúc tác chứa dieste thơm có gốc 1,2-phenylen được thế ở vị trí 3,6 có cấu trúc (I)



trong đó R_1 - R_{14} giống nhau hoặc khác nhau, mỗi nhóm R_1 và R_4 được chọn từ nhóm bao gồm nhóm hydrocarbyl có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, mỗi gốc R_2 và R_3 được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm hydrocarbyl có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và mỗi gốc R_5 - R_{14} được chọn từ hydro, halogen, nhóm hydrocarbyl có 1 đến 20 nguyên tử cacbon và nhóm hydrocarbyloxy có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, chất đồng xúc tác, và chất cho điện tử ngoại;

duy trì tỷ lệ mol H_2 /propylen nằm trong khoảng từ 0,005 đến nhỏ hơn 0,1 trong suốt quá trình tiếp xúc; và

tạo ra polyme trên cơ sở propylen có tốc độ dòng nóng chảy lớn hơn 10g/10 phút,

trong đó quá trình polyme hóa là quá trình polyme hóa pha khí, huyền phù hoặc quá trình polyme hóa khối, hoạt động trong một hoặc nhiều hơn một lò phản ứng.

2. Quy trình theo điểm 1, quy trình này bao gồm bước duy trì tỷ lệ mol H_2 /propylen nằm trong khoảng từ 0,03 đến nhỏ hơn 0,1 trong suốt quá trình tiếp xúc; và

bước tạo ra polyme trên cơ sở propylen có tốc độ dòng nóng chảy lớn hơn 100g/10 phút.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó dieste thơm có gốc 1,2-phenylen được thế ở hai vị trí 3,6 là đibenzoat có gốc 1,2-phenylen được thế ở hai vị trí 3,6.
4. Quy trình theo điểm 3, trong đó mỗi gốc R_1 và R_4 được chọn từ nhóm bao gồm nhóm alkyl C_1 - C_8 , nhóm alkenyl C_2 - C_8 , và hỗn hợp của chúng.
5. Quy trình theo điểm 3, trong đó ít nhất một trong hai gốc R_1 và R_4 là nhóm metyl.
6. Quy trình theo điểm 3, trong đó mỗi gốc R_1 và R_4 là nhóm metyl.
7. Quy trình theo điểm 3, trong đó gốc R_1 là nhóm metyl và nhóm R_4 là nhóm isopropyl.
8. Quy trình theo điểm 3, trong đó mỗi gốc R_1 và R_4 là nhóm metyl, gốc R_3 là hydro, và gốc R_2 được chọn từ nhóm bao gồm nhóm isopropyl, nhóm xyclopentyl, nhóm xyclohexyl, nhóm aryl, nhóm alkylaryl, nhóm tert-butyl, và nhóm 2,3,3-trimetylbutan-2-yl.
9. Quy trình theo điểm 3, trong đó mỗi gốc R_1 và R_4 là nhóm metyl và gốc R_2 là nhóm isopropyl.
10. Quy trình theo điểm 1, bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở propylen có tốc độ dòng nóng chảy lớn hơn 200 g/10 phút.
11. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất xúc tác bao gồm tác nhân ức chế hoạt tính được chọn từ nhóm bao gồm este của axit carboxylic, diete, poly(alken glycol), poly(alken glycol)este, diol este, và hỗn hợp của chúng.
12. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất xúc tác bao gồm tác nhân kiểm soát tính chọn lọc thứ nhất là dimethoxysilan và một tác nhân kiểm soát tính chọn lọc thứ hai được chọn từ nhóm bao gồm diethoxysilan, triethoxysilan, tetraethoxysilan, trimethoxysilan, và dimethoxysilan chứa hai nhóm alkyl hoặc alkenyl mạch thẳng hoặc hydro.
13. Quy trình theo điểm 1, bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở propylen có tốc độ dòng nóng chảy lớn hơn 200 g/10 phút.
14. Quy trình theo điểm 1, bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở propylen có hàm lượng xylen hòa tan nằm trong khoảng từ 1% trọng lượng đến 4% trọng lượng.