



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0030628

(51)⁷ C08F 2/34; C08J 5/18; C08F 4/6592;
C08F 210/02; C08F 210/16

(13) B

(21) 1-2016-03343

(22) 10/02/2015

(86) PCT/US2015/015120 10/02/2015

(87) WO 2015/123165 20/08/2015

(30) 61/938,466 11/02/2014 US; 61/938,472 11/02/2014 US; 61/981,291 18/04/2014 US;
61/985,151 28/04/2014 US; 62/032,383 01/08/2014 US; 62/087,905 05/12/2014 US;
62/087,911 05/12/2014 US; 62/087,914 05/12/2014 US; 62/088,196 05/12/2014 US

(45) 25/01/2022 406

(43) 26/12/2016 345A

(73) UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (US)

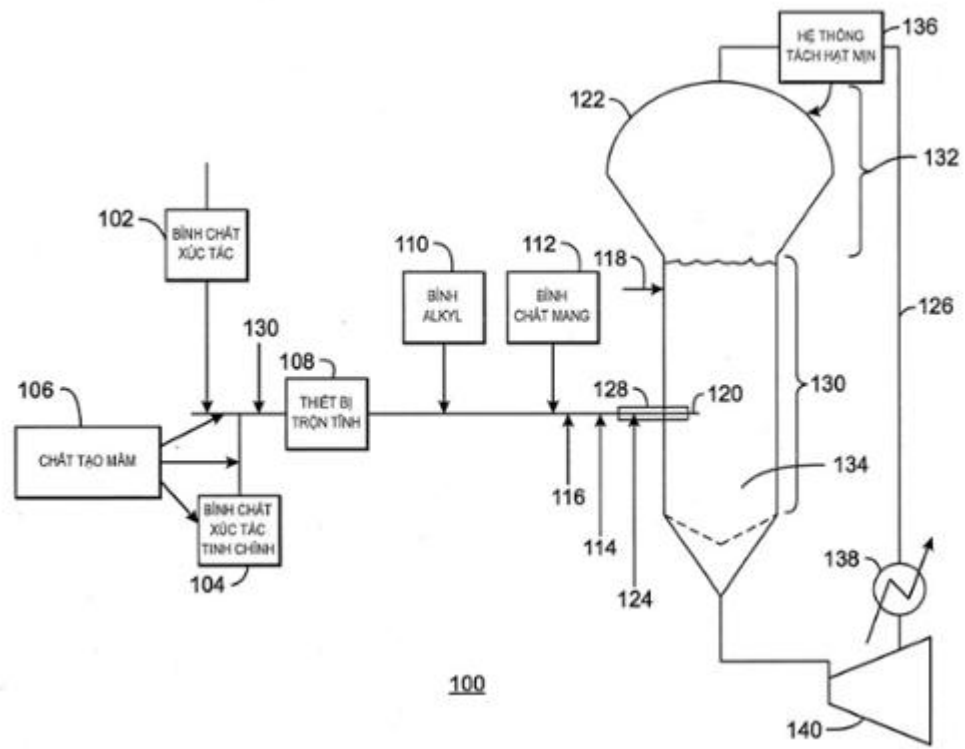
5555 San Felipe, Suite 1950, Houston, TX 77056, United States of America

(72) LUE, Ching-Tai (US); RIX, Francis, C. (US); BOLLER, Timothy, M. (US);
GIESBRECHT, Garth, R. (US); GOODE, Mark, G. (US); KAO, Sun-Chueh (US);
LI, Dongming (US); PEQUENO, R., Eric (US); ZILKER, JR., Daniel, P. (US).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) POLYME CHỨA ETYLEN VÀ ÍT NHẤT MỘT ALPHA OLEFIN CÓ TỪ 4 ĐẾN
20 NGUYÊN TỬ CACBON

(57) Sáng chế đề cập đến polyme, hệ thống và phương pháp điều chế và sử dụng polyme này. Polyme này chứa etylen và ít nhất một alpha olefin có từ 4 đến 20 nguyên tử cacbon. Polyme này được tạo ra bằng cách sử dụng hệ xúc tác tinh chỉnh gồm có chất xúc tác nền là bis(n-propylxyclopentadienyl) hafni (R₁)(R₂) và chất xúc tác tinh chỉnh là *meso*-O(SiMe₂Ind)₂Zr(R₁)(R₂), trong đó mỗi nhóm R₁ và R₂ độc lập là metyl, clo, flo, hoặc nhóm hydrocarbyl.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến polyme, hệ thống và phương pháp điều chế và sử dụng polyme này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các copolyme etylen alpha-olefin (polyetylen) thường được điều chế trong thiết bị phản ứng áp suất thấp, ví dụ, sử dụng quy trình polyme hoá pha dung dịch, huyền phù hoặc khí. Quy trình polyme hoá diễn ra với sự có mặt của các hệ xúc tác, ví dụ như hệ xúc tác sử dụng chất xúc tác Ziegler-Natta, chất xúc tác dựa trên crom, chất xúc tác metaloxen, hoặc các dạng kết hợp của các chất này.

Nhiều hỗn hợp xúc tác chứa các chất xúc tác một vị trí, ví dụ, metaloxen, đã được sử dụng để điều chế các copolyme polyetylen, tạo ra các copolyme tương đối đồng nhất ở tốc độ polyme hoá tốt. Trái ngược với các hỗn hợp xúc tác Ziegler-Natta thông thường, các hỗn hợp xúc tác một vị trí, như các chất xúc tác metaloxen, là các hợp chất xúc tác trong đó mỗi phân tử chất xúc tác chứa một hoặc chỉ vài vị trí polyme hoá. Các chất xúc tác một vị trí thường tạo ra các copolyme polyetylen có sự phân bố khối lượng phân tử hẹp. Mặc dù có các chất xúc tác một vị trí có thể tạo ra sự phân bố khối lượng phân tử rộng hơn, nhưng các chất xúc tác đó thường thu hẹp sự phân bố khối lượng phân tử khi tăng nhiệt độ phản ứng, ví dụ, để tăng tốc độ điều chế. Ngoài ra, chất xúc tác một vị trí thường gắn comonome vào giữa các phân tử của copolyme polyetylen ở mức độ tương đối đồng đều. Sự phân bố khối lượng phân tử (*MWD: Molecular Weight Distribution*) và khả năng gắn comonome có thể được sử dụng để xác định sự phân bố nhánh mạch ngắn (*SCBD: Short Chain Branch Distribution*).

Đối với copolyme etylen alpha-olefin, nhánh mạch ngắn (*SCB: Short Chain Branching*) trên mạch polyme thường được tạo ra thông qua cơ chế gắn comonome trong quá trình polyme hoá. Sự phân bố nhánh mạch ngắn (*SCBD*) là

sự phân bố của các nhánh mạch ngắn trong một phân tử hoặc giữa các phân tử khác nhau tạo nên polyme polyetylen. Khi số lượng SCB có thay đổi giữa các phân tử polyetylen, thì nhựa đó được gọi là có sự phân bố SCBD “rộng”. Khi số lượng SCB là như nhau giữa các phân tử polyetylen có độ dài mạch khác nhau, thì sự phân bố SCBD được gọi là “hẹp”.

Sự phân bố SCBD được biết là có ảnh hưởng đến các tính chất của copolyme, ví dụ, độ cứng, độ dẻo, hàm lượng tách được, độ bền chống rạn nứt do ứng suất trong môi trường, và tính chất hàn nhiệt, cùng với các tính chất khác. Sự phân bố SCBD của polyolefin có thể được xác định dễ dàng bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, ví dụ, phương pháp chưng cất phân đoạn rửa giải tăng nhiệt độ (*TREF: Temperature Raising Elution Fractionation*) hoặc phương pháp chưng cất phân đoạn phân tích tinh thể (*CRYSTAF: Crystallization Analysis Fractionation*).

Trong lĩnh vực kỹ thuật này thường đã biết rằng sự phân bố MWD và SCBD của polyolefin chủ yếu bị chi phối bởi loại chất xúc tác được sử dụng và thường không thay đổi với một hệ xúc tác cho trước. Các chất xúc tác Ziegler-Natta và các chất xúc tác dựa trên crom tạo ra các polyme có sự phân bố SCBD rộng, trong khi các chất xúc tác metallocen thường tạo ra các polyme có sự phân bố SCBD hẹp. Trong lĩnh vực này từ lâu đã nhận thấy rằng có các mô hình cân bằng giữa các thuộc tính khác nhau của sản phẩm; đáng chú ý nhất là giữa độ cứng, độ dẻo và mức độ dễ gia công (*S/T/P: Stiffness, Toughness and Processability*). Kể từ khi giới thiệu metallocen vào những năm 1990, một số mô hình cân bằng như vậy đã được nói lỏng đáng kể bằng cách thận trọng điều chỉnh cấu trúc phân tử và thành phần của sản phẩm.

Các polyme có sự phân bố thành phần trực giao rộng (*BOCD: Broad Orthogonal Composition Distribution*) trong đó comonome được ưu tiên gắn vào các chuỗi có khối lượng phân tử cao có thể làm cho các tính chất vật lý được cải thiện, ví dụ độ cứng, độ dẻo, mức độ dễ gia công và độ bền chống rạn nứt do ứng suất trong môi trường (*ESCR: Environmental Stress Crack Resistance*) cùng với các tính chất khác. Vì các sản phẩm muốn đưa ra thị trường thì phải có các tính

chất vật lý được cải thiện của các loại polyme có sự phân bố thành phần trực giao, cho nên cần có các kỹ thuật điều chỉnh được để tạo ra các copolyme polyetylen có sự phân bố thành phần trực giao rộng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một phương án được mô tả, sáng chế đề xuất polyme chứa etylen và ít nhất một alpha olefin có từ 4 đến 20 nguyên tử cacbon. Polyme này được tạo ra bằng cách sử dụng hệ xúc tác tinh chỉnh gồm có chất xúc tác nền là bis(n-propylxyclopentadienyl) hafni $(R_1)(R_2)$ và chất xúc tác tinh chỉnh là *meso*-O(SiMe₂Ind)₂Zr(R₁)(R₂), trong đó mỗi nhóm R₁ và R₂ độc lập là metyl, clo, flo, hoặc nhóm hydrocarbonyl.

Theo phương án khác, sáng chế đề xuất polyme chứa etylen và ít nhất một alpha olefin có từ 4 đến 20 nguyên tử cacbon. Polyme này được tạo ra bằng cách sử dụng chất xúc tác cùng nền trong một thiết bị phản ứng; và có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,915 đến 0,935, môđun trung bình lớn hơn 30.000 psi, độ bền va đập theo phương pháp búa rơi lớn hơn 350 g/mil, tỷ số chỉ số nóng chảy (*MIR: Melt Index Ratio*) lớn hơn 15, và không có điểm uốn âm trên đồ thị van Gurp Palmen (vGP) ở tần số góc nằm trong khoảng từ 0,1 rad/s đến 200 rad/s ở nhiệt độ 190°C.

Theo phương án khác, sáng chế đề xuất polyme chứa etylen và ít nhất một alpha olefin có từ 4 đến 20 nguyên tử cacbon. Polyme này có giá trị đỉnh trên đồ thị đạo hàm bậc nhất của đồ thị van Gurp Palmen (vGP) ở tần số góc nằm trong khoảng từ 0,1 rad/s đến 300 rad/s ở nhiệt độ 90°C. Polyme này còn có tỷ số chỉ số nóng chảy (*MIR*) lớn hơn 15, và độ bền va đập theo phương pháp búa rơi lớn hơn 350 g/mil.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ thể hiện hệ thống thiết bị phản ứng pha khí, có bổ sung ít nhất hai chất xúc tác, ít nhất một chất xúc tác trong số đó được bổ sung dưới dạng chất xúc tác tinh chỉnh.

Fig.2 là đồ thị so sánh độ cứng, độ dẻo và mức độ dễ gia công của một số polyme khác nhau.

Fig.3 là đồ thị van Gurp-Palmen (vGP) để so sánh các sản phẩm được tạo ra ở lần thứ nhất sản xuất thử nghiệm.

Fig.4 là đồ thị biểu diễn đạo hàm bậc nhất của các kết quả được thể hiện trên đồ thị vGP trên Fig.3.

Fig.5 là đồ thị biểu diễn đạo hàm bậc nhất của đồ thị vGP cho các loại nhựa được tạo ra ở lần thứ hai sản xuất thử nghiệm.

Fig.6A và Fig.6B là đồ thị biểu diễn các quy trình tính toán dùng để xác định kết quả CFC.

Fig.7 là đồ thị biểu diễn (M_w-1/M_w-2) theo ($T_w-1 - T_w-2$) của các polyme thử nghiệm so với các polyme cạnh tranh trên thị trường.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các tác giả sáng chế đã nhận thấy rằng khi chất nền được thấm nhiều chất xúc tác, thì có thể thu được các vật liệu polyme mới có sự cân bằng tốt hơn về độ cứng, độ dẻo và mức độ dễ gia công, ví dụ bằng cách điều chỉnh lượng và loại chất xúc tác có mặt trên chất nền. Như được mô tả trong các phương án thực hiện sáng chế, sự lựa chọn thích hợp các chất xúc tác và tỷ lệ có thể được dùng để điều chỉnh sự phân bố khối lượng phân tử (MWD), sự phân bố nhánh mạch ngắn (SCBD), và sự phân bố nhánh mạch dài (LCBD: *Long-Chain Branch Distribution*) của polyme, ví dụ, để tạo ra polyme có sự phân bố thành phần trực giao rộng (BOCD). Sự phân bố MWD, SCBD và LCBD sẽ được điều chỉnh bằng cách kết hợp các chất xúc tác có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w), khả năng gắn comonome, và tạo nhánh mạch dài (LCB: *Long Chain Branching*) phù hợp trong các điều kiện polyme hoá.

Việc sử dụng nhiều tiền chất xúc tác, là các chất xúc tác cùng nền trên một chất nền được trộn với chất hoạt hoá, như silic oxit metylaluminosilan (SMAO), có thể có lợi về giá thành vì tạo ra sản phẩm trong một thiết bị phản ứng thay vì nhiều thiết bị phản ứng. Ngoài ra, việc sử dụng một chất nền còn đảm bảo trộn kỹ

các polyme và làm cho quy trình thao tác dễ dàng hơn đối với trường hợp điều chế hỗn hợp polyme có Mw và tỷ trọng khác nhau độc lập từ nhiều chất xúc tác trong một thiết bị phản ứng. Như được sử dụng trong sáng chế, tiền chất xúc tác là hợp chất xúc tác trước khi cho tiếp xúc với chất hoạt hoá.

Ví dụ, đối với các ứng dụng màng polyetylen tỷ trọng thấp mạch thẳng (LLDPE: *Linear Low-Density Polyethylene*), điều mong muốn là có thể điều chế copolyme etylen hexen có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 90 kg/mol đến 110 kg/mol, hoặc bằng khoảng 100 kg/mol và tỷ trọng trung bình nằm trong khoảng từ 0,9 g/cm³ đến 0,925 g/cm³, hoặc bằng khoảng 0,918 g/cm³. Sự phân bố MWD tiêu biểu cho các loại polyme metaloxen mạch thẳng nằm trong khoảng từ 2,0 đến 3,5. Các nghiên cứu về hỗn hợp cho thấy là có mong muốn mở rộng sự phân bố này bằng cách sử dụng hai chất xúc tác, trong đó mỗi chất xúc tác tạo ra các giá trị khối lượng phân tử trung bình khác nhau. Tỷ số Mw giữa thành phần có khối lượng phân tử thấp và thành phần có khối lượng phân tử cao nên nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:10, hoặc từ 1:2 đến 1:5.

Tỷ trọng của copolyme polyetylen cho thấy khả năng gắn comonome vào polyme, tỷ trọng càng thấp thì khả năng gắn càng cao. Độ chênh lệch về tỷ trọng giữa thành phần có khối lượng phân tử thấp (LMW: *Low Molecular Weight*) và thành phần có khối lượng phân tử cao (HMW: *High Molecular Weight*) tốt hơn là nên lớn hơn 0,02, hoặc lớn hơn 0,04, trong đó thành phần HMW có tỷ trọng thấp hơn so với thành phần LMW. Đối với hai polyme có Mw bằng 25 kg/mol và 125 kg/mol, độ chênh lệch về tỷ trọng như vậy đòi hỏi phải có độ chênh lệch về khả năng gắn comonome bằng khoảng 4:1. Cũng mong muốn là có thể giảm đến mức thấp nhất sự tạo nhánh mạch dài (LCB) trong polyme vì sự tạo nhánh mạch dài tạo ra sự định hướng rõ rệt trong khi tạo màng sẽ làm mất cân bằng độ bền chống kéo đứt theo hướng dọc máy và hướng ngang máy (MD/TD: *Machine Direction/Transverse Direction*) và làm giảm độ dẻo.

Các yếu tố này có thể được điều chỉnh bằng cách điều chỉnh sự phân bố MWD và SCBD, còn sự phân bố MWD và SCBD có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi lượng tương đối của hai tiền chất xúc tác trên chất nền. Mức thay

đổi có thể được điều chỉnh trong khi tạo ra các tiền chất xúc tác, ví dụ bằng cách mang hai chất xúc tác trên một chất nền. Theo một số phương án, lượng tương đối của các tiền chất xúc tác có thể được điều chỉnh bằng cách bổ sung một trong các thành phần vào hỗn hợp chất xúc tác trên đường đi vào thiết bị phản ứng khi đang hoạt động được gọi là “tinh chỉnh”. Chất xúc tác tinh chỉnh được mô tả trong các patent Mỹ số 6,605,675; 6,608,149; 6,689,847; và 6,825,287. Thông tin phản hồi là số liệu về các tính chất của polyme có thể được dùng để điều chỉnh lượng chất xúc tác được bổ sung. Các hợp chất metaloxen (MCN) đã được biết là chất xúc tác tinh chỉnh tốt cho các chất xúc tác khác.

Ngoài ra, nhiều loại polyme có sự phân bố MWD, SCBD và LCBD khác nhau có thể được điều chế từ một số lượng hữu hạn của các chất xúc tác. Để thực hiện chức năng tinh chỉnh này, thì các tiền chất xúc tác phải tinh chỉnh tốt trên chất mang của chất hoạt hoá. Hai thông số giúp ích cho chức năng tinh chỉnh này là độ tan trong các dung môi alkan và khả năng mang nhanh trên huyền phù chứa chất xúc tác trên đường đi vào thiết bị phản ứng. Sáng chế này ưu tiên sử dụng các hợp chất MCN để tạo ra sự phân bố MWD, SCBD và LCBD có điều chỉnh. Các kỹ thuật chọn chất xúc tác có thể được áp dụng để tạo ra các hỗn hợp có khối lượng phân tử mục tiêu, kể cả các hệ polyme BOCD, như sẽ được mô tả dưới đây.

Nhiều hệ xúc tác và thành phần xúc tác khác nhau có thể được sử dụng để tạo ra các polyme và các hỗn hợp có khối lượng phân tử như được mô tả dưới đây. Phần mô tả dưới đây gồm có các phần như sau. Phần thứ nhất mô tả các hợp chất xúc tác có thể được sử dụng theo các phương án thực hiện sáng chế, như các chất xúc tác một vị trí và các chất xúc tác metaloxen, cùng với các chất xúc tác tương tự khác. Phần thứ hai mô tả phương pháp tạo ra các huyền phù chứa chất xúc tác có thể được sử dụng để thực hiện các kỹ thuật được mô tả trong sáng chế. Phần thứ ba mô tả các chất nền có thể được sử dụng. Phần thứ tư mô tả các chất hoạt hoá của chất xúc tác có thể được sử dụng. Phần thứ năm mô tả các dung dịch chứa thành phần xúc tác có thể được sử dụng để bổ sung các chất xúc tác khác trong các hệ xúc tác tinh chỉnh. Các quy trình polyme hoá pha khí có thể sử dụng các chất phụ gia để duy trì tính liên tục hoặc điều chỉnh tính điện được mô tả ở phần

thứ năm. Phần thứ sáu mô tả thiết bị phản ứng polyme hoá pha khí sử dụng hệ xúc tác tinh chỉnh. Việc sử dụng hỗn hợp xúc tác để điều chỉnh các tính chất của sản phẩm được mô tả trong phần thứ sáu và phần thứ bảy mô tả một quy trình polyme hoá làm ví dụ. Phần thứ tám mô tả các ví dụ thực hiện các quy trình được mô tả trong sáng chế.

Các hợp chất xúc tác

Các hợp chất xúc tác metaloxen

Các hợp chất xúc tác metaloxen có thể là các hợp chất có cấu trúc “tầng kẹp bán phần” và/hoặc “tầng kẹp toàn phần” có một hoặc nhiều phối tử Cp (xyclopentadienyl và các phối tử isolobal với xyclopentadienyl) liên kết với ít nhất một nguyên tử kim loại thuộc các nhóm từ 3 đến 12, và một hoặc nhiều nhóm rời chuyển liên kết với ít nhất một nguyên tử kim loại. Như được sử dụng trong sáng chế, tất cả những chỗ đề cập đến bảng tuần hoàn các nguyên tố hoá học và các nhóm trong bảng tuần hoàn đều là đề cập đến hệ thống mới NEW NOTATION được công bố trong từ điển HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, Thirteenth Edition, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (được sao chụp khi có sự cho phép của IUPAC), trừ khi đề cập đến hệ thống cũ của IUPAC trong đó gọi tên nhóm theo chữ số La Mã (vẫn còn tồn tại đồng thời với hệ thống mới), hoặc trừ trường hợp có quy định khác.

Các phối tử Cp là một hoặc nhiều cấu trúc vòng hoặc hệ vòng, ít nhất một phần trong số đó là các hệ vòng có liên kết π , như các phối tử xycloalkadienyl và các chất tương tự dị vòng. Các cấu trúc vòng hoặc hệ vòng thường có các nguyên tử được chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tử thuộc các nhóm từ 13 đến 16, và, theo một phương án làm ví dụ cụ thể, các nguyên tử tạo nên các phối tử Cp được chọn từ nhóm bao gồm cacbon, nitơ, oxy, silic, sulfua, phospho, germani, bo, nhôm, và các dạng kết hợp của các chất này, trong đó cacbon chiếm ít nhất 50% trong số các phần tử trong vòng. Theo phương án làm ví dụ cụ thể hơn, các phối tử Cp được chọn từ nhóm bao gồm các phối tử xyclopentadienyl được thế và không được thế và các phối tử isolobal với xyclopentadienyl, ví dụ về phối tử này

là xyclopentadienyl, indenyl, florenyl và các cấu trúc khác, nhưng không chỉ giới hạn ở đó. Ví dụ khác về phối tử này là xyclopentadienyl, xyclopentaphenanthrenyl, indenyl, benzindenyl, florenyl, octahydroflorenyl, xyclooctatetraenyl, xyclopentaxyclododexen, phenantrindenyl, 3,4-benzoflorenyl, 9-phenylflorenyl, 8-H-xyclopent[a]axenaphtylenyl, 7-H-dibenzoflorenyl, indeno[1,2-9]antren, thiophenoindenyl, thiophenoflorenyl, các dẫn xuất hydro hoá của các nhóm này (ví dụ 4,5,6,7-tetrahydroindenyl hoặc viết tắt là “H₄ Ind”), các dẫn xuất được thế của các nhóm này (như sẽ được mô tả chi tiết hơn dưới đây), và các dẫn xuất dị vòng của các nhóm này, nhưng không chỉ giới hạn ở đó.

Nguyên tử kim loại “M” của hợp chất xúc tác metaloxen có thể được chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tử thuộc các nhóm từ 3 đến 12 và các nguyên tử thuộc nhóm lantanoit theo một phương án làm ví dụ; và được chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tử thuộc các nhóm từ 3 đến 10 theo phương án làm ví dụ cụ thể hơn, và được chọn từ nhóm bao gồm Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, và Ni theo phương án làm ví dụ cụ thể hơn nữa; và được chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tử thuộc các nhóm 4, 5 và 6 theo phương án làm ví dụ cụ thể hơn nữa, và các nguyên tử Ti, Zr, Hf theo phương án làm ví dụ cụ thể hơn nữa, và là Hf theo phương án làm ví dụ cụ thể hơn nữa. Trạng thái oxy hoá của nguyên tử kim loại “M” có thể nằm trong khoảng từ 0 đến +7 theo một phương án làm ví dụ; và có thể là +1, +2, +3, +4 hoặc +5 theo phương án làm ví dụ cụ thể hơn; và có thể là +2, +3 hoặc +4 theo phương án làm ví dụ cụ thể hơn nữa. Các nhóm liên kết với nguyên tử kim loại “M” là các nhóm sao cho các hợp chất có các công thức và các cấu trúc như được mô tả dưới đây đều là hợp chất trung hoà điện, trừ trường hợp có quy định khác. Phối tử Cp tạo nên ít nhất một liên kết hoá học với nguyên tử kim loại M để tạo ra “hợp chất xúc tác metaloxen”. Các phối tử Cp khác biệt với các nhóm rời chuyển liên kết với hợp chất xúc tác ở chỗ các phối tử Cp không có độ nhạy cao với các phản ứng thế/tách.

Một hoặc nhiều hợp chất xúc tác metaloxen có thể được biểu diễn bằng công thức (I):



trong đó M giống như đã được mô tả trên đây; mỗi nhóm X được liên kết hoá học với M; mỗi nhóm Cp được liên kết hoá học với M; và n bằng 0 hoặc là số nguyên bằng từ 1 đến 4, và bằng 1 hoặc 2 theo một phương án làm ví dụ cụ thể.

Các phối tử được biểu diễn bằng ký hiệu Cp^A và Cp^B trong công thức (I) có thể là các phối tử xyclopentadienyl hoặc các phối tử isolobal với xyclopentadienyl giống nhau hoặc khác nhau, mỗi phối tử hoặc cả hai phối tử này có thể chứa các nguyên tử khác loại và mỗi phối tử hoặc cả hai phối tử này có thể được thế bằng nhóm R. Theo ít nhất một phương án cụ thể, Cp^A và Cp^B độc lập được chọn từ nhóm bao gồm xyclopentadienyl, indenyl, tetrahydroindenyl, florenyl, và các dẫn xuất được thế của mỗi nhóm này.

Mỗi phối tử Cp^A và Cp^B trong công thức (I) có thể độc lập không được thế hoặc được thế bằng một nhóm thế R bất kỳ hoặc dạng kết hợp của các nhóm thế R. Ví dụ về nhóm thế R như được sử dụng trong cấu trúc (I) cũng như các nhóm thế có cấu trúc vòng trong các cấu trúc (Va-d), như được mô tả dưới đây, là các nhóm được chọn từ nhóm bao gồm gốc hydro, gốc alkyl, gốc alkenyl, gốc alkynyl, gốc xycloalkyl, gốc aryl, gốc axyl, gốc aroyl, gốc alkoxy, gốc aryloxy, gốc alkylthiol, gốc dialkylamin, gốc alkylamido, gốc alkoxycarbonyl, gốc aryloxcarbonyl, gốc carbamoyl, gốc alkyl- và dialkyl-carbamoyl, gốc axyloxy, gốc axylamino, gốc aroylamino, và các dạng kết hợp của các gốc này, nhưng không chỉ giới hạn ở đó. Ví dụ cụ thể hơn về nhóm thế alkyl R trong các công thức từ (I) đến (Va-d) là các nhóm metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, xyclopentyl, xyclohexyl, benzyl, phenyl, metylphenyl, và tert-butylphenyl và các nhóm tương tự khác, bao gồm tất cả các chất đồng phân của các nhóm này, ví dụ tert-butyl, isopropyl, và các loại tương tự khác, nhưng không chỉ giới hạn ở đó. Các gốc khác có thể sử dụng là các gốc alkyl và aryl được thế, ví dụ như flometyl, floetyl, difloetyl, iodopropyl, bromohexyl, clobenzyl, các gốc hữu cơ-á kim được thế bằng hydrocarbonyl là trimetylsilyl, trimetylgermyl, metyldietylsilyl, và các gốc tương tự khác, và các gốc hữu cơ-á kim được thế bằng halocarbyl là tris(triflometyl)silyl, metylbis(diflometyl)silyl, bromometyldimetylgermyl và các gốc tương tự khác; và các gốc bo được thế hai lần là dimetylbo; và các gốc nguyên tử thuộc nhóm 15

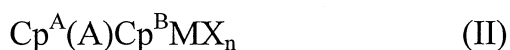
được thế hai lần là dimetylamin, dimetylphosphin, diphenylamin, methylphenylphosphin, cũng như các gốc nguyên tử thuộc nhóm 16 là metoxy, etoxy, propoxy, phenoxy, metylsulfít và etylsulfít. Các nhóm thế R khác là các olefin như các nhóm thế chưa no liên kết đôi có các phối tử kết thúc bằng vinyl, ví dụ như 3-butenyl, 2-propenyl, 5-hexenyl, và các nhóm tương tự khác, nhưng không chỉ giới hạn ở đó. Theo một phương án làm ví dụ, ít nhất hai nhóm R (hai nhóm R liền kề theo một phương án làm ví dụ cụ thể) được liên kết tạo thành cấu trúc vòng có từ 3 đến 30 nguyên tử được chọn từ nhóm bao gồm cacbon, nitơ, oxy, phospho, silic, germani, nhôm, bo, và các dạng kết hợp của các chất này. Ngoài ra, nhóm thế R như 1-butan-1-yl có thể tạo ra liên kết cầu với nguyên tử M.

Mỗi nhóm X trong công thức (I) trên đây và trong các công thức/cấu trúc từ (II) đến (Va-d) dưới đây độc lập được chọn từ nhóm bao gồm: nhóm rời chuyển bất kỳ, theo một phương án làm ví dụ; các ion halogen, các hydrua, C_1 đến C_{12} alkyl, C_2 đến C_{12} alkenyl, C_6 đến C_{12} aryl, C_7 đến C_{20} alkylaryl, C_1 đến C_{12} alkoxy, C_6 đến C_{16} aryloxy, C_7 đến C_8 alkylaryloxy, C_1 đến C_{12} floalkyl, C_6 đến C_{12} floaryl, và C_1 đến C_{12} hydrocacbon chứa nguyên tử khác loại và các dẫn xuất được thế của các nhóm này, theo phương án làm ví dụ cụ thể hơn; hydrua, các ion halogen, C_1 đến C_6 alkyl, C_2 đến C_6 alkenyl, C_7 đến C_{18} alkylaryl, C_1 đến C_6 alkoxy, C_6 đến C_{14} aryloxy, C_7 đến C_{16} alkylaryloxy, C_1 đến C_6 alkylcarboxyl, C_1 đến C_6 alkylcarboxyl flo hoá, C_6 đến C_{12} arylcarboxyl, C_7 đến C_{18} alkylarylcarboxyl, C_1 đến C_6 floalkyl, C_2 đến C_6 floalkenyl, và C_7 đến C_{18} floalkylaryl theo phương án làm ví dụ cụ thể hơn nữa; hydrua, clorua, florua, metyl, phenyl, phenoxy, benzoxy, tosyl, flometyl và flophenyl, theo phương án làm ví dụ cụ thể hơn nữa; C_1 đến C_{12} alkyl, C_2 đến C_{12} alkenyl, C_6 đến C_{12} aryl, C_7 đến C_{20} alkylaryl, C_1 đến C_{12} alkyl được thế, C_6 đến C_{12} aryl được thế, C_7 đến C_{20} alkylaryl được thế và C_1 đến C_{12} alkyl chứa nguyên tử khác loại, C_1 đến C_{12} aryl chứa nguyên tử khác loại, và C_1 đến C_{12} alkylaryl chứa nguyên tử khác loại, theo phương án làm ví dụ cụ thể hơn nữa; clorua, florua, C_1 đến C_6 alkyl, C_2 đến C_6 alkenyl, C_7 đến C_{18} alkylaryl, C_1 đến C_6 alkyl được halogen hoá, C_2 đến C_6 alkenyl được halogen hoá, và C_7 đến C_{18} alkylaryl được halogen hoá, theo phương

án làm ví dụ cụ thể hơn nữa; florua, metyl, etyl, propyl, phenyl, metylphenyl, dimethylphenyl, trimethylphenyl, flometyl (mono-, di- và triflometyl) và flophenyl (mono-, di-, tri-, tetra- và pentaflorophenyl), theo phương án làm ví dụ cụ thể hơn nữa; và là florua, theo phương án làm ví dụ cụ thể hơn nữa.

Ví dụ khác về nhóm X là amin, phosphin, ete, carboxyl, dien, các gốc hydrocacbon có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, các gốc hydrocacbon flo hoá (ví dụ $-C_6F_5$ (pentaflorophenyl)), các gốc alkylcarboxyl flo hoá (ví dụ $CF_3C(O)O^-$), các hydrua, các ion halogen và các dạng kết hợp của các gốc này, nhưng không chỉ giới hạn ở đó. Ví dụ khác về phối tử X là các nhóm alkyl như xyclobutyl, xyclohexyl, metyl, heptyl, tolyl, triflometyl, tetrametylen, pentametylen, metyliden, metyoxi, etyoxi, propoxi, phenoxy, bis(N-metylanilit), dimetylamit, các gốc dimetylphosphua và các gốc tương tự khác. Theo một phương án làm ví dụ, hai hoặc nhiều hơn hai phối tử X tạo thành một phần của cấu trúc vòng hoặc hệ vòng ngưng tụ. Theo ít nhất một phương án cụ thể, X có thể là nhóm rời chuyển được chọn từ nhóm bao gồm ion clorua, ion bromua, C_1 đến C_{10} alkyl, và C_2 đến C_{12} alkenyl, carboxyl, axetylaxetonat, và alkoxit.

Hợp chất xúc tác metaloxen là hợp chất có công thức (I), trong đó Cp^A và Cp^B được liên kết cầu với nhau bằng ít nhất một nhóm liên kết cầu, (A), cho nên cấu trúc này được biểu diễn bằng công thức (II):



Các hợp chất có liên kết cầu được biểu diễn bằng công thức (II) nêu trên được gọi là “các hợp chất metaloxen liên kết cầu”. Các phần tử Cp^A , Cp^B , M, X và n trong công thức (II) giống như đã được xác định trên đây liên quan đến công thức (I); trong đó mỗi phối tử Cp được liên kết hoá học với M, và (A) được liên kết hoá học với mỗi phối tử Cp. Nhóm liên kết cầu (A) có thể là các nhóm hydrocacbon hoá trị hai chứa ít nhất một nguyên tử thuộc các nhóm từ 13 đến 16, ví dụ là ít nhất một nguyên tử trong số cacbon, oxy, nitơ, silic, nhôm, bo, germani, thiếc, và các dạng kết hợp của các chất này, nhưng không chỉ giới hạn ở đó; trong đó nguyên tử khác loại cũng có thể được thế bằng nhóm C_1 đến C_{12} alkyl hoặc aryl để đảm bảo hoá trị cân bằng. Theo ít nhất một phương án cụ thể, nhóm liên

kết cầu (A) cũng có thể là các nhóm thế R giống như đã được xác định trên đây (liên quan đến công thức (I)) chứa các gốc halogen và sắt. Theo ít nhất một phương án cụ thể, nhóm liên kết cầu (A) có thể là C_1 đến C_6 alkylen, C_1 đến C_6 alkylen được thế, oxy, sulfua, $R'_2C=$, $R'_2Si=$, $=Si(R')_2Si(R'_2)=$, $R'_2Ge=$, và $R'P=$, trong đó dấu “=” biểu diễn hai liên kết hoá học, R' độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydrua, hydrocarbyl, hydrocarbyl được thế, halocarbyl, halocarbyl được thế, gốc hữu cơ-á kim được thế bằng hydrocarbyl, gốc hữu cơ-á kim được thế bằng halocarbyl, bo được thế hai lần, các nguyên tử thuộc nhóm 15 được thế hai lần, các nguyên tử thuộc nhóm 16 được thế, và gốc halogen; và trong đó hai hoặc nhiều hơn hai nhóm R' có thể được liên kết tạo thành cấu trúc vòng hoặc hệ vòng. Theo ít nhất một phương án cụ thể, hợp chất xúc tác metaloxen liên kết cầu có công thức (II) chứa hai hoặc nhiều hơn hai nhóm liên kết cầu (A). Theo một hoặc nhiều phương án, (A) có thể là nhóm liên kết cầu hoá trị hai liên kết với cả hai phối tử Cp^A và Cp^B , nhóm này được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm C_1 đến C_{20} hydrocarbyl hoá trị hai và các nhóm C_1 đến C_{20} hydrocarbonyl chứa nguyên tử khác loại, trong đó các nhóm hydrocarbonyl chứa nguyên tử khác loại có từ một đến ba nguyên tử khác loại.

Nhóm liên kết cầu (A) có thể là metylen, etylen, etylden, propylden, isopropylden, diphenylmetylen, 1,2-dimetyletylen, 1,2-diphenyletylen, 1,1,2,2-tetrametyletylen, dimetylsilyl, dietylsilyl, metyl-etylsilyl, triflometylbutylsilyl, bis(triflometyl)silyl, di(n-butyl)silyl, di(n-propyl)silyl, di(i-propyl)silyl, di(n-hexyl)silyl, dicyclohexylsilyl, diphenylsilyl, xyclohexylphenylsilyl, t-butylxyclohexylsilyl, di(t-butylphenyl)silyl, di(p-tolyl)silyl, và các nhóm tương ứng trong đó nguyên tử Si được thay bằng nguyên tử Ge hoặc C; cũng như dimetylsilyl, dietylsilyl, dimetylgermyl và dietylgermyl.

Nhóm liên kết cầu (A) cũng có thể là cấu trúc vòng, ví dụ, có từ 4 đến 10 phần tử trong vòng; theo phương án làm ví dụ cụ thể hơn, nhóm liên kết cầu (A) có thể có từ 5 đến 7 phần tử trong vòng. Các phần tử trong vòng có thể được chọn từ các phần tử nêu trên, và, theo phương án cụ thể, các phần tử trong vòng có thể

được chọn từ một hoặc nhiều nguyên tử trong số B, C, Si, Ge, N và O. Ví dụ về cấu trúc vòng có thể có mặt dưới dạng, hoặc là một phần của, nhóm liên kết cầu là xyclobutyliden, xyclopentyliden, xyclohexyliden, xycloheptyliden, xyclooctyliden và các cấu trúc vòng tương ứng trong đó một hoặc hai nguyên tử cacbon được thay bằng ít nhất một nguyên tử trong số Si, Ge, N và O, nhưng không chỉ giới hạn ở đó. Theo một hoặc nhiều phương án, một hoặc hai nguyên tử cacbon có thể được thay bằng ít nhất một nguyên tử trong số Si và Ge. Vị trí liên kết giữa cấu trúc vòng và các nhóm Cp có thể là cis-, trans-, hoặc dạng kết hợp của các loại này.

Các nhóm liên kết cầu có cấu trúc vòng (A) có thể là các nhóm no hoặc không no và/hoặc có thể chứa một hoặc nhiều nhóm thế và/hoặc có thể được ngưng tụ với một hoặc nhiều cấu trúc vòng khác. Nếu có, thì theo ít nhất một phương án cụ thể, một hoặc nhiều nhóm thế có thể được chọn từ nhóm bao gồm hydrocarbyl (ví dụ alkyl, như metyl) và halogen (ví dụ F, Cl). Một hoặc nhiều nhóm Cp, mà các nhóm liên kết cầu có cấu trúc vòng nêu trên có thể được ngưng tụ tùy ý với chúng, có thể là nhóm no hoặc không no, và được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm có từ 4 đến 10 phần tử trong vòng, cụ thể hơn là có 5, 6 hoặc 7 phần tử trong vòng (được chọn từ nhóm bao gồm C, N, O và S theo một phương án làm ví dụ cụ thể), ví dụ như xyclopentyl, xyclohexyl và phenyl. Ngoài ra, bản thân các cấu trúc vòng này có thể được ngưng tụ, ví dụ như trong trường hợp nhóm naphtyl. Ngoài ra, các cấu trúc vòng (được ngưng tụ tùy ý) này có thể chứa một hoặc nhiều nhóm thế. Ví dụ về nhóm thế là các nhóm hydrocarbyl (cụ thể là alkyl) và các nguyên tử halogen, nhưng không chỉ giới hạn ở đó. Các phối tử Cp^A và Cp^B trong công thức (I) và (II) có thể là khác nhau. Các phối tử Cp^A và Cp^B trong công thức (I) và (II) có thể là giống nhau. Hợp chất xúc tác metaloxen có thể là các hợp chất metaloxen có một phối tử liên kết cầu (ví dụ các hợp chất xúc tác mono xyclopentadienyl).

Sáng chế có dự tính rằng các hợp chất xúc tác metaloxen đã được mô tả trên đây bao gồm cả các chất đồng phân dị cấu hoặc các chất đồng phân quang học hoặc các chất đồng phân đối ảnh (hỗn hợp racemic) của các hợp chất này, và, theo

một phương án làm ví dụ, có thể là chất đồng phân đối ảnh tinh khiết. Như được sử dụng trong sáng chế, một hợp chất xúc tác metaloxen được thể không đối xứng và có liên kết cầu có chất đồng phân raxemic và/hoặc meso, tự bản thân nó, không tạo thành ít nhất hai hợp chất xúc tác metaloxen liên kết cầu khác nhau.

Lượng thành phần kim loại chuyển tiếp của một hoặc nhiều hợp chất xúc tác metaloxen trong hệ xúc tác có thể nằm trong khoảng từ giá trị thấp bằng khoảng 0,2% theo khối lượng, khoảng 0,3% theo khối lượng, khoảng 0,5% theo khối lượng, hoặc khoảng 0,7% theo khối lượng đến giá trị cao bằng khoảng 1% theo khối lượng, khoảng 2% theo khối lượng, khoảng 2,5% theo khối lượng, khoảng 3% theo khối lượng, khoảng 3,5% theo khối lượng, hoặc khoảng 4% theo khối lượng, so với tổng khối lượng của hệ xúc tác.

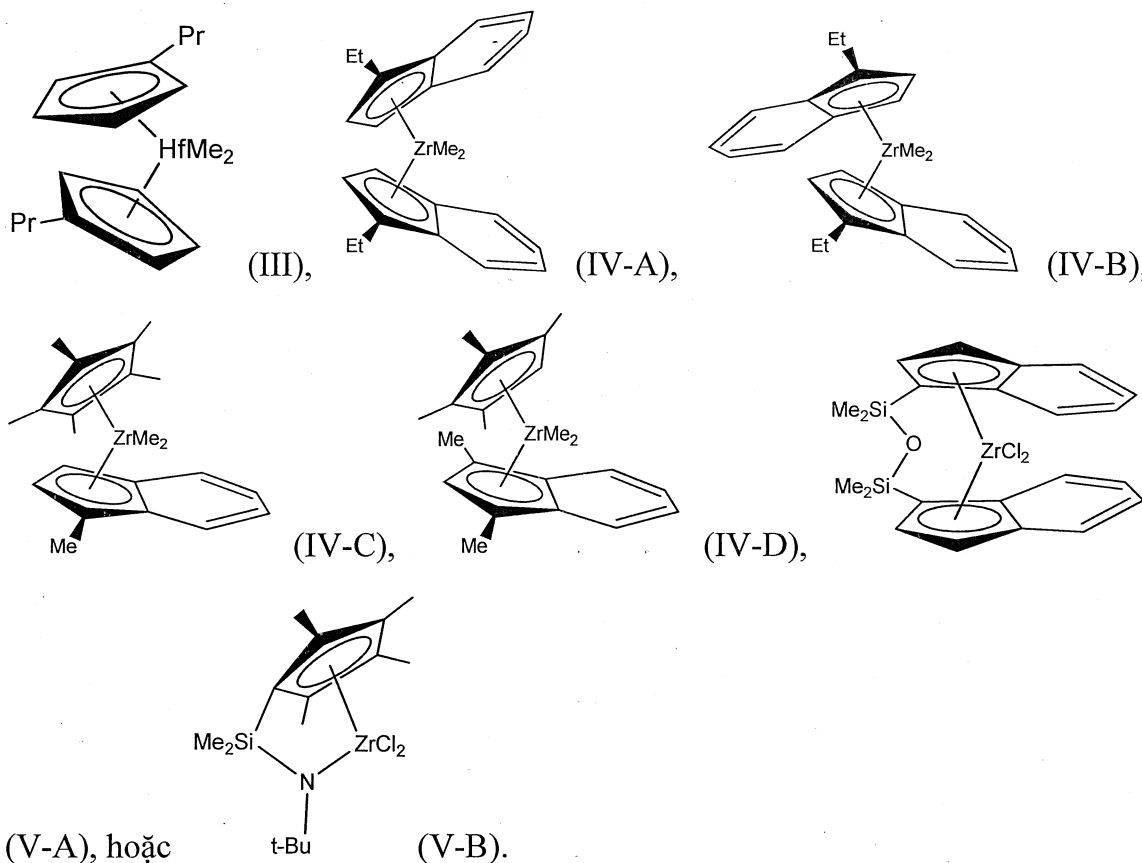
Thuật ngữ “hợp chất xúc tác metaloxen” có thể là mọi dạng kết hợp của các “phương án” được mô tả trong sáng chế. Ngoài ra, các chất xúc tác một vị trí khác, mà về mặt kỹ thuật đó có thể không phải là chất xúc tác metaloxen, cũng có thể được gọi bằng thuật ngữ này. Ví dụ, hợp chất xúc tác metaloxen có thể là bis(n-propylxyclopentadienyl) hafni (CH₃)₂, bis(n-propylxyclopentadienyl) hafni F₂, bis(n-propylxyclopentadienyl) hafni Cl₂, hoặc bis(n-butyl, metyl xyclopentadienyl) ziricon Cl₂, hoặc mọi dạng kết hợp của các chất này, nhưng không chỉ giới hạn ở đó.

Các hợp chất xúc tác metaloxen khác có thể được sử dụng là các chất xúc tác có nền với cấu trúc hình học bị hạn chế (*sCGC: supported Constrained Geometry Catalyst*) có chứa (a) phức chất ion, (b) hợp chất kim loại chuyển tiếp, (c) hợp chất hữu cơ-kim loại, và (d) chất nền. Các chất xúc tác *sCGC* như vậy được mô tả trong tài liệu WO2011/017092. Theo một số phương án, chất xúc tác *sCGC* có thể chứa ion borat. Anion borat được biểu diễn bằng công thức [BQ_{4-z}(G_q(T--H)_r)_z]^{d-}, trong đó: B là bo ở trạng thái có hoá trị 3; Q được chọn từ nhóm bao gồm gốc hydrua, gốc dihydrocarbylamido, gốc halogenua, gốc hydrocarbyloxit, gốc hydrocarbyl, và gốc hydrocarbyl được thế; z' là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 4; G là gốc hydrocacbon đa hoá trị có r+1 hoá trị liên kết với M' và r nhóm (T--H); q là số nguyên, bằng 0 hoặc 1; nhóm (T--H) là gốc trong đó T là O, S, NR

hoặc PR, nguyên tử O, S, N hoặc P trong đó được liên kết với nguyên tử H, trong đó R là gốc hydrocarbyl, gốc trihydrocarbylsilyl, gốc trihydrocarbyl germyl hoặc hydro; r là số nguyên từ 1 đến 3; và d bằng 1. Theo cách khác, ion borat có thể được biểu diễn bằng công thức $[BQ_{4-z'}(G_q(T--M^0R^C_{x-1}X^a_y))_{z'}]^{d-}$, trong đó: B là bo ở trạng thái có hoá trị 3; Q được chọn từ nhóm bao gồm gốc hydrua, gốc dihydrocarbylamido, gốc halogenua, gốc hydrocarbyloxit, gốc hydrocarbyl, và gốc hydrocarbyl được thế; z' là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 4; G là gốc hydrocacbon đa hoá trị có r+1 hoá trị liên kết với B và r nhóm $(T--M^0R^C_{x-1}X^a_y)$; q là số nguyên, bằng 0 hoặc 1; nhóm $(T--M^0R^C_{x-1}X^a_y)$ là gốc trong đó T là O, S, NR hoặc PR, nguyên tử O, S, N hoặc P trong đó được liên kết với M⁰, trong đó R là gốc hydrocarbyl, gốc trihydrocarbylsilyl, gốc trihydrocarbyl germyl hoặc hydro; M⁰ là kim loại hoặc á kim được chọn từ các nhóm từ 1 đến 14 trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hoá học, nhóm R^C mỗi lần xuất hiện độc lập là hydro hoặc nhóm có từ 1 đến 80 nguyên tử không phải hydro, nhóm đó là hydrocarbyl, hydrocarbylsilyl hoặc hydrocarbylsilylhydrocarbyl; X^a là nhóm không can thiệp có từ 1 đến 100 nguyên tử không phải hydro, nhóm đó là hydrocarbyl được thế bằng halo, hydrocarbyl được thế bằng hydrocarbylamino, hydrocarbyl được thế bằng hydrocarbyloxy, hydrocarbylamino, di(hydrocarbyl)amino, hydrocarbyloxy hoặc halogenua; x là số nguyên khác không nằm trong khoảng từ 1 đến số nguyên bằng hoá trị của M⁰; y bằng 0 hoặc là số nguyên khác 0 nằm trong khoảng từ 1 đến số nguyên bằng hoá trị của M⁰ trừ 1; và x+y bằng hoá trị của M⁰; r là số nguyên từ 1 đến 3; và d bằng 1. Theo một số phương án, ion borat có thể có một trong số các công thức nêu trên, trong đó z' bằng 1 hoặc 2, q bằng 1, và r bằng 1.

Hệ xúc tác này có thể có các chất xúc tác một vị trí khác như các chất xúc tác chứa nguyên tử thuộc nhóm 15. Hệ xúc tác này có thể có một hoặc nhiều chất xúc tác thứ hai ngoài chất xúc tác một vị trí như các chất xúc tác dựa trên crom, các chất xúc tác Ziegler-Natta, một hoặc nhiều chất xúc tác một vị trí khác như các chất xúc tác metaloxen hoặc các chất xúc tác chứa nguyên tử thuộc nhóm 15, các chất xúc tác hai kim loại, và các chất xúc tác hỗn hợp. Hệ xúc tác này có thể còn có AlCl₃, coban, sắt, paladi, hoặc mọi dạng kết hợp của các chất này.

Ví dụ về cấu trúc của các hợp chất MCN có thể được sử dụng theo các phương án thực hiện sáng chế là hợp chất hafni được thể hiện bằng công thức (III), hợp chất ziricon được thể hiện bằng các công thức (IV-A-D), và hợp chất ziricon liên kết cầu được thể hiện bằng các công thức (V-A và B):



Mặc dù các hợp chất này được thể hiện có các nhóm methyl- và clo- gắn vào kim loại nằm ở giữa, nhưng có thể hiểu rằng các nhóm này có thể có dạng khác mà không làm thay đổi chất xúc tác liên quan. Ví dụ, mỗi nhóm thế có thể độc lập là nhóm methyl (Me), nhóm clo (Cl), nhóm flo (F), hoặc các nhóm thế khác với số lượng bất kỳ, kể cả các nhóm hữu cơ, hoặc các nhóm nguyên tử khác loại. Ngoài ra, các nhóm thế này sẽ thay đổi trong quá trình phản ứng, khi tiền chất xúc tác được chuyển hoá thành chất xúc tác có hoạt tính trong phản ứng.

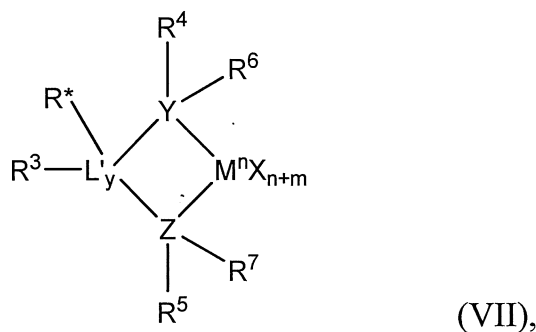
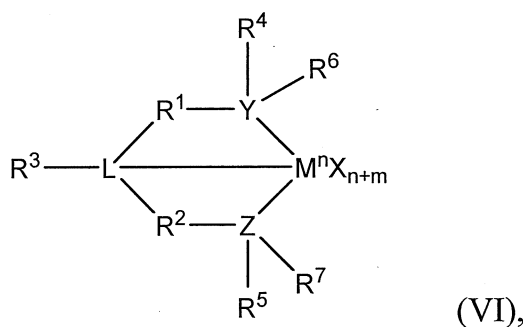
Các hợp chất xúc tác chứa nguyên tử thuộc nhóm 15 và kim loại

Hệ xúc tác có thể có một hoặc nhiều hợp chất xúc tác chứa nguyên tử thuộc nhóm 15 và kim loại. Hợp chất xúc tác chứa nguyên tử thuộc nhóm 15 và kim loại thường chứa nguyên tử kim loại thuộc các nhóm từ 3 đến 14, nguyên tử kim loại thuộc các nhóm từ 3 đến 7, hoặc nguyên tử kim loại thuộc các nhóm từ 4 đến 6.

Theo nhiều phương án, hợp chất xúc tác chứa nguyên tử thuộc nhóm 15 và kim loại chứa nguyên tử kim loại nhóm 4 liên kết với ít nhất một nhóm rời chuyển và còn liên kết với ít nhất hai nguyên tử thuộc nhóm 15, ít nhất một nguyên tử trong số đó cũng được liên kết với nguyên tử thuộc nhóm 15 hoặc 16 thông qua một nhóm khác.

Theo một hoặc nhiều phương án, ít nhất một trong số các nguyên tử thuộc nhóm 15 cũng được liên kết với nguyên tử thuộc nhóm 15 hoặc 16 thông qua một nhóm khác, nhóm khác này có thể là nhóm C_1 đến C_{20} hydrocacbon, nhóm chứa nguyên tử khác loại, silic, germani, thiếc, chì, hoặc phospho, trong đó nguyên tử thuộc nhóm 15 hoặc 16 cũng có thể không được liên kết hoặc được liên kết với hydro, nhóm chứa nguyên tử thuộc nhóm 14, halogen, hoặc nhóm chứa nguyên tử khác loại, và trong đó mỗi nguyên tử trong số hai nguyên tử thuộc nhóm 15 cũng được liên kết với nhóm vòng và có thể được liên kết tùy ý với hydro, halogen, nguyên tử khác loại hoặc nhóm hydrocarbyl, hoặc nhóm chứa nguyên tử khác loại.

Các hợp chất chứa nguyên tử thuộc nhóm 15 và kim loại có thể được biểu diễn cụ thể hơn bằng các công thức (VI) hoặc (VII):



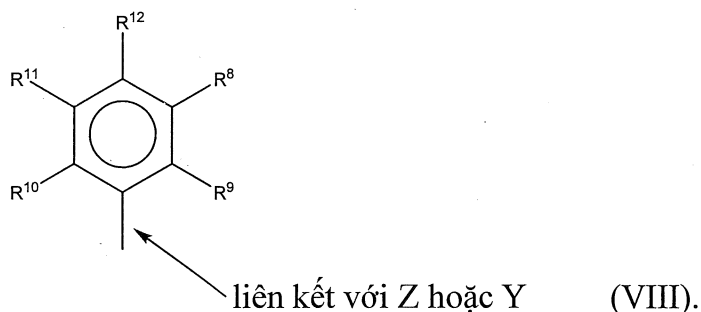
trong đó M là kim loại chuyển tiếp thuộc các nhóm từ 3 đến 12 hoặc kim loại nhóm chính thuộc nhóm 13 hoặc 14, hoặc kim loại thuộc nhóm 4, 5 hoặc 6.

Theo nhiều phương án, M là kim loại thuộc nhóm 4, như zircon, titan hoặc hafni. Mỗi nhóm X độc lập là nhóm rời chuyển, như nhóm rời chuyển anion. Nhóm rời chuyển có thể là hydro, nhóm hydrocarbyl, nguyên tử khác loại, halogen, hoặc alkyl; y bằng 0 hoặc 1 (khi y bằng 0 thì nhóm L' không có mặt). Ký hiệu 'n' là trạng thái oxy hoá của M. Theo nhiều phương án, n bằng +3, +4 hoặc +5. Theo nhiều phương án, n bằng +4. Ký hiệu 'm' biểu thị điện tích hình thức của phối tử YZL hoặc YZL', và bằng 0, -1, -2 hoặc -3 theo nhiều phương án. Theo nhiều phương án, m bằng -2. L là nguyên tố thuộc nhóm 15 hoặc 16, như nitơ; L' là nguyên tố thuộc nhóm 15 hoặc 16 hoặc nhóm chứa nguyên tố thuộc nhóm 14, như cacbon, silic hoặc germani. Y là nguyên tố thuộc nhóm 15, như nitơ hoặc phospho. Theo nhiều phương án, Y là nitơ. Z là nguyên tố thuộc nhóm 15, như nitơ hoặc phospho. Theo nhiều phương án, Z là nitơ. R¹ và R² độc lập là nhóm C₁ đến C₂₀ hydrocacbon, nhóm chứa nguyên tử khác loại có tối đa là hai mươi nguyên tử cacbon, silic, germani, thiếc, chì, hoặc phospho. Theo nhiều phương án, R¹ và R² là nhóm C₂ đến C₂₀ alkyl, aryl, hoặc aralkyl, như nhóm C₂ đến C₂₀ alkyl mạch thẳng, mạch nhánh hoặc mạch vòng, hoặc nhóm C₂ đến C₆ hydrocacbon. R¹ và R² cũng có thể được liên kết với nhau. R³ có thể không có mặt hoặc có thể là nhóm hydrocacbon, hydro, halogen, nhóm nguyên tử khác loại. Theo nhiều phương án, R³ không có mặt hoặc là hydro, hoặc nhóm alkyl mạch thẳng, mạch vòng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon. R⁴ và R⁵ độc lập là nhóm alkyl, nhóm aryl, nhóm aryl được thế, nhóm alkyl mạch vòng, nhóm alkyl mạch vòng được thế, nhóm aralkyl mạch vòng, nhóm aralkyl mạch vòng được thế hoặc hệ đa vòng, thường có tối đa là 20 nguyên tử cacbon. Theo nhiều phương án, R⁴ và R⁵ có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, hoặc là nhóm C₁ đến C₂₀ hydrocacbon, nhóm C₁ đến C₂₀ aryl hoặc nhóm C₁ đến C₂₀ aralkyl, hoặc nhóm chứa nguyên tử khác loại. R⁴ và R⁵ có thể được liên kết với nhau. R⁶ và R⁷ độc lập không có mặt, là hydro, nhóm alkyl, halogen, nguyên tử khác loại, hoặc nhóm hydrocarbyl, như nhóm alkyl mạch thẳng, mạch vòng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Theo nhiều phương án, R⁶ và R⁷ không có mặt. R* có thể không có mặt, hoặc có thể là hydro, nhóm chứa nguyên tử thuộc nhóm 14, halogen, hoặc nhóm nguyên

tử khác loại.

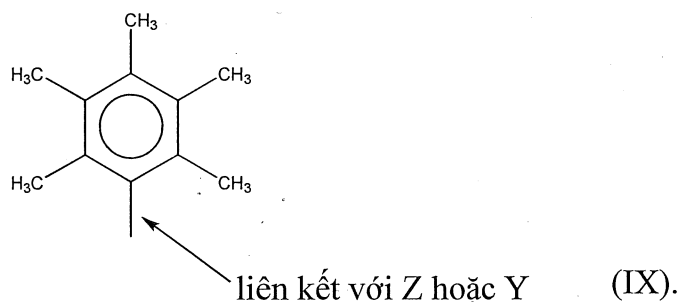
Cụm từ “điện tích hình thức của phối tử YZL hoặc YZL” có nghĩa là điện tích của toàn bộ phối tử không có kim loại và các nhóm rời chuyển X. Cụm từ “ R^1 và R^2 cũng có thể được liên kết với nhau” có nghĩa là R^1 và R^2 có thể được liên kết trực tiếp với nhau hoặc có thể được liên kết với nhau thông qua các nhóm khác. Cụm từ “ R^4 và R^5 có thể được liên kết với nhau” có nghĩa là R^4 và R^5 có thể được liên kết trực tiếp với nhau hoặc có thể được liên kết với nhau thông qua các nhóm khác. Nhóm alkyl có thể là gốc alkyl, gốc alkenyl, gốc alkynyl, gốc xycloalkyl, gốc aryl, gốc axyl, gốc aroyl, gốc alkoxy, gốc aryloxy, gốc alkylthio, gốc dialkylamino, gốc alkoxycarbonyl, gốc aryloxy carbonyl, gốc carbamoyl, gốc alkyl- hoặc dialkyl-carbamoyl, gốc axyloxy, gốc axylamino, gốc aroylamino mạch thẳng, mạch nhánh, gốc alkylen mạch thẳng, mạch nhánh hoặc mạch vòng, hoặc dạng kết hợp của các gốc này. Nhóm aralkyl được xác định là nhóm aryl được thế.

Theo một hoặc nhiều phương án, R^4 và R^5 độc lập là nhóm được biểu diễn bằng công thức (VIII) như sau:



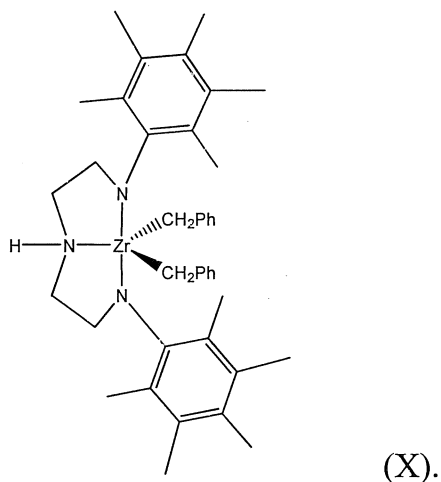
Khi R^4 và R^5 được xác định theo công thức VII, thì mỗi nhóm từ R^8 đến R^{12} độc lập là hydro, nhóm C_1 đến C_{40} alkyl, halogenua, nguyên tử khác loại, nhóm chứa nguyên tử khác loại có tối đa là 40 nguyên tử cacbon. Theo nhiều phương án, các nhóm từ R^8 đến R^{12} là nhóm C_1 đến C_{20} alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, như nhóm metyl, etyl, propyl hoặc butyl. Hai nhóm bất kỳ trong số các nhóm R có thể tạo thành nhóm vòng và/hoặc nhóm dị vòng. Các nhóm vòng có thể là vòng thơm. Theo một phương án, R^9 , R^{10} và R^{12} độc lập là nhóm metyl, etyl, propyl hoặc butyl (bao gồm tất cả các chất đồng phân). Theo phương án khác, R^9 , R^{10} và R^{12} là nhóm metyl, và R^8 và R^{11} là hydro.

Theo một hoặc nhiều phương án, hai nhóm R^4 và R^5 đều là nhóm được biểu diễn bằng công thức (IX) như sau:



Khi R^4 và R^5 được xác định theo công thức IX, thì M là kim loại thuộc nhóm 4, như ziricon, titan, hoặc hafni. Theo nhiều phương án, M là ziricon. Mỗi nhóm L, Y và Z có thể là nitơ. Mỗi nhóm R^1 và R^2 có thể là $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. R^3 có thể là hydro, và R^6 và R^7 có thể không có mặt.

Hợp chất xúc tác chứa nguyên tử thuộc nhóm 15 và kim loại có thể được biểu diễn bằng công thức (X) như sau:



Trong công thức X, Ph là phenyl.

Chất xúc tác huyền phù

Hệ xúc tác có thể có chất xúc tác hoặc thành phần xúc tác trong huyền phù, huyền phù này có thể chứa hợp chất xúc tác ban đầu, và thành phần xúc tác trong dung dịch bổ sung sẽ được bổ sung vào huyền phù. Huyền phù ban đầu có thể chưa có chất xúc tác nào. Trong trường hợp như vậy, hai hoặc nhiều hơn hai chất xúc tác trong dung dịch có thể được bổ sung vào huyền phù để cho mỗi chất xúc

tác đó đều được mang trên chất nền.

Mọi dạng kết hợp của các thành phần xúc tác có thể được sử dụng trong các phương án thực hiện sáng chế. Ví dụ, huyền phù chứa thành phần xúc tác có thể chứa chất hoạt hoá và chất nền, hoặc chất hoạt hoá có nền. Ngoài ra, huyền phù có thể chứa hợp chất xúc tác cùng với chất hoạt hoá và chất nền. Như đã nêu, hợp chất xúc tác trong huyền phù có thể được mang trên chất nền.

Huyền phù có thể chứa một hoặc nhiều chất hoạt hoá và chất nền, và một hoặc nhiều hợp chất xúc tác. Ví dụ, huyền phù có thể chứa hai hoặc nhiều hơn hai chất hoạt hoá (như alumoxan và alumoxan cải biến) và hợp chất xúc tác, hoặc huyền phù có thể chứa chất hoạt hoá có nền và nhiều hơn một hợp chất xúc tác. Theo một phương án, huyền phù chứa chất nền, chất hoạt hoá, và hai hợp chất xúc tác. Theo phương án khác, huyền phù chứa chất nền, chất hoạt hoá và hai hợp chất xúc tác khác nhau, các hợp chất xúc tác này có thể được bổ sung vào huyền phù theo cách riêng biệt hoặc kết hợp. Có thể cho huyền phù, chứa silic oxit và alumoxan, tiếp xúc với một hợp chất xúc tác, để cho phản ứng diễn ra, và sau đó cho huyền phù tiếp xúc với hợp chất xúc tác khác, ví dụ trong hệ xúc tác tinh chỉnh.

Tỷ lệ mol của kim loại trong chất hoạt hoá so với kim loại trong tiền chất xúc tác trong huyền phù có thể nằm trong khoảng từ 1000:1 đến 0,5:1, từ 300:1 đến 1:1, hoặc từ 150:1 đến 1:1. Huyền phù có thể chứa chất nền, chất nền này có thể là chất mang trợ bất kỳ đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, như silic oxit, hơi silic oxit, nhôm oxit, đất sét, bột talc hoặc các chất nền khác như đã nêu trên, nhưng không chỉ giới hạn ở đó. Theo một phương án, huyền phù chứa silic oxit và chất hoạt hoá, như metyl aluminoxan (“MAO”: *Methyl Aluminoxane*), metyl aluminoxan cải biến (“MMAO”: *Modified Methyl Aluminoxane*), như được mô tả chi tiết hơn dưới đây.

Một hoặc nhiều chất pha loãng hoặc chất mang có thể được sử dụng để tạo điều kiện thuận lợi cho sự kết hợp của hai hoặc nhiều hơn hai thành phần bất kỳ của hệ xúc tác trong huyền phù hoặc trong dung dịch chứa chất xúc tác tinh chỉnh. Ví dụ, hợp chất xúc tác một vị trí và chất hoạt hoá có thể được kết hợp với nhau

với sự có mặt của toluen hoặc hydrocacbon khác không phản ứng hoặc hỗn hợp hydrocacbon để tạo ra hỗn hợp chất xúc tác. Ngoài toluen, các chất pha loãng phù hợp khác có thể là etylbenzen, xylen, pentan, hexan, heptan, octan, các hydrocacbon khác, hoặc mọi dạng kết hợp của các chất này, nhưng không chỉ giới hạn ở đó. Chất nền, hoặc là ở dạng khô hoặc là được trộn với toluen, có thể được bổ sung vào hỗn hợp chất xúc tác, hoặc hỗn hợp chất xúc tác/chất hoạt hoá có thể được bổ sung vào chất nền.

Chất nền

Như được sử dụng trong sáng chế, các thuật ngữ “chất nền” và “chất mang” được sử dụng hoán đổi cho nhau và dùng để chỉ mọi chất nền, kể cả chất nền xốp, như bột talc, các oxit vô cơ, và các hợp chất clorua vô cơ. Một hoặc nhiều hợp chất xúc tác một vị trí trong huyền phù có thể được mang trên các chất nền chung hoặc riêng cùng với chất hoạt hoá, hoặc chất hoạt hoá có thể được sử dụng ở dạng không có chất nền, hoặc có thể được lắng trên chất nền khác với các hợp chất xúc tác một vị trí, hoặc mọi dạng kết hợp của các trường hợp nêu trên. Quy trình có thể được thực hiện theo mọi kỹ thuật thường dùng trong lĩnh vực kỹ thuật này. Có nhiều phương pháp khác trong lĩnh vực kỹ thuật này để tạo ra chất nền cho hợp chất xúc tác một vị trí. Ví dụ, hợp chất xúc tác một vị trí có thể chứa phối tử liên kết polyme. Các hợp chất xúc tác một vị trí trong huyền phù có thể được sấy phun. Chất nền được sử dụng cùng với hợp chất xúc tác một vị trí có thể được dùng để thực hiện chức năng này.

Chất nền có thể là hoặc chứa một hoặc nhiều oxit vô cơ, ví dụ oxit của các nguyên tố thuộc các nhóm 2, 3, 4, 5, 13 hoặc 14. Oxit vô cơ có thể là silic oxit, nhôm oxit, titan oxit, ziricon oxit, bo oxit, kẽm oxit, magie oxit, hoặc mọi dạng kết hợp của các chất này, nhưng không chỉ giới hạn ở đó. Ví dụ về dạng kết hợp của các oxit vô cơ có thể là nhôm oxit-silic oxit, silic oxit-titan oxit, nhôm oxit-silic oxit-titan oxit, nhôm oxit-ziricon oxit, nhôm oxit-titan oxit, và các loại tương tự khác, nhưng không chỉ giới hạn ở đó. Chất nền có thể là hoặc chứa silic oxit, nhôm oxit, hoặc dạng kết hợp của các chất này. Theo một phương án được

mô tả trong sáng chế, chất nền là silic oxit. Theo phương án khác được mô tả trong sáng chế, chất nền là silic oxit-nhôm oxit.

Các chất nền silic oxit có bán trên thị trường phù hợp để sử dụng có thể là ES757, ES70 và ES70W là sản phẩm của PQ Corporation, nhưng không chỉ giới hạn ở đó. Các chất nền silic oxit-nhôm oxit có bán trên thị trường phù hợp để sử dụng có thể là SIRAL[®] 1, SIRAL[®] 5, SIRAL[®] 10, SIRAL[®] 20, SIRAL[®] 28M, SIRAL[®] 30 và SIRAL[®] 40, là sản phẩm của SASOL[®], nhưng không chỉ giới hạn ở đó. Thông thường, các chất nền mang chất xúc tác chứa silicagel cùng với chất hoạt hoá, như metylaluminoxan (MAO), được sử dụng trong các hệ xúc tác tinh chỉnh được mô tả trong sáng chế, vì các chất nền này có thể thực hiện tốt chức năng làm chất nền chung cho các chất xúc tác được mang trong dung dịch.

Chất hoạt hoá

Như được sử dụng trong sáng chế, thuật ngữ “chất hoạt hoá” có thể dùng để chỉ một hợp chất bất kỳ hoặc mọi dạng kết hợp của các hợp chất, có nền hoặc không có nền, có thể hoạt hoá hợp chất hoặc thành phần xúc tác một vị trí, ví dụ như bằng cách tạo ra loại cation của thành phần xúc tác. Ví dụ, việc hoạt hoá này có thể là tách ít nhất một nhóm rời chuyển (nhóm “X” trong các hợp chất xúc tác một vị trí được mô tả trong sáng chế) ra khỏi tâm kim loại của hợp chất/thành phần xúc tác một vị trí. Chất hoạt hoá cũng có thể được gọi là “chất đồng xúc tác”.

Ví dụ, chất hoạt hoá có thể là axit Lewis hoặc chất hoạt hoá ion không phối trí hoặc chất hoạt hoá ion hoá, hoặc hợp chất bất kỳ khác như bazơ Lewis, nhôm alkyl, và/hoặc các chất đồng xúc tác loại thông thường. Ngoài metylaluminoxan (“MAO”) và metylaluminoxan cải biến (“MMAO”) nêu trên, ví dụ về chất hoạt hoá có thể là aluminoxan hoặc aluminoxan cải biến, và/hoặc các hợp chất ion hoá, ở trạng thái trung tính hoặc ion, như tri (n-butyl)amoni tetrakis(pentafluorophenyl)bo, trisperfluorophenyl bo, trisperflonaphetyl bo, nhưng không chỉ giới hạn ở đó.

Aluminoxan có thể được mô tả dưới dạng là các hợp chất nhôm dạng oligome có các đơn vị con -Al(R)-O-, trong đó R là nhóm alkyl. Ví dụ về

aluminoxan là metylaluminoxan (“MAO”), metylaluminoxan cải biến (“MMAO”), etylaluminoxan, isobutylaluminoxan, hoặc dạng kết hợp của các chất này, nhưng không chỉ giới hạn ở đó. Aluminoxan có thể được tạo ra bằng phản ứng thủy phân đối với hợp chất nhôm trialkyl tương ứng. MMAO có thể được tạo ra bằng phản ứng thủy phân đối với nhôm trimetyl và nhôm trialkyl cao, như nhôm triisobutyl. MMAO thường dễ tan hơn trong các dung môi béo và bền hơn trong quá trình bảo quản. Có nhiều phương pháp để điều chế aluminoxan và aluminoxan cải biến.

Theo một hoặc nhiều phương án, MAO trong suốt có thể được sử dụng. Ví dụ, aluminoxan vẫn đục hoặc đóng đông có thể được lọc để tạo ra aluminoxan trong suốt, hoặc aluminoxan trong suốt có thể được lắng gạn từ dung dịch aluminoxan vẫn đục. Theo phương án khác, aluminoxan vẫn đục và/hoặc đóng đông có thể được sử dụng. Aluminoxan khác có thể là metyl aluminoxan cải biến (“MMAO”) loại 3A (là sản phẩm của Akzo Chemicals, Inc. với tên thương mại là Modified Methylaluminoxane type 3A, đã được trình bày và mô tả trong patent Mỹ số 5,041,584). Nguồn MAO phù hợp có thể là dung dịch có chứa MAO, ví dụ, với lượng từ 1% theo khối lượng đến 50% theo khối lượng. Các dung dịch MAO có bán trên thị trường có thể là các dung dịch có chứa MAO với lượng từ 10% theo khối lượng đến 30% theo khối lượng là sản phẩm của Albemarle Corporation, ở Baton Rouge, La.

Như đã nêu trên, một hoặc nhiều hợp chất hữu cơ-nhôm như một hoặc nhiều hợp chất alkyl nhôm có thể được sử dụng kết hợp với aluminoxan. Ví dụ, loại alkyl nhôm có thể được sử dụng là dietyl nhôm etoxit, dietyl nhôm clorua, và/hoặc diisobutyl nhôm hydrua. Ví dụ về hợp chất trialkyl nhôm là trimetyl nhôm, trietyl nhôm (“TEAL”: *Triethylaluminum*), triisobutyl nhôm (“TiBAL”: *Triisobutylaluminum*), tri-n-hexyl nhôm, tri-n-octyl nhôm, tripropyl nhôm, tributyl nhôm, và các hợp chất tương tự khác, nhưng không chỉ giới hạn ở đó.

Dung dịch chứa thành phần xúc tác

Dung dịch chứa thành phần xúc tác có thể chỉ chứa hợp chất xúc tác hoặc có

thể chứa thêm chất hoạt hoá ngoài hợp chất xúc tác. Dung dịch chứa chất xúc tác dùng trong quá trình tinh chỉnh có thể được điều chế bằng cách hoà tan hợp chất xúc tác và các chất hoạt hoá tùy ý trong dung môi lỏng. Dung môi lỏng có thể là alkan, như C_5 đến C_{30} alkan, hoặc C_5 đến C_{10} alkan. Các hợp chất alkan mạch vòng như xyclohexan và các hợp chất thơm như toluen cũng có thể được sử dụng. Ngoài ra, dầu khoáng có thể được sử dụng làm dung môi. Dung dịch được sử dụng phải ở dạng lỏng trong điều kiện polyme hoá và phải tương đối trơ. Theo một phương án, chất lỏng được sử dụng trong dung dịch chứa hợp chất xúc tác khác với chất pha loãng được sử dụng trong huyền phù chứa thành phần xúc tác. Theo phương án khác, chất lỏng được sử dụng trong dung dịch chứa hợp chất xúc tác giống với chất pha loãng được sử dụng trong dung dịch chứa thành phần xúc tác.

Nếu dung dịch chứa chất xúc tác có chứa cả chất hoạt hoá lẫn hợp chất xúc tác, thì tỷ lệ của kim loại trong chất hoạt hoá so với kim loại trong hợp chất xúc tác trong dung dịch có thể nằm trong khoảng từ 1000:1 đến 0,5:1, từ 300:1 đến 1:1, hoặc từ 150:1 đến 1:1. Theo nhiều phương án, chất hoạt hoá và hợp chất xúc tác có mặt trong dung dịch chiếm tối đa khoảng 90% theo khối lượng, chiếm tối đa khoảng 50% theo khối lượng, chiếm tối đa khoảng 20% theo khối lượng, tốt hơn là chiếm tối đa khoảng 10% theo khối lượng, chiếm tối đa khoảng 5% theo khối lượng, chiếm chưa đến 1% theo khối lượng, hoặc chiếm khoảng từ 100 ppm đến 1% theo khối lượng, so với khối lượng của dung môi và chất hoạt hoá hoặc hợp chất xúc tác.

Dung dịch chứa thành phần xúc tác có thể chứa một hợp chất xúc tác bất kỳ trong số các hợp chất xúc tác dễ tan được mô tả trong phần các hợp chất xúc tác nêu trên. Vì chất xúc tác được hoà tan trong dung dịch, nên độ tan càng cao càng tốt. Do đó, hợp chất xúc tác trong dung dịch chứa thành phần xúc tác có thể thường là metaloxen, chất xúc tác này có thể có độ tan cao hơn so với các chất xúc tác khác.

Trong quy trình polyme hoá được mô tả dưới đây, một dung dịch bất kỳ trong số các dung dịch chứa thành phần xúc tác nêu trên có thể được kết hợp với

một huyền phù bất kỳ trong số các huyền phù chứa thành phần xúc tác nêu trên. Ngoài ra, có thể sử dụng nhiều hơn một dung dịch chứa thành phần xúc tác.

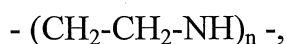
Chất phụ gia để duy trì tính liên tục/điều chỉnh tĩnh điện

Trong các quy trình tạo ra polyetylen pha khí, có thể mong muốn sử dụng một hoặc nhiều chất điều chỉnh tĩnh điện để hỗ trợ cho việc điều chỉnh các mức tĩnh điện trong thiết bị phản ứng. Như được sử dụng trong sáng chế, chất điều chỉnh tĩnh điện là một thành phần hoá học, khi được đưa vào trong thiết bị phản ứng tầng sôi, có thể tác động đến hoặc điều chỉnh điện tích tĩnh (âm, dương, hoặc bằng không) trong tầng sôi. Chất điều chỉnh tĩnh điện cụ thể được sử dụng có thể phụ thuộc vào tính chất của điện tích tĩnh, và sự lựa chọn chất điều chỉnh tĩnh điện có thể thay đổi tùy theo polyme được tạo ra và các hợp chất xúc tác một vị trí được sử dụng.

Các chất điều chỉnh tĩnh điện như nhôm stearat có thể được sử dụng. Chất điều chỉnh tĩnh điện được sử dụng có thể được chọn tùy theo khả năng của chất đó để thu nhận điện tích tĩnh ở trong tầng sôi mà không ảnh hưởng bất lợi đến năng suất. Các chất điều chỉnh tĩnh điện phù hợp khác có thể là nhôm distearat, amin etoxy hoá, và các thành phần để giảm tĩnh điện như các sản phẩm của Innospec Inc. với tên thương mại là OCTASTAT. Ví dụ, OCTASTAT 2000 là hỗn hợp gồm copolyme polysulfon, polyamin polyme, và axit sulfonic tan trong dầu.

Chất điều chỉnh tĩnh điện bất kỳ trong số các chất điều chỉnh tĩnh điện nêu trên có thể được sử dụng riêng biệt hoặc kết hợp để làm chất điều chỉnh tĩnh điện. Ví dụ, muối carboxyl kim loại có thể được kết hợp với chất điều chỉnh chứa amin (ví dụ muối carboxyl kim loại với mọi thành phần trong nhóm thuộc về nhóm sản phẩm KEMAMIN[®] (là sản phẩm của Crompton Corporation) hoặc nhóm sản phẩm ATMER[®] (là sản phẩm của ICI Americas Inc.).

Các chất phụ gia khác có thể sử dụng để duy trì tính liên tục là các chất phụ gia etylenimin có thể sử dụng theo các phương án được mô tả trong sáng chế, đó có thể là các hợp chất polyetylenimin có công thức chung như sau:



trong đó n có thể là giá trị nằm trong khoảng từ 10 đến 10.000. Các hợp chất

polyetylenimin có thể có cấu trúc mạch thẳng, mạch nhánh, hoặc siêu mạch nhánh (ví dụ tạo thành cấu trúc polyme dạng nhánh cây hoặc dạng cây). Các hợp chất này có thể là copolyme hoặc copolyme của etylenimin hoặc hỗn hợp của các loại này (dưới đây được gọi là các polyetylenimin). Mặc dù các polyme mạch thẳng được biểu diễn bằng công thức hoá học $--[CH_2-CH_2-NH]--$ có thể được sử dụng làm polyetylenimin, nhưng các chất có các nhánh bậc nhất, bậc hai và bậc ba cũng có thể được sử dụng. Polyetylenimin có bán trên thị trường có thể là hợp chất có nhánh là polyme etylenimin. Polyetylenimin phù hợp để sử dụng là sản phẩm của BASF Corporation với tên thương mại là Lupasol. Các hợp chất này có thể được điều chế sao cho có sự phân bố khối lượng phân tử rộng và hoạt tính rộng. Ví dụ về polyetylenimin có bán trên thị trường là sản phẩm của BASF phù hợp để sử dụng theo sáng chế là Lupasol FG và Lupasol WF, nhưng không chỉ giới hạn ở đó. Chất phụ gia khác có thể sử dụng để duy trì tính liên tục có thể là hỗn hợp gồm nhôm distearat và hợp chất loại amin etoxy hoá, ví dụ IRGASTAT AS-990, là sản phẩm của Huntsman (trước đây là Ciba Specialty Chemicals). Hỗn hợp gồm nhôm distearat và hợp chất loại amin etoxy hoá có thể được tạo huyền phù trong dầu khoáng, ví dụ trong Hydrobrite 380 là sản phẩm có bán trên thị trường. Ví dụ, hỗn hợp gồm nhôm distearat và hợp chất loại amin etoxy hoá có thể được tạo huyền phù trong dầu khoáng sao cho có tổng nồng độ huyền phù nằm trong khoảng từ 5% theo khối lượng đến 50% theo khối lượng, hoặc từ 10% theo khối lượng đến 40% theo khối lượng, hoặc từ 15% theo khối lượng đến 30% theo khối lượng.

Các chất phụ gia để duy trì tính liên tục hoặc các chất điều chỉnh tĩnh điện có thể được bổ sung vào thiết bị phản ứng với lượng nằm trong khoảng từ 0,05 ppm đến 200 ppm, so với khối lượng của tất cả các chất được cấp cho thiết bị phản ứng, trừ các chất tuần hoàn lại. Theo một số phương án, chất phụ gia để duy trì tính liên tục có thể được bổ sung vào thiết bị phản ứng với lượng nằm trong khoảng từ 2 ppm đến 100 ppm, hoặc với lượng nằm trong khoảng từ 4 ppm đến 50 ppm.

Thiết bị phản ứng polyme hoá pha khí

Fig.1 là sơ đồ thể hiện hệ thống thiết bị phản ứng pha khí 100, có bổ sung ít nhất hai chất xúc tác, ít nhất một chất xúc tác trong số đó được bổ sung dưới dạng chất xúc tác tinh chỉnh. Huyền phù chứa thành phần xúc tác, tốt hơn nếu đó là huyền phù dầu khoáng chứa ít nhất một chất nền và ít nhất một chất hoạt hoá, ít nhất một chất hoạt hoá có nền, và các hợp chất xúc tác tùy ý, có thể được đặt trong bình hoặc bình đựng chất xúc tác (bình chất xúc tác) 102. Theo một phương án, bình chất xúc tác 102 là bình khuấy liên tục được thiết kế để đựng các chất rắn có nồng độ đồng đều. Dung dịch chứa thành phần xúc tác, được điều chế bằng cách trộn dung môi và ít nhất một hợp chất xúc tác và/hoặc chất hoạt hoá, được đặt trong một bình khác, có thể được gọi là bình chất xúc tác tinh chỉnh 104. Huyền phù chứa thành phần xúc tác có thể được kết hợp trên đường đi vào với dung dịch chứa thành phần xúc tác để tạo ra hỗn hợp xúc tác cuối cùng. Chất tạo mầm 106, như silic oxit, nhôm oxit, hơi silic oxit hoặc mọi chất cụ thể khác có thể được bổ sung vào huyền phù và/hoặc dung dịch trên đường đi vào hoặc ở bên trong bình 102 hoặc bình 104. Tương tự, các chất hoạt hoá hoặc các hợp chất xúc tác khác có thể được bổ sung trên đường đi vào. Ví dụ, huyền phù chứa chất xúc tác thứ hai có chứa một chất xúc tác khác có thể được đưa vào từ bình chất xúc tác thứ hai. Hai huyền phù chứa chất xúc tác có thể được sử dụng làm hệ xúc tác có hoặc không có thêm chất xúc tác trong dung dịch từ bình chất xúc tác tinh chỉnh.

Huyền phù chứa thành phần xúc tác và dung dịch chứa thành phần xúc tác có thể được trộn trên đường đi vào. Ví dụ, dung dịch và huyền phù này có thể được trộn bằng cách sử dụng thiết bị trộn tĩnh 108 hoặc bình khuấy (không được thể hiện trên hình vẽ). Huyền phù chứa thành phần xúc tác và dung dịch chứa thành phần xúc tác phải được trộn trong khoảng thời gian đủ dài để cho phép hợp chất xúc tác trong dung dịch chứa thành phần xúc tác phân tán vào trong huyền phù chứa thành phần xúc tác sao cho thành phần xúc tác, ban đầu ở trong dung dịch, di chuyển đến chất hoạt hoá có nền ban đầu ở trong huyền phù. Sự kết hợp tạo ra sự phân tán đồng đều của các hợp chất xúc tác trên chất hoạt hoá có nền tạo thành hỗn hợp xúc tác. Khoảng thời gian để cho huyền phù và dung dịch tiếp xúc với nhau thường tối đa là 120 phút, ví dụ như từ 1 phút đến 60 phút, từ 5 phút đến

40 phút, hoặc từ 10 phút đến 30 phút.

Khi kết hợp các chất xúc tác, chất hoạt hoá và chất nền tùy ý hoặc các chất đồng xúc tác khác, trong các dung môi hydrocacbon ngay trước khi đi vào thiết bị phản ứng polyme hoá, thì mong muốn là sự kết hợp này sẽ tạo ra chất xúc tác mới cho quy trình polyme hoá trong khoảng thời gian chưa đến 1 giờ, chưa đến 30 phút, hoặc chưa đến 15 phút. Thời gian kết hợp càng ngắn thì hiệu quả càng cao, vì chất xúc tác mới đã có sẵn trước khi đi vào thiết bị phản ứng, khiến cho có thể tăng nhanh lưu lượng.

Theo phương án khác, alkyl nhôm, alkyl nhôm etoxy hoá, aluminoxan, chất giảm tĩnh điện hoặc chất hoạt hoá borat, như C_1 đến C_{15} alkyl nhôm (ví dụ tri-isobutyl nhôm, trimetyl nhôm hoặc các chất tương tự khác), C_1 đến C_{15} alkyl nhôm etoxy hoá hoặc metyl aluminoxan, etyl aluminoxan, isobutylaluminoxan, aluminoxan cải biến hoặc các chất tương tự khác được bổ sung vào hỗn hợp gồm huyền phù và dung dịch trên đường đi vào. Hợp chất alkyl, chất giảm tĩnh điện, chất hoạt hoá borat và/hoặc aluminoxan có thể được bổ sung trực tiếp từ bình alkyl 110 vào hỗn hợp gồm dung dịch và huyền phù, hoặc có thể được bổ sung qua dòng chất mang alkan bổ sung (như isopentan, hexan, heptan, và/hoặc octan), ví dụ từ bình hydrocacbon 112. Hợp chất alkyl, chất giảm tĩnh điện, chất hoạt hoá borat và/hoặc aluminoxan bổ sung có thể có mặt với tỷ lệ chiếm tối đa khoảng 500 ppm, chiếm từ 1 ppm đến 300 ppm, từ 10 ppm đến 300 ppm, hoặc từ 10 ppm đến 100 ppm. Các dòng chất mang có thể được sử dụng là isopentan và/hoặc hexan, và các chất tương tự khác. Chất mang có thể được bổ sung vào hỗn hợp gồm huyền phù và dung dịch, thường ở tốc độ bằng từ 0,5 pao/giờ đến 60 pao/giờ (từ 0,2 kg/giờ đến 27 kg/giờ). Tương tự, khí mang 114, như nitơ, argon, etan, propan và các chất tương tự khác, có thể được bổ sung vào hỗn hợp gồm huyền phù và dung dịch trên đường đi vào. Thông thường, khí mang có thể được bổ sung ở tốc độ bằng từ 1 pao/giờ đến 100 pao/giờ (từ 0,4 kg/giờ đến 45 kg/giờ), hoặc từ 1 pao/giờ đến 50 pao/giờ (từ 0,4 kg/giờ đến 23 kg/giờ), hoặc từ 1 pao/giờ đến 25 pao/giờ (từ 0,4 kg/giờ đến 11 kg/giờ).

Theo phương án khác, dòng chất mang lỏng được đưa vào trong hỗn hợp

gồm dung dịch và huyền phù đang di chuyển theo hướng đi xuống. Hỗn hợp gồm dung dịch, huyền phù và dòng chất mang lỏng có thể chảy qua thiết bị trộn hoặc chiều dài của ống trộn trước khi tiếp xúc với dòng khí mang.

Tương tự, comonome 116, như 1-buten, 1-hexen, alpha-olefin khác hoặc diolefin, có thể được bổ sung vào hỗn hợp gồm huyền phù và dung dịch trên đường đi vào. Sau đó, hỗn hợp huyền phù/dung dịch đi qua ống phun 120 vào thiết bị phản ứng 122. Theo một số phương án, ống phun có thể phun hỗn hợp huyền phù/dung dịch tạo thành sol khí. Có thể sử dụng mọi cấu trúc và kích thước ống phun phù hợp để tạo sol khí và/hoặc phun hỗn hợp huyền phù/dung dịch.

Theo một phương án, dòng khí 124, như khí tuần hoàn, hoặc khí tuần hoàn lại 126, monome, nitơ, hoặc các chất khác được đưa vào trong ống chất nền 128 bao quanh ống phun 120. Để hỗ trợ tạo ra các hạt phù hợp trong thiết bị phản ứng 122, chất tạo mầm 118, như hơi silic oxit, có thể được bổ sung trực tiếp vào thiết bị phản ứng 122.

Khi chất xúc tác metaloxen hoặc chất xúc tác tương tự khác được sử dụng trong thiết bị phản ứng pha khí, thì oxy hoặc flobenzen có thể được bổ sung trực tiếp vào thiết bị phản ứng 122 hoặc được bổ sung vào dòng khí 126 để điều chỉnh tốc độ polyme hoá. Do đó, khi chất xúc tác metaloxen (chất này nhạy với oxy hoặc flobenzen) được sử dụng kết hợp với chất xúc tác khác (chất này không nhạy với oxy) trong thiết bị phản ứng pha khí, thì oxy có thể được sử dụng để làm thay đổi tốc độ polyme hoá của metaloxen so với tốc độ polyme hoá của chất xúc tác khác. Ví dụ về hỗn hợp chất xúc tác là bis(n-propyl xyclopentadienyl)ziricon diclorua và $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBn}_2$, trong đó Me là metyl, hoặc bis(indenyl)ziricon diclorua và $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHHfBn}_2$, trong đó Me là metyl. Ví dụ, nếu nồng độ oxy trong nitơ nạp vào thiết bị thay đổi trong khoảng từ 0,1 ppm đến 0,5 ppm, thì lượng polyme được tạo ra từ bisindenyl ZrCl_2 sẽ giảm đi đáng kể và lượng tương đối của polyme được tạo ra từ $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHHfBn}_2$ sẽ tăng lên. Tài liệu WO/1996/09328 mô tả cách bổ sung nước hoặc cacbon dioxit vào thiết bị phản ứng polyme hoá pha khí, ví dụ, nhằm các mục đích tương tự. Theo một phương án, nhiệt độ tiếp xúc

của huyền phù và dung dịch nằm trong khoảng từ 0°C đến 80°C, từ 0°C đến 60°C, từ 10°C đến 50°C, và từ 20°C đến 40°C.

Phạm vi của sáng chế không bị giới hạn ở ví dụ nêu trên, vì sáng chế có thể sử dụng các dung dịch và huyền phù khác. Ví dụ, một huyền phù có thể được kết hợp với hai hoặc nhiều hơn hai dung dịch có chứa các hợp chất xúc tác và/hoặc các chất hoạt hoá giống nhau hoặc khác nhau. Tương tự, một dung dịch có thể được kết hợp với hai hoặc nhiều hơn hai huyền phù, trong đó mỗi huyền phù có các chất nền giống nhau hoặc khác nhau, và chứa các hợp chất xúc tác và/hoặc các chất hoạt hoá giống nhau hoặc khác nhau. Tương tự, hai hoặc nhiều hơn hai huyền phù kết hợp với hai hoặc nhiều hơn hai dung dịch, tốt hơn nếu kết hợp trên đường đi vào, trong đó mỗi huyền phù có các chất nền giống nhau hoặc khác nhau và có thể chứa các hợp chất xúc tác và/hoặc các chất hoạt hoá giống nhau hoặc khác nhau, và các dung dịch chứa các hợp chất xúc tác và/hoặc các chất hoạt hoá giống nhau hoặc khác nhau. Ví dụ, huyền phù có thể chứa một chất hoạt hoá có nền và hai hợp chất xúc tác khác nhau, và hai dung dịch, mỗi dung dịch chứa một trong số các chất xúc tác trong huyền phù, mỗi dung dịch được kết hợp độc lập, trên đường đi vào, với huyền phù.

Sử dụng hỗn hợp xúc tác để điều chỉnh các tính chất của sản phẩm

Các tính chất của sản phẩm polyme có thể được điều chỉnh bằng cách điều chỉnh thời gian, nhiệt độ, nồng độ, và trình tự trộn dung dịch, huyền phù và mọi chất bổ sung tùy ý khác (các chất tạo mầm, các hợp chất xúc tác, các chất hoạt hoá, v.v.) nêu trên. Sự phân bố MWD, sự phân bố SCBD, lượng tương đối của polyme được tạo ra bằng cách sử dụng mỗi chất xúc tác, và các tính chất khác của polyme được tạo ra cũng có thể thay đổi bằng cách điều chỉnh các thông số của quy trình. Có thể điều chỉnh mọi thông số của quy trình, như điều chỉnh nồng độ hydro trong hệ thống polyme hoá, hoặc thay đổi lượng chất xúc tác thứ nhất trong hệ thống polyme hoá, thay đổi lượng chất xúc tác thứ hai trong hệ thống polyme hoá, và các thay đổi tương tự khác. Có thể điều chỉnh các thông số khác của quy trình, như thay đổi tỷ lệ tương đối của các chất xúc tác trong quy trình polyme hoá

(và tùy ý điều chỉnh tốc độ nạp riêng biệt của các chất xúc tác để giữ năng suất polyme ổn định hoặc không đổi). Nồng độ của các chất phản ứng trong thiết bị phản ứng 122 có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi lượng chất lỏng hoặc chất khí được rút ra hoặc tháo ra từ quy trình, thay đổi lượng và/hoặc thành phần của chất lỏng thu hồi và/hoặc chất khí thu hồi được đưa trở lại quy trình polyme hoá, trong đó chất lỏng thu hồi hoặc chất khí thu hồi có thể được thu hồi từ polyme lấy ra từ quy trình polyme hoá. Có thể điều chỉnh các thông số khác, như thay đổi nhiệt độ polyme hoá, thay đổi áp suất riêng phần của etylen trong quy trình polyme hoá, thay đổi tỷ lệ etylen so với comonome trong quy trình polyme hoá, hoặc thay đổi tỷ lệ chất hoạt hoá so với kim loại chuyển tiếp trong chuỗi phản ứng, và các dạng tương tự khác. Có thể điều chỉnh các thông số phụ thuộc vào thời gian, như thay đổi tốc độ nạp tương đối của huyền phù hoặc dung dịch, thay đổi thời gian trộn, nhiệt độ và/hoặc mức độ bổ sung hỗn hợp gồm huyền phù và dung dịch trên đường đi vào, mức độ bổ sung các loại chất hoạt hoá khác nhau vào quy trình polyme hoá, và mức độ bổ sung oxy hoặc flobenzen hoặc chất xúc tác khác vào quy trình polyme hoá. Mọi dạng kết hợp của các phương án điều chỉnh nêu trên có thể được sử dụng để điều chỉnh các tính chất của sản phẩm polyme cuối.

Theo một phương án, sự phân bố SCBD của sản phẩm polyme được xác định ở các khoảng thời gian cách đều nhau và một trong số các thông số nêu trên của quy trình, như nhiệt độ, tốc độ nạp hợp chất xúc tác, tỷ lệ của hai hoặc nhiều hơn hai chất xúc tác so với nhau, tỷ lệ comonome so với monome, áp suất riêng phần của monome, và/hoặc nồng độ hydro, được thay đổi để tạo ra thành phần ở mức mong muốn, nếu cần. Sự phân bố SCBD có thể được xác định bằng kỹ thuật chưng cất phân đoạn rửa giải tăng nhiệt độ (TREF), hoặc các kỹ thuật tương tự khác. Như được mô tả trong các ví dụ, kỹ thuật TREF có thể xác định sự phân bố SCBD dưới dạng hàm số của nhiệt độ rửa giải. Có thể sử dụng các kỹ thuật kết hợp với nhau, như xác định sự phân bố khối lượng phân tử của nhiều phân đoạn rửa giải bằng kỹ thuật sắc ký thẩm gel (GPC: *Gel Permeation Chromatography*), như được mô tả dưới đây.

Theo một phương án, tính chất của sản phẩm polyme được xác định trực tiếp và đáp lại sự thay đổi tỷ lệ của các chất xúc tác được kết hợp. Theo một phương án, tỷ lệ mol của hợp chất xúc tác trong huyền phù chứa thành phần xúc tác so với hợp chất xúc tác trong dung dịch chứa thành phần xúc tác, sau khi trộn huyền phù và dung dịch để tạo ra hỗn hợp xúc tác cuối, là từ 500:1 đến 1:500, hoặc từ 100:1 đến 1:100, hoặc từ 50:1 đến 1:50, hoặc từ 10:1 đến 1:10, hoặc từ 5:1 đến 1:5. Theo phương án khác, tỷ lệ mol của hợp chất xúc tác thuộc nhóm 15 trong huyền phù so với hợp chất xúc tác metaloxen phối tử trong dung dịch, sau khi trộn huyền phù và dung dịch để tạo ra hỗn hợp xúc tác, là 500:1, 100:1, 50:1, 10:1, 5:1, 1:5, 1:10, 1:100, hoặc 1:500. Tính chất của sản phẩm được xác định có thể là độ nhớt động lực lưu biến trượt, chỉ số dòng, chỉ số nóng chảy, tỷ trọng, sự phân bố MWD, hàm lượng comonome, sự phân bố SCBD, và các dạng kết hợp của các thông số này của sản phẩm polyme. Các polyme polyetylen được mô tả trong sáng chế có thể là các polyme một hình thái hoặc nhiều hình thái trên các đường cong phân bố MWD và/hoặc SCBD được xác định bằng các kỹ thuật GPC và TREF tương ứng. Theo phương án khác, khi tỷ lệ của các hợp chất xúc tác có thay đổi, thì tốc độ đưa hỗn hợp xúc tác vào thiết bị phản ứng, hoặc các thông số khác của quy trình, cũng thay đổi để duy trì năng suất mong muốn.

Các tác giả sáng chế dù không định ràng buộc hoặc giới hạn sáng chế này ở bất cứ lý thuyết nào, nhưng vẫn tin rằng các quy trình được mô tả trong sáng chế làm cho hợp chất xúc tác trong dung dịch được giữ cố định ở bên trong và bên trên chất nền, tốt hơn là chất hoạt hoá có nền. Sẽ tốt hơn nếu như các phương pháp được mô tả trong sáng chế làm cho hệ xúc tác có nền được giữ cố định trên đường đi vào khi được đưa vào trong thiết bị phản ứng sẽ tạo ra polyme có các tính chất phù hợp, với hình thái hạt, tỷ trọng khối phù hợp, hoặc có hoạt độ của các chất xúc tác cao hơn và không cần có thêm thiết bị để đưa dung dịch chứa hợp chất xúc tác vào thiết bị phản ứng, cụ thể là thiết bị phản ứng pha khí hoặc pha huyền phù.

Quy trình polyme hoá

Hệ xúc tác có thể được sử dụng để polyme hoá một hoặc nhiều olefin để từ đó tạo ra một hoặc nhiều sản phẩm polyme. Mọi quy trình polyme hoá phù hợp đều có thể được sử dụng, ví dụ như các quy trình polyme hoá pha dung dịch, pha huyền phù, và/hoặc pha khí có áp suất cao, nhưng không chỉ giới hạn ở đó. Trong các phương án áp dụng các kỹ thuật khác, ngoài kỹ thuật polyme hoá pha khí, có thể sử dụng các thông số thay đổi cho hệ thống bổ sung chất xúc tác giống như hệ thống đã được mô tả dựa vào Fig.1. Ví dụ, hệ thống cấp liệu tinh chỉnh có thể được dùng để cung cấp chất xúc tác vào thiết bị phản ứng pha huyền phù tuần hoàn để điều chế copolyme polyetylen.

Các thuật ngữ “polyetylen” và “copolyme polyetylen” dùng để chỉ polyme có ít nhất 50% theo khối lượng là các đơn vị dẫn xuất etylen. Theo nhiều phương án, polyetylen có thể có ít nhất 70% theo khối lượng là các đơn vị dẫn xuất etylen, ít nhất 80% theo khối lượng là các đơn vị dẫn xuất etylen, ít nhất 90% theo khối lượng là các đơn vị dẫn xuất etylen, ít nhất 95% theo khối lượng là các đơn vị dẫn xuất etylen, hoặc 100% theo khối lượng là các đơn vị dẫn xuất etylen. Các polyme polyetylen được mô tả trong sáng chế thường là các copolyme, nhưng cũng có thể có trime, có một hoặc nhiều đơn vị monome khác. Như được mô tả trong sáng chế, polyetylen có thể có, ví dụ, ít nhất một hoặc nhiều olefin hoặc comonome khác. Các comonome phù hợp có thể chứa từ 3 đến 16 nguyên tử cacbon, từ 3 đến 12 nguyên tử cacbon, từ 4 đến 10 nguyên tử cacbon, và từ 4 đến 8 nguyên tử cacbon. Ví dụ về comonome là propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 1-hepten, 1-octen, 4-metylpent-1-en, 1-dexen, 1-dodexen, 1-hexadexen, và các loại tương tự khác, nhưng không chỉ giới hạn ở đó.

Quay lại Fig.1, thiết bị phản ứng tầng sôi 122 có thể có vùng phản ứng 130 và vùng giảm tốc độ 132. Vùng phản ứng 130 có thể có tầng phản ứng 134 chứa các hạt polyme đang lớn dần, các hạt polyme đã được tạo ra và một lượng nhỏ các hạt chất xúc tác được tạo tầng sôi bằng dòng khí monome liên tục và chất pha loãng để tản nhiệt do polyme hoá đi qua vùng phản ứng. Theo cách tùy chọn, một số loại khí tuần hoàn kín 124 có thể được làm lạnh và nén tạo thành pha lỏng để làm tăng khả năng tản nhiệt của dòng khí tuần hoàn khi được dẫn nạp lại vào vùng

phản ứng. Tốc độ phù hợp của dòng khí có thể đã được xác định khi tiến hành thực nghiệm. Dòng khí monome mới nạp vào dòng khí tuần hoàn có thể có tốc độ nạp bằng tốc độ rút sản phẩm polyme hạt và monome liên quan ra khỏi thiết bị phản ứng và thành phần khí đi qua thiết bị phản ứng có thể được điều chỉnh để duy trì thành phần khí ở trạng thái gần như ổn định trong vùng phản ứng. Khí đi ra khỏi vùng phản ứng 130 có thể đi vào vùng giảm tốc độ 132 ở đó các hạt bị cuốn theo sẽ được loại ra, ví dụ do chảy chậm và rơi trở lại vùng phản ứng 130. Nếu muốn, các hạt mịn hơn bị cuốn theo và bụi có thể được loại ra trong hệ thống tách 136, như xyclon và/hoặc thiết bị lọc tinh chế. Khí 124 có thể đi qua thiết bị trao đổi nhiệt 138 ở đó ít nhất một phần nhiệt do polyme hoá có thể được hấp thu. Sau đó, khí này có thể được nén trong thiết bị nén 140 và được đưa trở lại vùng phản ứng 130.

Nhiệt độ tăng sôi trong thiết bị phản ứng có thể là trên khoảng 30°C, khoảng 40°C, khoảng 50°C, khoảng 90°C, khoảng 100°C, khoảng 110°C, khoảng 120°C, khoảng 150°C, hoặc cao hơn. Thông thường, nhiệt độ trong thiết bị phản ứng được thiết lập ở nhiệt độ cao nhất cho phép có tính đến nhiệt độ nung kết sản phẩm polyme trong thiết bị phản ứng. Do đó, theo một phương án, giới hạn trên của khoảng nhiệt độ là nhiệt độ nóng chảy của copolyme polyetylen được tạo ra trong thiết bị phản ứng. Tuy nhiên, nhiệt độ càng cao thì có thể làm cho sự phân bố MWD càng hẹp, tình trạng này có thể được cải thiện bằng cách bổ sung chất xúc tác MCN, hoặc các chất đồng xúc tác khác, như được mô tả trong sáng chế.

Khí hydro có thể được sử dụng trong quy trình polyme hoá olefin để điều chỉnh các tính chất của sản phẩm polyolefin cuối. Khi sử dụng một số hệ xúc tác, nồng độ (áp suất riêng phần) của hydro tăng lên có thể làm tăng chỉ số nóng chảy (*MI: Melt Index*) hoặc chỉ số dòng (*FI: Flow Index*) của copolyme polyetylen được tạo ra. Do đó, chỉ số nóng chảy có thể bị ảnh hưởng bởi nồng độ hydro. Lượng hydro được sử dụng trong quy trình polyme hoá có thể được biểu diễn dưới dạng tỷ lệ mol so với tổng lượng monome có thể polyme hoá, ví dụ etylen, hoặc hỗn hợp gồm etylen và hexen hoặc propylen.

Lượng hydro được sử dụng trong quy trình polyme hoá có thể là lượng cần

thiết để đạt được chỉ số nóng chảy mong muốn của polyme polyolefin cuối. Ví dụ, tỷ lệ mol của hydro so với tổng lượng monome (H_2 :monome) có thể lớn hơn 0,0001, lớn hơn 0,0005, hoặc lớn hơn 0,001. Ngoài ra, tỷ lệ mol của hydro so với tổng lượng monome (H_2 :monome) có thể nhỏ hơn 10, nhỏ hơn 5, nhỏ hơn 3, và nhỏ hơn 0,10. Khoảng giá trị mong muốn cho tỷ lệ mol của hydro so với monome có thể là mọi dạng kết hợp của mỗi giới hạn trên cho tỷ lệ mol với mỗi giới hạn dưới cho tỷ lệ mol được nêu trong sáng chế. Nói cách khác, lượng hydro trong thiết bị phản ứng ở thời điểm bất kỳ có thể có giá trị tối đa khoảng 5.000 ppm, tối đa khoảng 4.000 ppm theo phương án khác, tối đa khoảng 3.000 ppm, hoặc nằm trong khoảng từ 50 ppm đến 5.000 ppm, hoặc nằm trong khoảng từ 50 ppm đến 2.000 ppm theo phương án khác. Lượng hydro trong thiết bị phản ứng có thể nằm trong khoảng từ giá trị thấp bằng khoảng 1 ppm, khoảng 50 ppm, hoặc khoảng 100 ppm đến giá trị cao bằng khoảng 400 ppm, khoảng 800 ppm, khoảng 1.000 ppm, khoảng 1.500 ppm, hoặc khoảng 2.000 ppm theo khối lượng. Ngoài ra, tỷ lệ của hydro so với tổng lượng monome (H_2 :monome) có thể nằm trong khoảng từ 0,00001:1 đến 2:1, từ 0,005:1 đến 1,5:1, hoặc từ 0,0001:1 đến 1:1. Một hoặc nhiều giá trị áp suất của thiết bị phản ứng trong quy trình polyme hoá pha khí (có một tầng hoặc có từ hai tầng trở lên) có thể thay đổi trong khoảng từ 690 kPa (100 psig) đến 3448 kPa (500 psig), trong khoảng từ 1379 kPa (200 psig) đến 2759 kPa (400 psig), hoặc trong khoảng từ 1724 kPa (250 psig) đến 2414 kPa (350 psig).

Thiết bị phản ứng pha khí có thể có khả năng tạo ra từ 10 kg polyme trong mỗi giờ (25 pao/giờ) đến 90900 kg/giờ (200000 pao/giờ), hoặc nhiều hơn, và trên 455 kg/giờ (1.000 pao/giờ), trên 4540 kg/giờ (10000 pao/giờ), trên 11300 kg/giờ (25000 pao/giờ), trên 15900 kg/giờ (35000 pao/giờ), và trên 22700 kg/giờ (50000 pao/giờ), và từ 29000 kg/giờ (65000 pao/giờ) đến 45500 kg/giờ (100000 pao/giờ).

Như đã nêu, quy trình polyme hoá pha huyền phù cũng có thể được sử dụng theo các phương án thực hiện sáng chế. Quy trình polyme hoá pha huyền phù thường sử dụng áp suất nằm trong khoảng từ 101 kPa (1 atm) đến 5.070 kPa

(50 atm) hoặc cao hơn, và nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0°C đến 120°C, và cụ thể hơn là từ 30°C đến 100°C. Trong quy trình polyme hoá pha huyền phù, huyền phù chứa polyme hạt rắn có thể được tạo ra trong chất pha loãng lỏng dùng trong môi trường polyme hoá, trong đó có thể bổ sung etylen, comonome và hydro cùng với chất xúc tác. Huyền phù chứa chất pha loãng có thể được loại bỏ không liên tục hoặc liên tục ra khỏi thiết bị phản ứng, còn các thành phần dễ bay hơi được tách ra khỏi polyme và được tuần hoàn lại, tùy ý sau khi chưng cất, vào thiết bị phản ứng. Chất pha loãng lỏng được dùng trong môi trường polyme hoá có thể là alkan có từ 3 đến 7 nguyên tử cacbon, ví dụ như alkan mạch nhánh. Môi trường được sử dụng phải ở dạng lỏng trong điều kiện polyme hoá và phải tương đối trơ. Khi môi trường propan được sử dụng, thì quy trình polyme hoá phải được tiến hành với điều kiện nhiệt độ và áp suất tối hạn của chất pha loãng trong phản ứng. Theo một phương án, môi trường hexan, isopentan, hoặc isobutan có thể được sử dụng. Huyền phù có thể được tuần hoàn trong hệ thống quay vòng liên tục.

Sản phẩm polyetylen có thể có tỷ số chỉ số nóng chảy (MIR hoặc I_{21}/I_2) nằm trong khoảng từ 5 đến 300, hoặc từ 10 đến dưới 150, hoặc, theo nhiều phương án, từ 15 đến 50. Chỉ số dòng (FI, HLMI hoặc I_{21}) có thể được xác định theo phương pháp ASTM D1238 (ở nhiệt độ 190°C, với khối lượng 21,6 kg). Chỉ số nóng chảy (MI, I_2) có thể được xác định theo phương pháp ASTM D1238 (ở nhiệt độ 190°C, với khối lượng 2,16 kg).

Tỷ trọng có thể được xác định theo phương pháp ASTM D-792. Tỷ trọng được biểu diễn theo đơn vị gam trên xentimét khối (g/cm^3), trừ trường hợp có quy định khác. Polyetylen có thể có tỷ trọng nằm trong khoảng từ giá trị tỷ trọng thấp bằng khoảng 0,89 g/cm^3 , 0,90 g/cm^3 , hoặc 0,91 g/cm^3 đến giá trị tỷ trọng cao bằng khoảng 0,95 g/cm^3 , 0,96 g/cm^3 , hoặc 0,97 g/cm^3 . Polyetylen có thể có tỷ trọng khối, được xác định theo phương pháp ASTM D1895 loại B, nằm trong khoảng từ 0,25 g/cm^3 đến 0,5 g/cm^3 . Ví dụ, tỷ trọng khối của polyetylen có thể nằm trong khoảng từ giá trị tỷ trọng thấp bằng khoảng 0,30 g/cm^3 , 0,32 g/cm^3 , hoặc 0,33 g/cm^3 đến giá trị tỷ trọng cao bằng khoảng 0,40 g/cm^3 , 0,44 g/cm^3 , hoặc

0,48 g/cm³.

Polyetylen có thể phù hợp để làm các sản phẩm như màng mỏng, sợi, vải không dệt và/hoặc vải dệt, sản phẩm đúc ép, và/hoặc sản phẩm đúc khuôn. Ví dụ về màng mỏng là màng phun hoặc màng đúc được tạo ra bằng cách đúc ép một lớp, đồng đúc ép hoặc cán lớp, có thể dùng làm màng co rút, màng mỏng dính, màng kéo căng, màng chống thấm, màng định hướng, bao bì thực phẩm, túi chịu tải nặng, túi đựng hàng tạp hoá, bao bì thực phẩm nướng hoặc đông lạnh, bao bì dược phẩm, tấm lót công nghiệp, các loại màng, v.v. trong các ứng dụng có tiếp xúc với thực phẩm và không tiếp xúc với thực phẩm, các loại màng và tấm dùng trong nông nghiệp. Ví dụ về sợi là các kỹ thuật kéo sợi nóng chảy, kéo sợi trong dung dịch và phun sợi nóng chảy dùng để tạo ra vải dệt hoặc không dệt làm tấm lọc, vải tã lót, các sản phẩm vệ sinh, quần áo y tế, vải địa kỹ thuật, v.v.. Ví dụ về sản phẩm đúc ép là vật liệu ống, vật liệu ống y tế, vật liệu bọc dây và cáp, ống, màng địa kỹ thuật, và tấm lót hồ ao. Ví dụ về sản phẩm đúc khuôn là các cấu trúc một lớp và nhiều lớp trong các quy trình đúc áp lực hoặc đúc xoay hoặc đúc thổi có dạng chai, bình, vật phẩm rỗng dung tích lớn, hộp cứng đựng thực phẩm và đồ chơi, v.v..

Ví dụ thực hiện sáng chế

Phần dưới đây mô tả các ví dụ thực hiện sáng chế để giúp hiểu rõ hơn về phần mô tả trên đây, và phạm vi của sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này. Các phần, tỷ lệ và tỷ lệ phần trăm đều được xác định theo khối lượng, trừ trường hợp có quy định khác.

Như được mô tả trong sáng chế, comonome, như C₄-C₈ alpha-olefin được đưa vào phản ứng polyme hoá, cùng với monome etylen, để tạo nhánh mạch ngắn (SCB) trong copolyme polyetylen. Loại, lượng, và sự phân bố SCB trong một phân tử và/hoặc giữa các phân tử khác nhau trong polyme có thể có ảnh hưởng lớn đến hình thái tinh thể, khả năng tạo mạch liên kết, tỷ trọng của nhựa, mức độ dễ gia công, độ cứng, độ dẻo, các tính chất quang học, sự phân bố chỉ số nóng chảy, và các tính chất hàn nhiệt của polyme.

Trái lại, nhánh mạch dài (LCB) là các nhánh có độ dài tương đương với độ dài mạch xoắn tới hạn của chuỗi polyme mạch thẳng. Các mạch như vậy có ảnh hưởng lớn đến các khía cạnh khác nhau về tính chất lưu biến của polyme và, do đó, ảnh hưởng đến hiệu suất của polyme trong quá trình sản xuất. Nhờ có tính chất dẫn dài ra, nên LCB cũng có thể có ảnh hưởng rõ rệt đến độ dẻo của sản phẩm được chế tạo do hiệu ứng định hướng. Hydro có thể được đưa vào phản ứng polyme hoá để điều chỉnh khối lượng phân tử. Hydro đóng vai trò là tác nhân kết thúc mạch, đặc biệt là để thay thế phân tử monome hoặc comonome trong phản ứng. Hydro dừng việc tạo ra mạch polyme hiện thời, và cho phép bắt đầu tạo ra mạch polyme mới.

Các polyme polyetylen có độ cứng, độ dẻo và mức độ dễ gia công được cải thiện

Nhiều hệ xúc tác polyme đã được phát triển để tạo ra các tổ hợp khác nhau cho độ cứng, độ dẻo và mức độ dễ gia công (S/T/P) thông qua việc điều chỉnh thành phần trực tiếp, ví dụ bằng cách sử dụng các hệ xúc tác tinh chỉnh như được mô tả dựa vào Fig.1. Các hệ xúc tác này tận dụng lợi thế của một tập hợp gồm các hợp chất xúc tác có khả năng tạo ra sản phẩm có sự phân bố thành phần trực giao rộng (BOCD), hoặc sản phẩm có sự phân bố thành phần rộng (*BCD: Broad Composition Distribution*) mà không có nhánh mạch dài (LCB), như được nêu trong sáng chế. Sự kết hợp này cho phép điều chỉnh các thông số để tạo ra các thuộc tính S/T/P vượt trội hơn so với các sản phẩm hiện có.

Các ý tưởng sáng tạo của sáng chế được xác nhận bằng cách sử dụng các quy trình polyme hoá được thực hiện trong hai lần sản xuất thử nghiệm. Bảng 1 thể hiện các polyme được tạo ra ở lần thứ nhất sản xuất thử nghiệm. Lần sản xuất thử nghiệm này được thực hiện bằng cách sử dụng cặp chất xúc tác gồm có chất xúc tác có công thức (III) và hỗn hợp xúc tác có công thức (IV-A) và (IV-B), các chất xúc tác này được mang trên một chất nền chung là SMAO (silic oxit-metylaluminovan) ở các tỷ lệ khác nhau. Tất cả các lần sản xuất thử nghiệm đều được thực hiện ở nhiệt độ khoảng 78°C, ví dụ ở nhiệt độ từ 77,3°C đến 78,9°C.

Lần thứ nhất sản xuất thử nghiệm đã xác nhận ý tưởng là tạo ra rất nhiều sản phẩm khác nhau bằng một cặp chất xúc tác cố định được trộn với nhau, từ đó có thể thu được các sản phẩm khác nhau khi thay đổi tỷ lệ của hai chất xúc tác. Các sản phẩm được tạo ra có chỉ số MI và tỷ trọng giống như các sản phẩm hiện có để có thể tiến hành đánh giá màng thổi.

Trong bảng 1, các polyme 1-1, 1-8, 1-9, và 1-10 là các mẫu đối chứng được tạo ra để so sánh với các polyme thử nghiệm từ 1-2 đến 1-7 được mô tả theo các phương án thực hiện sáng chế. Các polyme đối chứng 1-8 và 1-9 được tạo ra bằng cách sử dụng chất xúc tác dimethylsilyl-bis-(tetrahydroindenyl) zirconium dichlorua, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$. Hệ xúc tác này, và các polyme tương ứng có thể được tạo ra bằng cách sử dụng các hệ xúc tác này, được mô tả trong patent Mỹ số 6,255,426 của Lue, và các đồng tác giả, dưới đây gọi tắt là “patent ’426”. Các polyme 1-1 và 1-10 được tạo ra bằng cách sử dụng chất xúc tác nguyên chất có công thức (III) được mang trên chất nền SMAO.

Việc đánh giá màng thổi trên các polyme thu được từ lần thứ nhất sản xuất thử nghiệm bằng cách sử dụng hệ xúc tác hỗn hợp làm ví dụ (các polyme từ 1-2 đến 1-4) cho thấy sự cải thiện đáng kể về các tính chất S/T/P của các hỗn hợp, so với các polyme được tạo ra bằng cách sử dụng các chất xúc tác khác. Mức độ dễ gia công của các polyme được biểu diễn bằng giá trị MIR, được thể hiện trong bảng 1, giá trị này là tỷ số I-21/I-2. Giá trị MIR càng cao chứng tỏ polyme càng dễ gia công.

Fig.2 là đồ thị 200 so sánh độ cứng, độ dẻo và mức độ dễ gia công của một số polyme khác nhau. Trục-x 202 biểu diễn độ cứng, được xác định bằng giá trị trung bình theo hướng dọc máy và hướng ngang máy của 1% môđun cắt tuyến. Trục-y 204 biểu diễn độ bền va đập theo phương pháp búa rơi theo đơn vị g/mil. Các trị số được thể hiện trên đồ thị 200 tương ứng với các số hiệu kết quả được thể hiện trong bảng 2. Đường nét đứt 206 tương ứng với mối quan hệ giữa môđun và độ bền va đập theo phương pháp búa rơi của các polyme được mô tả trong patent ’426, tức là các polyme đối chứng 1-8 và 1-9 (các kết quả từ 9 đến 12 trong bảng 2 và trên Fig.2). Để kiểm tra, hai kích cỡ màng (FG: *Film Gauge*) khác nhau

được tạo ra cho mỗi polyme, 1 mil (25,4 μm) và 2 mil (50,8 μm), hai màng này được đúc ép từ một khe hở khuôn cỡ 60 mil (1,52 mm) ở tỷ số thổi (*BUR: Blow-Up Ratio*) bằng 2,5. Đối với các polyme thử nghiệm, các kết quả từ 5 đến 8, màng càng dày thì độ bền va đập theo phương pháp búa rơi và độ cứng càng tăng cao.

Như được thể hiện trên Fig.2, các polyme thử nghiệm 1-2 và 1-4 (các kết quả từ 5 đến 8 trong bảng 2 và trên Fig.2) có mối quan hệ giữa môđun và độ bền va đập theo phương pháp búa rơi tương tự với các polyme đối chứng 1-1 và 1-10 (các kết quả từ 1 đến 4 trong bảng 2 và trên Fig.2), ví dụ sự giảm theo hàm số mũ của độ bền va đập theo phương pháp búa rơi khi môđun tăng lên. Tuy nhiên, so với mối quan hệ được thể hiện bằng đường 206 của các polyme đối chứng 1-8 và 1-9, các polyme thử nghiệm 1-2 và 1-4 có mối quan hệ giữa môđun và độ bền va đập theo phương pháp búa rơi được cải thiện đáng kể. Ngoài ra, giá trị MIR của các polyme thử nghiệm 1-2 và 1-4 cao hơn (cỡ khoảng 50-60 so với cỡ khoảng 20-30) so với các polyme đối chứng 1-1 và 1-10, cho thấy rằng các polyme thử nghiệm dễ gia công hơn ở giá trị MI tương đương hoặc tương tự.

Sự khác biệt đạt được còn được thể hiện trong bảng 3. Bảng 3 là bảng biểu diễn các kết quả thu được từ các polyme được tạo ra ở lần thử nhất sản xuất thử nghiệm. Các polyme thử nghiệm được thể hiện trong các cột 1-2 và 1-4, trong đó các số nhận dạng polyme tương ứng với các polyme trong bảng 1. Như được mô tả dựa vào Fig.2, các giá trị MIR của hai polyme thử nghiệm cao hơn so với các giá trị này của các polyme đối chứng 1-10, 1-1, 1-9 và 1-8, cho thấy tính chất dễ gia công hơn. Kết quả này còn được xác nhận bằng các giá trị tải trọng động cơ thu được, các giá trị này thể hiện công suất cần thiết để thổi các mẫu màng mỏng ở một tỷ lệ đầu ra cho trước dưới dạng tỷ lệ so với tổng công suất khả dụng. Các giá trị tải trọng động cơ của hai polyme thử nghiệm thường thấp hơn so với các polyme đối chứng và sẽ trở nên rõ rệt nhất khi so sánh dựa trên cơ sở giá trị MI tương đương, ví dụ polyme thử nghiệm 1-2 so với các polyme đối chứng 1-10, 1-11 và 1-9. Tương tự, kết quả so sánh các giá trị năng lượng riêng đầu ra (*E.S.O.: Energy Specific Output*) trong bảng 3 cho thấy rõ ràng rằng polyme thử nghiệm

1-2 có tỷ lệ đầu ra cao hơn so với các polyme đối chứng 1-10, 1-11 và 1-9 với một công suất đầu vào cho trước cấp cho thiết bị đúc ép. Ngoài sự cải thiện về mức độ dễ gia công, sự gia tăng về giá trị độ cứng và độ bền va đập theo phương pháp búa rơi cũng được thể hiện trong bảng 3, tuy nhiên điều này được thể hiện rõ hơn qua đồ thị trên Fig.2.

Các phương án khác được thử nghiệm

Lần thứ hai sản xuất thử nghiệm được áp dụng cho dạng sấy phun của chất xúc tác có công thức (III) dùng làm chất xúc tác cơ bản, và chất xúc tác này được trộn với bốn “chất xúc tác tinh chỉnh” khác nhau trên đường đi vào, ví dụ các chất xúc tác (IV-A và B), (IV-C), (IV-D) và (V-A). Bảng 4 thể hiện các polyme được tạo ra ở lần thứ hai sản xuất thử nghiệm. Cần lưu ý rằng, các số liệu này thể hiện một bối cảnh sản xuất ở một cấp độ cụ thể với mẫu có khối lượng nhỏ và đồng nhất. Do đó, các giá trị này chỉ là các ví dụ về giá trị có thể thu được với các hệ thống polyme hoá hiện có. Mục tiêu chính của lần thứ hai sản xuất thử nghiệm là để xác nhận ý tưởng điều chỉnh và khảo sát sự thay đổi của thành phần sản phẩm. Sáng chế này không nhằm mục đích đạt được các giá trị MI/tỷ trọng mục tiêu cụ thể. Nhiều loại polyme khác nhau được tạo ra theo các quy trình được mô tả trong sáng chế. Các loại polyme này thể hiện tính linh hoạt của các quy trình hiện thời để tạo ra các sản phẩm có thể điều chỉnh được bằng cách sử dụng hệ xúc tác tinh chỉnh và như được mô tả dựa vào các bảng từ bảng 5 đến bảng 8 dưới đây.

Việc kiểm tra màng được thực hiện trên các nhựa đã chọn được tạo ra khi sản xuất thử nghiệm và một trong số các nhựa đó được tạo ra ở lần thứ nhất sản xuất thử nghiệm, với kết quả được thể hiện trong bảng 5 và bảng 6. Trong bảng 5, polyme đối chứng là một mẻ khác ở cùng cấp độ thương mại với polyme 1-8 (bảng 1), mang số hiệu 1-8B. Kết quả trong bảng 5 cho thấy rằng các màng được tạo ra từ tất cả các polyme thử nghiệm 1-3 (bảng 1), 2-3b và 2-4b có độ cứng tương tự với polyme đối chứng, nhưng có giá trị độ bền chống kéo đứt theo hướng dọc máy (*MD: Machine Direction*) cao hơn và độ bền va đập theo phương pháp búa rơi cao hơn đáng kể, độ dẻo được cải thiện. Ngoài ra, tất cả các polyme thử

thử nghiệm 1-3, 2-3b và 2-4B còn có giá trị tải trọng động cơ thấp hơn và giá trị năng lượng riêng đầu ra (E.S.O.) cao hơn, cho thấy mức độ dễ gia công được cải thiện, tuy nhiên điều này cũng có thể một phần là do chỉ số nóng chảy cao hơn (I-2).

Bảng 6 so sánh các kết quả thu được với polyme thử nghiệm 2-6A, sử dụng một hệ xúc tác tinh chỉnh khác (được thể hiện trong bảng 4), để điều chỉnh các tính chất của polyme. Bốn loại nhựa polyetylen được dùng làm các polyme đối chứng: ngoại trừ 1327CA là sản phẩm của ExxonMobil Chemical; ML2610PNX được tạo ra bằng cách sử dụng hệ xúc tác HfP; LL3201.69 là chất xúc tác Ziegler-Natta có comonome 1-hexen; và Enable 2705CH là LLDPE có bán trên thị trường. Polyme thử nghiệm 2-6A có độ cứng tương tự với các polyme đối chứng. Tuy nhiên, polyme thử nghiệm 2-6A có độ bền và đập theo phương pháp búa rơi cao hơn đáng kể so với các polyme đối chứng, cho thấy rằng polyme thử nghiệm này dẻo hơn nhiều so với các polyme đối chứng. Ngoài ra, giá trị độ bền chống kéo đứt cao hơn đáng kể so với các polyme đối chứng, polyme thử nghiệm còn cho thấy có sự gia tăng về độ dẻo. Các polyme loại này có thể tạo ra các loại nhựa thay thế có hiệu quả cho các polyme được tạo ra bằng cách sử dụng các chất xúc tác loại Ziegler-Natta (ZN).

Việc so sánh tính chất màng của các polyme được tạo ra bằng cách sử dụng các hệ xúc tác tinh chỉnh mô tả trong sáng chế được thực hiện khi so sánh các hỗn hợp của các polyme được tạo ra bằng cách sử dụng các chất xúc tác Ziegler. Trong lần thứ ba sản xuất thử nghiệm, hai sản phẩm copolyme tinh chỉnh với buten (C4) dùng làm comonome được tạo ra dưới dạng hệ xúc tác A và hệ xúc tác B, cả hai hệ xúc tác này đều sử dụng các chất xúc tác có công thức (III) và được tinh chỉnh bằng hỗn hợp gồm các chất xúc tác có công thức (IV-A) và (IV-B). Với hệ xúc tác thông thường như Ziegler-Natta, comonome 1-buten (C4) đã được biết là để tạo ra sản phẩm có chất lượng thấp hơn so với sản phẩm được tạo ra bằng cách sử dụng comonome 1-hexen, tuy nhiên, nó lại có hiệu quả kinh tế phù hợp hơn. Dựa vào những điều nêu trên, các tác giả sáng chế tin rằng các sản phẩm được mô tả trong sáng chế sẽ đạt được một mức độ nhất định về các đặc tính BOCD và vì vậy sẽ có sự cải thiện nhất định về độ cứng, độ dẻo và mức độ dễ gia

công (S/T/P) so với các sản phẩm ZN-LLC4 thông thường. Cụ thể hơn, các tác giả sáng chế hy vọng rằng các polyme thử nghiệm sẽ có những lợi thế về S/T/P so với hỗn hợp (ZN-LLC4 + HP-LDPE) giàu LL và/hoặc ZN-LLC6 xét về độ dẻo (ví dụ, độ bền va đập theo phương pháp búa rơi).

Số liệu trong bảng 7 là số liệu để so sánh giữa các polyme C4 thử nghiệm với hỗn hợp đối chứng gồm các polyme, LLC4/HPLD, được tạo ra từ sản phẩm LLC4 bằng cách sử dụng chất xúc tác Ziegler-Natta và LDPE theo quy trình polyme hoá áp suất cao (*HPLD: High Pressure polymerization process*). Mặc dù các polyme C4 thử nghiệm không cho thấy có sự cải thiện đáng kể về tất cả các giá trị đo S/T/P, nhưng độ bền va đập theo phương pháp búa rơi và độ bền chống kéo đứt theo hướng dọc máy (MD) của các polyme thử nghiệm có kết quả tương tự với sản phẩm ZN-LLC6 thông thường.

Từ số liệu trong các bảng từ bảng 4 đến bảng 7 có thể nhận thấy rằng quy trình tinh chỉnh có thể được áp dụng thành công để tạo ra các polyme có các đặc tính được mô tả trong sáng chế. Do đó, nhiều phương án khác nhau của sáng chế sử dụng quy trình tinh chỉnh trong quá trình polyme hoá pha khí để tạo ra các polyme mục tiêu.

Sự khác nhau về nhánh mạch dài (LCB)

Các ưu điểm đạt được của các loại nhựa được tạo ra bằng cách áp dụng các kỹ thuật mô tả trong sáng chế có thể được mô tả bằng cách so sánh sự không có mặt LCB trong các loại nhựa theo sáng chế với sự có mặt của LCB trong các loại nhựa đối chứng (polyme 1-8 & 1-9). Việc này có thể được thực hiện bằng cách sử dụng đồ thị van Gurp-Palmen (vGP), đồ thị này được mô tả là cách thức để xác định sự có mặt của LCB trong các tài liệu. Xem tài liệu: César A. García-Franco, và các đồng tác giả, "Similarities between Gelation and Long Chain Branching Viscoelastic Behavior", *Macromolecules*, Vol. 34, No. 10, trang 3115-3117.

Fig.3 là đồ thị van Gurp-Palmen (vGP) 300 để so sánh các sản phẩm được tạo ra ở lần thứ nhất sản xuất thử nghiệm. Trục-x 302 biểu diễn tần số góc tính

theo radian/giây, còn trục-y 304 biểu diễn góc hao tính theo độ. Mỗi đồ thị được đánh số theo số nhận dạng tương ứng từ bảng 1. Trong khoảng giá trị cần quan tâm của tần số góc ω , tức là từ 0,1 rad/s đến 251 rad/s, các polyme đối chứng 1-8 và 1-9 có điểm uốn (kể cả phần lõm). Ngoài ra, hai polyme đối chứng 1-8 và 1-9 đã được biết là có LCB. Ngược lại, tất cả các polyme thử nghiệm từ 1-1 đến 1-7 đều không có điểm uốn. Điểm uốn có thể còn được xác định dựa vào đồ thị đạo hàm bậc nhất của đồ thị vGP, như được thể hiện trên Fig.4.

Độ nhớt động lực lưu biến trượt và đồ thị van Gulp-Palmen

Phương pháp đo độ lưu biến trượt dao động biên độ nhỏ được thực hiện bằng cách sử dụng dụng cụ đo biến dạng dẻo theo ứng suất động lực Dynamic Stress Rheometer của Rheometric Scientific ở nhiệt độ 190°C, sử dụng mô hình hai đĩa song song có đường kính đĩa 25 mm và khe 1,5 mm. Phương pháp đo này được thực hiện dưới ứng suất được điều chỉnh bằng 2000 đin.s/cm² (200 Pa.s) ở tần số góc nằm trong khoảng từ 0,1 rad/s đến 251 rad/s theo chế độ quét lôga ở bước quét 5 điểm với mỗi nhóm mười. Số liệu để tạo ra các đồ thị van Gulp-Palmen, như được thể hiện trên Fig.3, có sẵn ngay từ các kết quả đo, ví dụ như vẽ đường cong thực nghiệm biểu diễn góc pha theo tần số góc.

Fig.4 là đồ thị 400 biểu diễn đạo hàm bậc nhất của các kết quả được thể hiện trên đồ thị vGP 300 trên Fig.3. Các đồ thị có số chỉ dẫn giống nhau đã được mô tả dựa vào Fig.3. giá trị của đạo hàm bậc nhất trên Fig.4 được tính cho mỗi cặp điểm số liệu liên tiếp dưới dạng đạo hàm bậc nhất = $[(\text{góc pha})_{i+1} - (\text{góc pha})_i] / [\log(\text{tần số góc})_{i+1} - \log(\text{tần số góc})_i]$. Trên đồ thị 400, trục-y 402 biểu diễn đạo hàm bậc nhất của góc hao từ đồ thị vGP 300. Như được thể hiện trên đồ thị 400, các polyme đối chứng 1-8 và 1-9 (bảng 1) có đỉnh rất rõ rệt trên đồ thị đạo hàm bậc nhất, để xác định điểm uốn. Trái lại, đạo hàm bậc nhất của của các polyme thử nghiệm từ 1-2 đến 1-7 có điểm uốn âm ở cùng vị trí với đỉnh của các polyme đối chứng 1-8 và 1-9. Mặc dù một số polyme thử nghiệm có đỉnh rõ rệt ở các giá trị đuôi, ở tần số góc nằm trong khoảng từ 100 rad/s đến 200 rad/s, nhưng đỉnh này là do tạp nhiễu trong phép đo. Kết quả tương tự cũng thu được với các polyme thử

thử nghiệm được tạo ra ở lần thứ hai sản xuất thử nghiệm.

Fig.5 là đồ thị 500 biểu diễn đạo hàm bậc nhất của đồ thị vGP cho các loại nhựa được tạo ra ở lần thứ hai sản xuất thử nghiệm. Các đồ thị có số chỉ dẫn giống nhau đã được mô tả dựa vào Fig.3 và Fig.4. Dựa vào kết quả được thể hiện trên Fig.4, các polyme thử nghiệm từ 2-3A đến 2-6B (bảng 4) có điểm uốn âm ở cùng vị trí với đỉnh của các polyme đối chứng 1-8 và 1-9.

Ngoài việc không có nhánh mạch dài, ví dụ như được thể hiện trên đồ thị vGP, các polyme thử nghiệm trong cả hai lần sản xuất thử nghiệm thứ nhất và thứ hai đều cho thấy có sự phân bố khối lượng phân tử (MWD) duy nhất và sự phân bố nhánh mạch ngắn (SCBD). Điều này được xác định bằng nhiều kỹ thuật, như kỹ thuật cộng hưởng từ hạt nhân (*NMR: Nuclear Magnetic Resonance*) để xác định hàm lượng SCB, kỹ thuật sắc ký thấm gel (GPC) để xác định sự phân bố MWD, và kỹ thuật chưng cất phân đoạn rửa giải tăng nhiệt độ (TREF) để xác định sự phân bố SCBD.

Xác định Tw1, Tw2, Mw1 và Mw2 từ kết quả phân tích CFC

Một kỹ thuật mới được phát triển để xác định thông tin thành phần theo cả hai sự phân bố MWD và SCBD, áp dụng kỹ thuật chưng cất phân đoạn ngang bằng sắc ký (*CFC: Cross-Fractionation Chromatography*), để so sánh các polyme thử nghiệm với các sản phẩm cạnh tranh trên thị trường. Các quy trình để xác định số liệu CFC sẽ được mô tả chi tiết trong các ví dụ dưới đây.

Fig.6A và Fig.6B là đồ thị biểu diễn các quy trình tính toán dùng để xác định kết quả CFC. Chỉ xem xét những phân đoạn nào có số liệu MWD. Trên Fig.6A và Fig.6B, trục-x 602 biểu diễn nhiệt độ rửa giải tính theo độ bách phân, còn trục-y bên tay phải 604 biểu diễn giá trị tích phân 606 của các khối lượng phân tử đã được rửa giải. Nhiệt độ 608 mà ở đó 100% nguyên liệu được rửa giải trong ví dụ này là khoảng 100°C. Điểm mà ở đó 50% polyme được rửa giải được xác định theo giá trị tích phân 606, điểm này được dùng để phân chia mỗi đồ thị ra thành nửa dưới 610 và nửa trên 612.

Các giá trị Tw1, Tw2, Mw1 và Mw2 được thể hiện trên Fig.6A và Fig.6B và

được xác định trong các điểm yêu cầu bảo hộ của sáng chế được lấy ra từ tệp số liệu CFC theo báo cáo từ phần mềm trong thiết bị. Trong mục “Fraction summary” của tệp số liệu CFC, mỗi phần được thể hiện bằng nhiệt độ chung cất phân đoạn (T_i) của phần đó cùng với giá trị % theo khối lượng chuẩn hoá (W_i) của phần đó, giá trị % theo khối lượng tích lũy, tức là giá trị tổng khối lượng trên Fig.6A và Fig.6B, và các giá trị khối lượng phân tử trung bình khối tức thời (kể cả Mw_i).

Để tính các giá trị $Tw1$, $Tw2$, $Mw1$ và $Mw2$, thì số liệu trong mục “Fraction summary” được phân chia sơ bộ ra thành hai nửa đều nhau. Các giá trị trung bình khối T_i và Mw_i cho mỗi nửa được tính theo định nghĩa thông thường về trung bình khối. Các phân đoạn không đủ số lượng cần xử lý (tức là $< 0,5\%$ theo khối lượng) để xem xét giá trị khối lượng phân tử trung bình trong tệp số liệu gốc thì sẽ không được tính giá trị $Tw1$, $Tw2$, $Mw1$ và $Mw2$.

Phần thứ nhất của quy trình này được thể hiện trên Fig.6A. Dựa vào mục Fraction summary trong tệp số liệu CFC, phân đoạn có giá trị % theo khối lượng tích lũy (tức là tổng khối lượng) ở gần giá trị 50 nhất được xác định (ví dụ, phân đoạn ở nhiệt độ 84°C trên Fig.6A). Số liệu trong mục Fraction summary được phân chia ra thành hai nửa, ví dụ $T_i \leq 84^\circ\text{C}$ là nửa thứ nhất và $T_i > 84^\circ\text{C}$ là nửa thứ hai trên Fig.6A. Các phân đoạn không có được báo cáo trong tệp số liệu gốc sẽ không được tính, ví dụ không tính các phân đoạn có T_i nằm trong khoảng từ 25°C đến 40°C trên Fig.6A.

Trên Fig.6A, trục-y bên tay trái 610 biểu diễn giá trị % theo khối lượng 612 của phân đoạn rửa giải. Khi sử dụng quy trình nêu trên để phân chia các đường cong ra thành hai nửa, các giá trị này sẽ được dùng để tính nhiệt độ rửa giải trung bình khối cho mỗi nửa dựa vào công thức được thể hiện trong biểu thức 1:

$$Tw = \frac{\sum T_i W_i}{\sum W_i} \quad (1)$$

Trong biểu thức 1, T_i biểu diễn nhiệt độ rửa giải cho mỗi phân đoạn rửa giải, và W_i biểu diễn giá trị % theo khối lượng chuẩn hoá (lượng polyme) của mỗi phân đoạn rửa giải. Đối với ví dụ được thể hiện trên Fig.6A, ví dụ này cho biết nhiệt độ

rửa giải trung bình khối bằng 64,0°C cho nửa thứ nhất, và bằng 91,7°C cho nửa thứ hai.

Trên Fig.6B, trục bên tay trái 618 biểu diễn giá trị khối lượng phân tử trung bình khối (Mw_i) 620 của mỗi phân đoạn rửa giải. Các giá trị này sẽ được sử dụng để tính khối lượng phân tử trung bình khối cho mỗi nửa dựa vào công thức được thể hiện trong biểu thức 2:

$$W_w = \frac{\sum Mw_i W_i}{\sum W_i} \quad (2)$$

Trong biểu thức 2, Mw_i biểu diễn giá trị khối lượng phân tử trung bình khối của mỗi phân đoạn rửa giải, và W_i biểu diễn giá trị % theo khối lượng chuẩn hoá (lượng polyme) của mỗi phân đoạn rửa giải. Đối với ví dụ được thể hiện trên Fig.6B, ví dụ này cho biết giá trị khối lượng phân tử trung bình khối bằng 237.539 cho nửa thứ nhất, và bằng 74.156 cho nửa thứ hai. Các giá trị này tính được sau khi sử dụng các kỹ thuật đã mô tả trên đây có thể được dùng để phân loại MWDxSCBD cho các polyme thử nghiệm và các polyme đối chứng như được thể hiện trong bảng 8 và trên Fig.7.

Fig.7 là đồ thị nửa lôga 700 biểu diễn ($Mw-1/Mw-2$) theo ($Tw-1 - Tw-2$) của các polyme thử nghiệm so với các polyme cạnh tranh trên thị trường. Trên đồ thị 700, trục-x 702 biểu diễn giá trị mức chênh lệch giữa nhiệt độ rửa giải trung bình khối thứ nhất và nhiệt độ rửa giải trung bình khối thứ hai. Trục-y 704 theo thang lôga biểu diễn tỷ số của giá trị khối lượng phân tử trung bình khối thứ nhất so với giá trị khối lượng phân tử trung bình khối thứ hai. Mỗi polyme được thể hiện trong bảng 8, trong bảng này còn thể hiện các giá trị khối lượng phân tử trung bình khối và nhiệt độ rửa giải trung bình khối tính được. Các polyme thử nghiệm được tạo ra từ lần thứ nhất sản xuất thử nghiệm, và được xác định trong bảng 1.

Bốn vùng thường được xác định dựa vào đồ thị 700. Các polyme nằm trong vùng BOCD 704 có sự phân bố thành phần trực giao rộng. Vùng BOCD cho thấy rằng các mạch polyme có khối lượng phân tử thấp có tỷ trọng cao, ví dụ do không có nhánh mạch ngắn (SCB), trong khi các mạch polyme có khối lượng phân tử

cao thì lại có tỷ trọng thấp, ví dụ do có số lượng SCB nhiều hơn. Trong vùng MWD/SCBD thông thường 708, các polyme có các mạch polyme dài có tỷ trọng cao hơn so với các mạch polyme ngắn, vùng này là hình ảnh phản chiếu của vùng BOCD. Trong vùng ở chính giữa 710, các polyme có khối lượng phân tử đồng đều, nhưng không nhất thiết là có sự phân bố MWD hẹp, ví dụ M_w1 và M_w2 cho hai nửa là bằng nhau nhưng sự phân bố MWD trong mỗi nửa có thể là hẹp hoặc rộng. Trong vùng ở bên cạnh 712, các polyme có khối lượng phân tử đồng đều, nhưng không nhất thiết là có sự phân bố thành phần hẹp, ví dụ, các giá trị T_w1 và T_w2 cho hai nửa gần bằng nhau nhưng hình dạng của đường cong TREF trong mỗi nửa không phải là có sự phân bố hẹp. Lấy một ví dụ giả định, polyme có một đỉnh chính duy nhất với một hoặc nhiều đuôi ở một hoặc hai phía của đường cong TREF của nó có thể được xếp vào loại này sau khi được phân chia ra thành hai nửa đều nhau. Các giá trị T_w1 và T_w2 của polyme giả định này có thể gần bằng nhau nhưng các phần đuôi trên đường cong TREF có thể làm cho polyme này không được xếp vào loại có sự phân bố SCBD hẹp.

Như có thể nhìn thấy trên hình vẽ, các polyme thử nghiệm 1-2 và 1-4, và các polyme đối chứng 1-1 và 1-10 nằm trong vùng BOCD 706, chứng tỏ sự phân bố MWD và SCBD khác với phần lớn các polyme bán trên thị trường. Các polyme đối chứng 1-1 và 1-10 khác với các polyme thử nghiệm về giá trị MIR, giá trị này của các polyme đối chứng 1-1 và 1-10 thấp hơn nhiều so với giá trị của các polyme thử nghiệm 1-2 và 1-4. Một polyme G bán trên thị trường nằm trong vùng BOCD 706, nhưng cũng có giá trị MIR thấp (khoảng 30).

Do đó, việc sử dụng kỹ thuật được mô tả trên đây có thể xác định các polyme có sự phân bố BOCD. Do đó, kỹ thuật này có thể được sử dụng để sàng lọc các polyme mới theo sự phân bố và để điều chỉnh sản phẩm polyme đạt đến các vị trí mục tiêu cụ thể trong vùng BOCD 706.

Các quy trình thử nghiệm vật lý

Phương pháp sắc ký chưng cất phân đoạn ngang (CFC)

Phương pháp sắc ký chưng cất phân đoạn ngang (CFC) được thực hiện trên

thiết bị CFC-2 của Polymer Char, Valencia, Spain. Thiết bị được vận hành và sau đó xử lý số liệu, ví dụ làm trơn các giá trị thông số, thiết lập các đường cơ sở, và xác định các giới hạn tích phân, được thực hiện theo cách đã được mô tả trong tài liệu CFC User Manual kèm theo thiết bị hoặc theo cách thường dùng trong lĩnh vực kỹ thuật này. Thiết bị này được lắp cột TREF (thép không gỉ; đường kính trong bằng 3/8”; chiều dài bằng 15 cm; các hạt vi mô không xốp bằng thép không gỉ đóng gói) theo hướng thứ nhất và nhóm cột GPC (3 cột PLgel 10 μ m Mixed B của Polymer Labs, UK) theo hướng thứ hai. Phía dưới cột GPC là bộ phát hiện hồng ngoại (IR4 của Polymer Char) có khả năng tạo ra tín hiệu hấp thụ tỷ lệ với nồng độ của polyme trong dung dịch.

Hoà tan mẫu cần phân tích vào trong ortho-diclobenzen, ở nồng độ khoảng 5 mg/ml, bằng cách khuấy ở nhiệt độ 150°C trong 75 phút. Sau đó 0,5 ml thể tích dung dịch chứa 2,5 mg polyme được đặt vào chính giữa cột TREF và giảm nhiệt độ cột và giữ ổn định ở $\approx 120^\circ\text{C}$ trong 30 phút. Sau đó, cột này được làm nguội từ từ (0,2°C/phút) đến 30°C (trong điều kiện môi trường) hoặc -15°C (trong điều kiện nhiệt độ thấp) để kết tinh polyme trên chất nền trơ. Nhiệt độ thấp được giữ trong 10 phút trước khi phun phân đoạn để tan vào cột GPC. Tất cả các phép phân tích GPC đều được thực hiện bằng cách sử dụng dung môi ortho-diclobenzen ở lưu lượng 1 ml/phút, nhiệt độ cột bằng 140°C, và ở chế độ “Overlap GPC Injections”. Sau đó, các phân đoạn ở nhiệt độ cao hơn tiếp theo được phân tích bằng cách tăng nhiệt độ cột TREF đến các điểm phân đoạn đã thiết lập theo từng bước, để cho polyme hoà tan trong 16 phút (“thời gian phân tích”), và phun polyme đã hoà tan vào cột GPC trong 3 phút (“thời gian rửa giải”).

Phương pháp hiệu chỉnh đa năng được áp dụng để xác định khối lượng phân tử rửa giải của các polyme. Mười ba tiêu chuẩn polystyren có sự phân bố khối lượng phân tử hẹp (của Polymer Labs, UK) trong khoảng 1,5 – 8200 kg/mol được sử dụng để tạo ra đường cong hiệu chỉnh đa năng. Các thông số Mark-Houwink thu được theo tài liệu Appendix I trong “Size Exclusion Chromatography” của S. Mori và H. G. Barth (Springer). Đối với polystyren, $K = 1,38 \times 10^{-4}$ dl/g và $\alpha = 0,7$; còn đối với polyetylen, $K = 5,05 \times 10^{-4}$ dl/g và $\alpha = 0,693$ được sử dụng. Các phân

đoạn có giá trị % theo khối lượng thu được (theo báo cáo bằng phần mềm trong thiết bị) nhỏ hơn 0,5% không được xử lý để tính giá trị khối lượng phân tử trung bình (M_n , M_w , v.v.) của các phân đoạn riêng biệt hoặc các phân đoạn kết hợp.

Các bảng số liệu của các polyme:

Bảng 1: Các polyme được tạo ra ở lần thứ nhất sản xuất thử nghiệm

Số nhận dạng polyme	Hệ xúc tác	Dạng chất xúc tác	Hexen	H ₂	MI	Tỷ trọng	MIR
1-1	III	Khô	0,099	4,2	0,96	0,921	28
1-2	75 III/25 IV-A và IV-B	CD	0,132	4,5	0,99	0,922	60
1-3	75 III/25 IV-A và IV-B	CD	0,099	4,2	1,2	0,927	54
1-4	75 III/25 IV-A và IV-B	CD	0,104	3,3	0,74	0,926	52
1-5	50 III/50 IV-A và IV-B	CD	0,099	4,2	4,8	0,932	50
1-6	50 III/50 IV-A và IV-B	CD	0,133	4,6	5,9	0,926	51
1-7	50 III/50 IV-A và IV-B	CD	0,134	2,7	2,2	0,924	46
1-8 (có bán trên thị trường; các lô khác nhau được thể hiện dưới dạng 1-8B và 1-8C)	Enable 2705CH				0,46	0,927	47
1-9	Enable 2010CH				0,96	0,920	35
1-10	VPR/G1750				0,9	0,919	28

Bảng 2: Số nhận dạng chất xúc tác và các thông số của polyme thể hiện trên Fig.2

Số hiệu kết quả	Số nhận dạng polyme (từ bảng 1)	Độ dày màng (mil)
1	1-10	2
2	1-10	1
3	1-1	2
4	1-1	1
5	1-2	2
6	1-2	1
7	1-4	2
8	1-4	1
9	1-8	2
10	1-8	1
11	1-9	2
12	1-9	1

Bảng 3: Số liệu của các polyme thu được ở lần thử nhất sản xuất thử nghiệm

Số nhận dạng polyme (từ bảng 1)	1-10	1-1	1-2	1-4	1-9	1-8	1-10	1-1	1-2	1-4	1-9	1-8
Tỷ trọng (g/cm ³)	0,919	0,921	0,922	0,926	0,920	0,927	0,919	0,921	0,922	0,926	0,920	0,927
I-2 (đg/phút)	0,9	1,0	1,0	0,7	1,0	0,5	0,9	1,0	1,0	0,7	1,0	0,5
MIR (I-21/I-2)	28	28	60	52	35	47	28	28	60	52	35	47
FG 1,0 mil ở BUR bằng 2,5 / DG 60 mil						FG 2,0 mil ở BUR bằng 2,5 / DG 60 mil						
Tải trọng động cơ (%)	44,1	48,0	32,8	41,9	40,6	48,7	47,0	48,3	33,5	42,2	42,1	48,5
E.S.O. (pao/mã lực-giờ)	13,13	12,14	15,63	13,17	14,26	11,65	12,48	11,98	16,15	13,17	13,94	11,62
Môđun theo hướng MD (psi)	26.996	32.040	32.858	41.030	28.593	44.954	27.921	32.000	32.675	41.145	28.911	43.437
Môđun theo hướng TD (psi)	32.673	39.069	49.118	54.096	34.506	53.592	33.075	39.499	53.259	60.506	32.468	47.844
Độ bền va đập theo phương pháp búa rơi ở độ dày 26" (g/mil)	851	291	317	136	173	124	> 641 (không vỡ)	567	469	217	242	137
Môđun trung bình (psi)	29.835	35.555	40.988	47.563	31.550	49.273	30.498	35.750	42.967	50.826	30.690	45.641
Độ bền va đập theo phương pháp búa rơi tính được theo patent '426 (g/mil)	309	192	145	120	262	116	289	189	135	113	284	125
Độ bền va đập theo phương pháp búa rơi đo được so với patent '426 (% chênh lệch)	275%	152%	219%	114%	66%	107%	> 222%	299%	348%	192%	85%	110%

Bảng 4: Các polyme thu được ở lần thử hai sản xuất thử nghiệm sử dụng hệ xúc tác tinh chỉnh

Cột PDD/ID	Số hiệu polyme	Loại chất xúc tác	Dạng chất xúc tác - khô/huyền phù	Chất nền mang chất xúc tác	Tỷ lệ mol của các chất xúc tác Al/Hf	Loại chất xúc tác tinh chỉnh	Tỷ lệ nồng độ H_2/C_2 (ppm/%mol)	Tỷ lệ nồng độ C_6/C_2 (mol/mol)	Chỉ số nóng chảy (dg/phút)	Chỉ số nóng chảy lượng lớn (dg/phút)	MIR (HLM/MI/M ₁)	Tỷ trọng (g/cm ³)	Sản lượng
G/0.1	2-0.1	III	Khô		98,6	Không có	6,03	0,01635 2	1,21	41,8	34	0,9180	13.239
H/0.2	2-0.2	III	Khô		98,6	Không có	5,81	0,01484 8	1,45	32,8	23	0,9168	13.071
I/1	2-1	III	Huyền phù	Sấy phun	234	Không có	4,65	0,01527	0,73	18,2	25,0	0,9201	7.801
J/2	2-2	III	Huyền phù	Sấy phun	234	Không có	3,87	0,01539	0,49	11,7	23,9	0,9194	7.373
K/3A	2-3A	III	Huyền phù	Sấy phun	234	IV-A, IV-B	3,79	0,01835	1,68	83,2	49,4	0,9340	9.956
L/3B	2-3B	III	Huyền phù	Sấy phun	234	IV-A, IV-B	3,78	0,01729	1,01	37,0	36,6	0,9281	8.300
N/4A	2-4A	III	Huyền phù	Sấy phun	234	IV-C	3,80	0,01823	1,72	57,0	33,1	0,9315	8.767
M/4B	2-4B	III	Huyền phù	Sấy phun	234	IV-C	3,81	0,01742	1,23	35,9	29,1	0,9274	8.233
P/5A	2-5A	III	Huyền phù	Sấy phun	234	IV-D	3,79	0,01709	1,090	27,8	25,5	0,9238	7.680
O/5B	2-5B	III	Huyền phù	Sấy phun	234	IV-D	3,83	0,01614	0,914	21,3	23,3	0,9221	8.267
R/6A	2-6A	III	Huyền phù	Sấy phun	234	V-A	3,79	0,01724	0,702	19,0	27,1	0,9234	7.233
Q/6B	2-6B	III	Huyền phù	Sấy phun	234	V-A	3,80	0,01595	0,602	14,6	24,3	0,9201	8.178

Bảng 5: Kết quả so sánh các màng thu được ở lần thử hai sản xuất thử nghiệm

Số nhận dạng polyme (từ bảng 1 và bảng 3)	1-8B	1-3	2-3B	2-4B	1-8C	1-3	2-3B	2-4B
Tỷ trọng (g/cm ³)	0,928	0,927	0,930	0,929	0,928	0,927	0,930	0,929
I-2 (dg/phút)	0,5	1,2	1,0	1,2	0,5	1,2	1,0	1,2
MIR (I-21/I-2)	45	54	37	33	45	54	37	33
	FG 1,0 mil ở BUR bằng 2,5 / DG 60 mil			FG 2,0 mil ở BUR bằng 2,5 / DG 60 mil				
Tải trọng động cơ (%)	56,2	40,4	49,4	49,5	56,1	40,3	49,3	49,7
E.S.O. (pao/mã lực-giờ)	10,02	13,91	11,23	11,44	9,98	13,93	11,27	11,42
Môđun theo hướng MD (psi)	43.411	40.605	46.685	45.830	41.715	41.107	45.627	46.325
Môđun theo hướng TD (psi)	53.857	54.827	57.202	55.091	46.621	62.189	57.493	55.489
Độ bền chống kéo đứt theo hướng MD (g/mil)	38	63	76	110	68	98	141	159
Độ bền chống kéo đứt theo hướng TD (g/mil)	653	622	695	595	513	433	466	441
Độ bền va đập theo phương pháp búa rơi ở độ dày 26" (g/mil)	139	154	196	191	129	151	171	189
Tải trọng động cơ (-% chênh lệch)	0%	28%	12%	12%	0%	28%	12%	11%
E.S.O. (% chênh lệch)	0%	39%	12%	14%	0%	40%	13%	14%
Môđun theo hướng MD (% chênh lệch)	0%	(-6%)	8%	6%	0%	(-1%)	9%	11%
Môđun theo hướng TD (% chênh lệch)	0%	2%	6%	2%	0%	33%	23%	19%
Độ bền chống kéo đứt theo hướng MD (% chênh lệch)	0%	66%	100%	189%	0%	44%	107%	134%
Độ bền chống kéo đứt theo hướng TD (% chênh lệch)	0%	(-5%)	6%	(-9%)	0%	(-16%)	(-9%)	(-14%)
Độ bền va đập theo phương pháp búa rơi ở độ dày 26" (% chênh lệch)	0%	11%	41%	37%	0%	17%	33%	47%
Môđun trung bình (psi)	48.634	47.716	51.944	50.461	44.168	51.648	51.560	50.907
Độ bền va đập theo phương pháp búa rơi tính được theo patent '426 (g/mil)	117	119	112	114	130	112	112	113
Độ bền va đập theo phương pháp búa rơi đo được so với patent '426 (% chênh lệch)	119%	129%	175%	168%	99%	135%	152%	167%

Bảng 6: Kết quả so sánh các màng khác thu được ở lần thứ hai sản xuất thử nghiệm

	Exceed 1327CA	ML2610 PNX	LL3201.69 ZNC6	Enable 2705CH	2-6A	Exceed 1327CA	ML2610 PNX	LL3201. 69 ZNC6	Enable 2705CH	2-6A
Tỷ trọng (g/cm ³)	0,928	0,928	0,927	0,928	0,926	0,928	0,928	0,927	0,928	0,926
I-2 (dg/phút)	1,3	1,1	0,9	0,5	0,7	1,3	1,1	0,9	0,5	0,7
MIR (I-21/I-2)	15	20	25	45	27	15	20	25	45	27
	FG 1,0 mil ở BUR bằng 2,5 / DG 60 mil				FG 2,0 mil ở BUR bằng 2,5 / DG 60 mil					
Môđun theo hướng MD (psi)	40.321	41.355	41.027	43.411	41.208	43.780	42.003	40.294	41.715	40.652
Môđun theo hướng TD (psi)	46.204	47.206	49.793	53.857	49.406	47.366	48.004	49.340	46.621	51.075
Độ bền chống kéo đứt theo hướng MD (g/mil)	154	173	136	38	280	160	197	226	68	214
Độ bền va đập theo phương pháp búa rơi ở độ dày 26" (g/mil)	138	152	123	139	471	139	149	117	129	512

Bảng 7: Kết quả so sánh các polyme được tạo ra trong quá trình tinh chỉnh sử dụng các hỗn hợp, tất cả các polyme đều sử dụng comonome 1-buten

Số nhận dạng polyme	Hỗn hợp C4-LLr 80% LL 1001/ 20% LD071	Hệ xúc tác A: III/(IV-A, B)	Hệ xúc tác B: III/(IV-A, B)	Hỗn hợp C4-LLr 80% LL 1001/ 20% LD071	Hệ xúc tác A: III/(IV-A, B)	Hệ xúc tác B: III/(IV-A, B)
Tỷ trọng (g/cm ³)	0,922	0,920	0,921	0,922	0,920	0,921
I-2 (dg/phút)	0,8	1,0	0,8	0,8	1,0	0,8
Độ bền nóng chảy (cN)	13,0	2,8	3,2	13,0	2,8	3,2
MIR (I-21/I-2)	28	37	38	28	37	38
Tỷ lệ H ₂ /C ₂ (ppm/%mol)	-	219,78	219,94	-	219,78	219,94
Tỷ lệ C ₄ /C ₂ (mol/mol)	-	7,70	8,54	-	7,70	8,54
Tỷ số mol Hf/R	-	1,16	1,52	-	1,16	1,52
Tải trọng động cơ (%)	51	46	48	51	46	48
E.S.O. (pao/mã lực-giờ)	11,9	12,4	11,8	11,9	12,4	11,9
Mô đun theo hướng MD (psi)	37.491	25.564	25.133	30.597	28.424	25.228
Mô đun theo hướng TD (psi)	50.687	34.525	32.970	36.759	38.582	35.536
Sức căng theo hướng MD (psi)	6.266	6.472	5.475	5.149	5.331	4.406
Sức căng theo hướng TD (psi)	4.926	5.147	3.846	4.681	5.245	4.193
Độ đục (%)	14,1	17,6	21,0	14,6	17,5	11,6
Độ xuyên thấu - BE (inso*pao/mil)	4,4	20,4	17,8	4,8	22,8	21,1
Độ bền chống kéo đứt theo hướng MD (g/mil)	14	265	123	30	172	125
Độ bền chống kéo đứt theo hướng TD (g/mil)	446	465	345	342	370	332
Độ bền va đập theo phương pháp búa rơi ở độ dày 26'' (g/mil)	< 50	134	90	93	213	146

Bảng 8: Tóm tắt kết quả phân tích cryo-CFC với hai nửa đều nhau

Các polyme đối chứng (các mẫu bán trên thị trường)								
Số nhận dạng polyme	A	B	C	D	E	F	G	H
Tên sản phẩm	LL3001	Dowlex 2045	Exceed 1018CA	Enable 2010	Borstar FB2230	Evolve SP3010	Elite 5400	Eltex PF6212
$(\log(Mw1) - \log(Mw2))/(Tw1 - Tw2)$	0,0084	0,0142	-0,0012	0,0179	0,0037	0,0018	-0,0085	-0,0001
$Mw1/Mw2$	0,48	0,49	1,04	0,76	0,72	0,89	1,59	1,00
$Tw1 - Tw2$ (°C)	-37,6	-21,6	-14,5	-6,7	-37,9	-28,1	-23,8	-18,2
Các polyme thử nghiệm								
Số nhận dạng polyme (bảng 1)	1-10	1-1	1-2	1-4	1-3	1-5	1-6	1-7
$(\log(Mw1) - \log(Mw2))/(Tw1 - Tw2)$	-0,0155	-0,0197	-0,0191	-0,0213	-0,0210	-0,0149	-0,0131	-0,0144
$Mw1/Mw2$	2,65	2,88	3,91	3,36	3,45	2,52	2,67	2,82
$Tw1 - Tw2$ (°C)	-27,3	-23,3	-31,0	-24,7	-25,6	-26,8	-32,6	-31,2

Các quy trình tổng quát để tạo ra các thành phần xúc tác

Tất cả các bước xử lý đều được thực hiện trong buồng thao tác cách ly (*glovebox*) có thổi khí N_2 hoặc áp dụng các kỹ thuật Schlenk tiêu chuẩn. Tất cả các dung môi khan đều là sản phẩm của Sigma-Aldrich và được loại khí và làm khô bằng các hạt Al_2O_3 đã nung trước khi sử dụng. Toluene dùng để điều chế chất xúc tác được làm khô trước bằng các hạt Al_2O_3 sau đó được làm khô bằng SMAO 757 trước khi sử dụng. Các dung môi đơteri hoá là sản phẩm của Cambridge Isotope Laboratories và được loại khí và làm khô bằng các hạt nhôm oxit trước khi sử dụng. Các chất phản ứng được sử dụng là sản phẩm của Sigma-Aldrich, ngoại trừ $ZrCl_4$ 99+% là sản phẩm của Strem Chemicals, bis(*n*-propyl-cyclopentadienyl) zircon dimetyl ($HfPMe_2$) là sản phẩm của Boulder Scientific và *meso*-O-($SiMe_2$ Indenyl) $_2ZrCl_2$ (V-A) là sản phẩm của Süd-Chemie Catalytica. Phổ 1H NMR được ghi trên máy đo phổ Bruker 250MHz hoặc 500MHz.

Indenyllithi

Hoà tan 50,43 g (434,14 mmol) inden vừa mới chưng cất trong 1 lít pentan và bổ sung khoảng 25 ml Et_2O . Bổ sung 268,47 ml (429,55 mmol) *n*-butyllithi 1,6M trong hexan vào dung dịch trong suốt đang khuấy trong khoảng thời gian 5 phút. Trong khi bổ sung *n*-butyllithi, chất rắn màu trắng kết tủa và chất nổi ở trên có màu vàng nhạt. Sau khi khuấy qua đêm, lọc huyền phù và làm khô chất rắn màu trắng trong chân không. Thu được 46,51 g (380,95 mmol) sản phẩm với hiệu suất 88,7%. 1H NMR ($THF-d_8$): δ 5,91 (2H, d), 6,44 (2H, m), 6,51 (1H, t), 7,31 (2H, m).

Indenyllithi, quy trình II

Hoà tan inden vừa mới chưng cất (50,43 g, 434,1 mmol) trong 1 lít pentan. Bổ sung Et_2O (25 ml), sau đó là *n*-butyllithi 1,6M trong hexan (268,5 ml, 429,6 mmol) vào dung dịch trong suốt đang khuấy trong khoảng thời gian 5 phút.

Chất rắn màu trắng kết tủa và chất nổi ở trên có màu vàng nhạt. Sau khi khuấy qua đêm, lọc huyền phù, sau đó làm khô trong chân không để thu được chất rắn màu trắng (46,51 g, 381,0 mmol, 88,7%). ^1H NMR (THF-d_8): δ 5,91 (d, 2H), 6,44 (m, 2H), 6,51 (t, 1H), 7,31 (m, 2H).

1-etylinden

Hoà tan 46,51 g (380,95 mmol) indenyllithi trong 250 ml Et_2O , và chuẩn bị một dung dịch khác chứa 95,94 g (615,12 mmol) etyliodua trong 400 ml Et_2O . Dung dịch etyliodua được làm lạnh đến -30°C và dung dịch indenyllithi được làm lạnh đến nhiệt độ trong khoảng $0 - 10^\circ\text{C}$ bằng cách sử dụng bể băng khô/axeton. Bổ sung dung dịch indenyllithi vào dung dịch etyliodua trong suốt đang khuấy bằng cách truyền qua ống dẫn lưu. Dung dịch này sẽ chuyển từ màu vàng nhạt sang màu vàng trong khi bổ sung dung dịch indenyllithi. Khuấy qua đêm để cho phản ứng xảy ra và từ từ làm ấm đến nhiệt độ trong phòng. Sau khi khuấy qua đêm, bình phản ứng được đặt vào trong buồng thao tác cách ly và Et_2O được khử trong chân không. Ngay khi LiI bắt đầu kết tủa, bổ sung 300 ml pentan và lọc huyền phù màu trắng được tạo ra trong dung dịch màu da cam nhạt. Pentan được làm bay hơi khi LiI kết tủa nhiều hơn và thu được chất lỏng dạng dầu màu da cam nhạt. Sản phẩm thô được chưng cất dưới áp suất giảm bằng cách sử dụng bơm chân không kiểu quay để tạo ra chất lỏng trong suốt màu vàng nhạt. Phổ ^1H NMR thể hiện có ~90% 1-etylinden và ~10% 3-etylinden. Quá trình đồng phân hoá có thể xảy ra do có một lượng nhỏ axit trong khi chưng cất vì trong phổ ^1H NMR của sản phẩm thô không thấy có. Tách ra được 44,27 g (306,96 mmol) sản phẩm với hiệu suất 80,6%. ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 0,96 (3H, t), 1,59 (1H, q), 1,99 (1H, q), 3,41 (1H, m), 6,58 (1H, d), 6,59 (1H, d), 7,24 (2H, m), 7,41 (2H, dd).

1-ethyl indenyllithi

Hoà tan 44,27 g (306,98 mmol) 1-etylinden chứa ~10% 3-etylinden trong 500 ml pentan và khoảng 3 ml Et_2O . Bổ sung 188,28 ml (301,25 mmol) *n*-butyllithi 1,6M trong hexan vào dung dịch trong suốt đang khuấy này trong 10

phút. Ngay khi chất kết tủa màu trắng dạng bông được tạo ra thì ngừng khuấy. Hỗn hợp này được khuấy bằng tay để đảm bảo cho sự kết hợp phù hợp của các chất phản ứng và huyền phù được để yên qua đêm. Lọc huyền phù và làm khô chất rắn màu trắng trong chân không. Thu được 43,27 g (288,18 mmol) sản phẩm với hiệu suất 95,7%. ^1H NMR (THF- d_8): δ 1,26 (3H, vạch ba), 2,86 (2H, vạch bốn), 5,72 (vạch đôi, 1H), 6,38 (dd 1H), 6,43 (2H, m), 7,26 (1H, t), 7,30 (1H, m).

Rac và *meso*-bis(1-ethyl-indenyl)ziricon dimetyl (1-EtInd) $_2$ ZrMe $_2$, công thức (IV-A) và (IV-B)

Hoà tan 7,00 g (46,65 mmol) 1-ethyl-indenyllithi trong 74 ml 1,2-dimethoxyetan (DME) và chuẩn bị một dung dịch khác chứa 5,43 g (23,30 mmol) ZrCl $_4$ trong 75 ml DME. Bỏ sung dung dịch 1-ethyl-indenyllithi màu vàng nhạt vào dung dịch ZrCl $_4$ trong suốt bằng pipet trong khoảng thời gian 15 phút. Khi bắt đầu bỏ sung, dung dịch này chuyển sang màu vàng, và sau khi bỏ sung được 5 phút, chất kết tủa được tạo ra và có màu da cam-vàng. Sau khi bỏ sung được 10 phút, chất nổi ở trên chuyển sang màu da cam cùng với chất kết tủa màu vàng, và khi hoàn thành việc bỏ sung toàn bộ dung dịch 1-ethyl-indenyllithi thì hỗn hợp trở lại màu vàng. Khuấy qua đêm để cho phản ứng xảy ra.

Phổ ^1H NMR của sản phẩm thô dạng huyền phù thể hiện tỷ lệ *rac/meso* ~1,1:1; tuy nhiên, số liệu này có thể gây nhầm lẫn vì chất đồng phân racemic dễ tan trong DME hơn chất đồng phân *meso*. Bất kể tỷ lệ giữa các chất đồng phân, 15,61 ml (46,83 mmol) dung dịch CH $_3$ MgBr 3,0M trong Et $_2$ O được bỏ sung theo từng phần 1 ml trong khoảng thời gian 10 phút. Sau lần bỏ sung thứ mười, hỗn hợp màu vàng chuyển sang màu da cam. Khi bỏ sung thuốc thử Grignard lần cuối, hỗn hợp này chuyển sang màu nâu và được khuấy qua đêm để cho phản ứng xảy ra. Phổ ^1H NMR của hỗn hợp thô thể hiện tỷ lệ *meso/rac* bằng 1,1:1. DME được làm bay hơi và chất rắn màu nâu được chiết bằng 3x20 ml toluen cộng với một lần 10 ml nữa. Chất rắn màu nâu nhạt thu được sau khi loại dung môi được rửa bằng 10 ml pentan và làm khô trong chân không. Thu được 8,26 g (20,26 mmol) chất rắn màu trắng nhờ với hiệu suất 87%. Số liệu phổ diclorua: ^1H NMR (CD $_2$ Cl $_2$): δ

1,16 (6,34H, t, *rac*), 1,24 (6H, t, *meso*), 2,73-2,97 (8H, q chồng chập), 5,69 (1,82H, dd, *meso*), 5,94 (1,92H, dd, *rac*), 6,06 (1,99H, d, *rac*), 6,35 (1,84H, d, *meso*), 7,22-7,65 (16H, m). Số liệu phổ dimetyl: ^1H NMR (C_6D_6): δ -1,40 (3,33H, s, *meso*), -0,895 (6H, s, *rac*), -0,323 (3,34H, s, *meso*), 1,07 (13H, t chồng chập), 2,47 (4H, q chồng chập), 2,72 (4H, q), 5,45 - 5,52 (8H, m), 6,91 (8H, m), 7,06 - 7,13 (4H, m), 7,30 (4H, m).

Điều chế chất xúc tác 75% HfPMe_2 / 25% $(1\text{-EtInd})_2\text{ZrMe}_2$ mẻ 1

Bình Morton dung tích 8 lít được nạp 375 g SMAO, sau đó bổ sung 2 lít pentan. Hỗn hợp này kết thành khối làm cho khó khuấy cho nên sẽ bổ sung thêm 2 lít pentan và 375 g SMAO nữa. Máy khuấy cơ chạy ở tốc độ khoảng 140 vòng/phút. Chuẩn bị hai dung dịch riêng biệt chứa 2,89 g (7,09 mmol) $(1\text{-EtInd})_2\text{ZrMe}_2$ và 8,86g (20,95 mmol) HfPMe_2 trong 20 ml toluen. Các dung dịch riêng biệt này được bổ sung vào bình đáy tròn, tiếp tục thêm 160 ml toluen và khuấy dung dịch này trong khoảng 20 phút. Dung dịch này được bổ sung vào huyền phù chứa SMAO trong pentan bằng cách dùng phễu để thêm nhỏ giọt trong khoảng thời gian 1 giờ. Hỗn hợp này chuyển sang màu xanh lá cây trong khi bổ sung dung dịch metaloxen hỗn hợp và tiếp tục khuấy trong 1 giờ nữa. Sau đó, hỗn hợp này được lọc theo từng mẻ và làm khô trong chân không trong tổng thời gian là 8 giờ. Điều quan trọng cần lưu ý là có khoảng 7 hạt Al_2O_3 xuất hiện trong pentan và chất rắn màu đỏ vi lượng cũng xuất hiện trong quá trình điều chế. Các hạt Al_2O_3 được lấy ra bằng tay trong khi lọc và sàng sản phẩm cuối.

Điều chế chất xúc tác 75% HfPMe_2 / 25% $(1\text{-EtInd})_2\text{ZrMe}_2$ mẻ 2

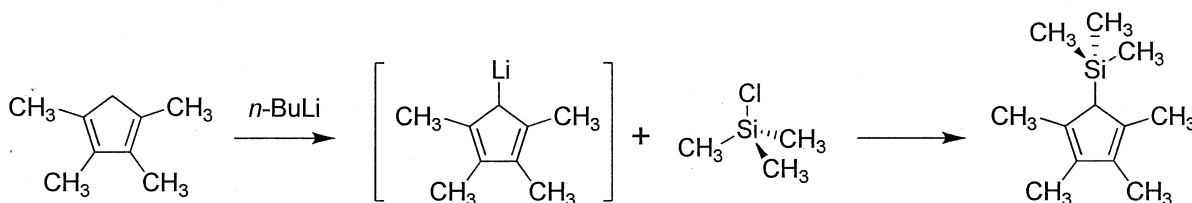
Quy trình điều chế giống như quy trình đã mô tả trên đây được áp dụng cho mẻ thứ hai để tạo ra chất xúc tác 75/25. Hỗn hợp SMAO được sử dụng gồm có 204,15 g thu được từ mẻ thứ nhất, 176,17 g thu được từ mẻ thứ hai, 209,49 g thu được từ mẻ thứ ba, và 160,19 g thu được từ mẻ thứ tư. Đối với mẻ thứ hai, trước tiên bổ sung 4 lít pentan vào bình Morton, sau đó bổ sung SMAO để không bị kết thành khối. Chuẩn bị hai dung dịch riêng biệt chứa 2,87 g (7,09 mmol)

(1-EtInd)₂ZrMe₂ và 8,94 g (20,95 mmol) HfPMe₂ trong 20 ml toluen.

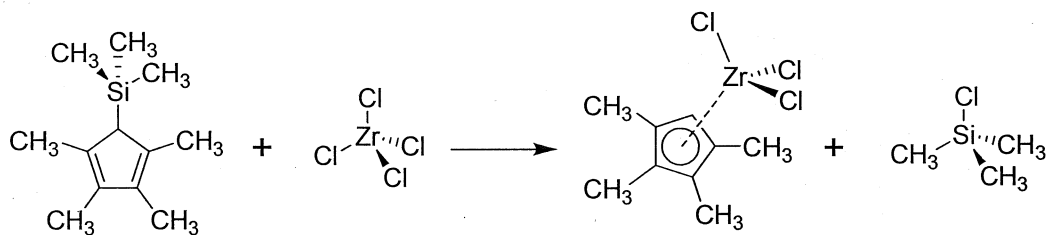
Điều chế chất xúc tác 50% HfPMe₂ / 50% (1-EtInd)₂ZrMe₂ mẻ 1 & 2

Quy trình điều chế giống như quy trình điều chế mẻ thứ hai để tạo ra chất xúc tác 75/25 được áp dụng cho cả hai mẻ chất xúc tác 50/50. Mẻ 1 sử dụng SMAO thu được từ mẻ thứ tư, 5,75 g (14,10 mmol) (1-EtInd)₂ZrMe₂, và 5,97 g (14,11 mmol) HfPMe₂. Mẻ 2 sử dụng SMAO thu được từ mẻ thứ năm, 5,75 g (14,09 mmol) (1-EtInd)₂ZrMe₂, và 5,97 g (14,11 mmol) HfPMe₂.

2,3,4,5-tetrametyl-1-trimetylsilyl-xyclopenta-2,4-dien



Cho dầu màu vàng chứa tetrametylxyclopentadien (50 g, 409 mmol, sản phẩm của Boulder Scientific) đã được hoà tan trong 1 lít THF khan vào bình Erlenmeyer dung tích 2 lít. Hỗn hợp này được khuấy ở nhiệt độ trong phòng khi bổ sung nhỏ giọt *n*-butyllithi (175 ml, 437 mmol) dùng bơm tiêm nhựa 60 ml và kim cỡ 20 để điều tiết. Quan sát thấy chất kết tủa màu vàng nhạt được tạo ra. Hỗn hợp phản ứng chuyển thành huyền phù màu vàng sau khi hoàn thành việc bổ sung chất phản ứng lithi. Hỗn hợp phản ứng này được khuấy trong 1 giờ ở nhiệt độ trong phòng, sau đó được khuấy mạnh với clotrimetylsilan bổ sung (60 ml, 470 mmol) và hỗn hợp phản ứng này được khuấy qua đêm ở nhiệt độ trong phòng. Sau khi khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong 15 giờ, hỗn hợp này chuyển thành dung dịch màu vàng. Dung môi THF được loại ra nhờ dòng N₂ để thu được phần còn lại dạng dầu, sau đó phần này được chiết bằng 1 lít pentan khô và lọc qua tấm Xelit trên đó có phối liệu thuỷ tinh thô. Các chất dễ bay hơi được loại ra để thu được sản phẩm dưới dạng dầu màu vàng: 62,9 g, hiệu suất 79%. ¹H NMR (C₆D₆, 250 MHz): δ -0,04 (s, Si(CH₃)₃), δ 1,81, (s, CH₃), δ 1,90 (s, CH₃), δ 2,67 (s, CH). (Tetrametylxyclopentadienyl)ziricon triclôrua



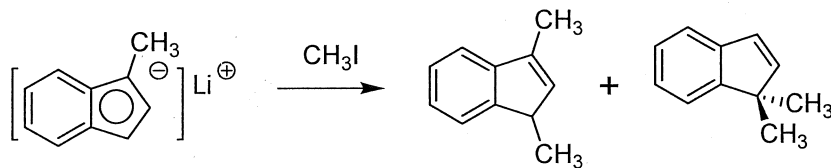
Trong buồng khô, cho chất rắn ZrCl₄ (30,0 g, 129 mmol) đã được tạo huyền phù trong 100 ml toluen khô vào bình áp suất Chemglass dung tích 450 ml có que khuấy từ tính. Tạo huyền phù cho

2,3,4,5-tetrametyl-1-trimetylsilyl-xyclopenta-2,4-dien dưới dạng dầu màu vàng (27,5 g, 142 mmol) và rửa bằng 100 ml toluen khô nữa. Bình áp suất được đậy kín bằng nắp có ren với vòng hình xuyên Viton, và được gia nhiệt trên lớp nhiệt nhôm bao bọc đến nhiệt độ 110°C trong 90 phút. Dung dịch ngả màu sẫm dần theo thời gian, và các chất không tan xuất hiện trong quá trình phản ứng. Bình phản ứng được khuấy qua đêm và để nguội đến nhiệt độ trong phòng. Mở nắp bình và giảm bớt thể tích dung môi nhờ dòng N₂, thu được bùn cặn đặc màu đỏ. Bùn cặn này được chiết bằng 2x50 ml pentan khô, sau đó chiết bằng 100 ml ete khô. Dung dịch màu đỏ được loại ra và sản phẩm thu được có dạng chất rắn màu đỏ nhạt: 35,4 g, hiệu suất 85%. ¹H NMR (C₆D₆, 250 MHz): δ 1,89 (br s, CH₃), δ 2,05 (br s, CH₃), δ 5,78 (br s, CH).

1-metyl-indenyllithi

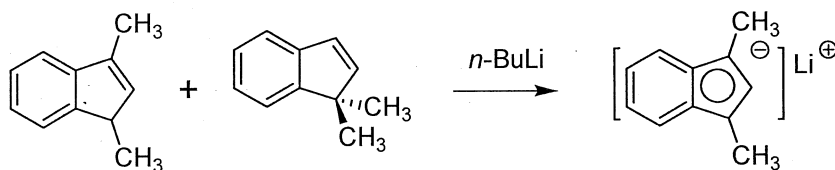
Hoà tan 3-metylinden vừa mới chưng cất (33,75 g, 259,24 mmol) trong pentan (1 lít). Bổ sung Et₂O (10ml), sau đó là *n*-butyllithi 1,6M trong hexan (107 ml, 171.2 mmol) và *n*-butyllithi 2,5M trong hexan (34,2 ml, 85,5 mmol) vào dung dịch trong suốt đang khuấy. Chất rắn màu trắng dạng bông kết tủa ngay lập tức. Sau khi khuấy qua đêm, huyền phù được lọc và chất rắn màu trắng được làm khô trong chân không (33,88 g, 248,90 mmol, 97%). ¹H NMR (THF-d₈): δ 2,41 (s, 3H), 5,68 (d, 1H), 6,31 (d, 1H), 6,41 (m, 2H), 7,22 (m, 2H).

1,3-dimetylinden



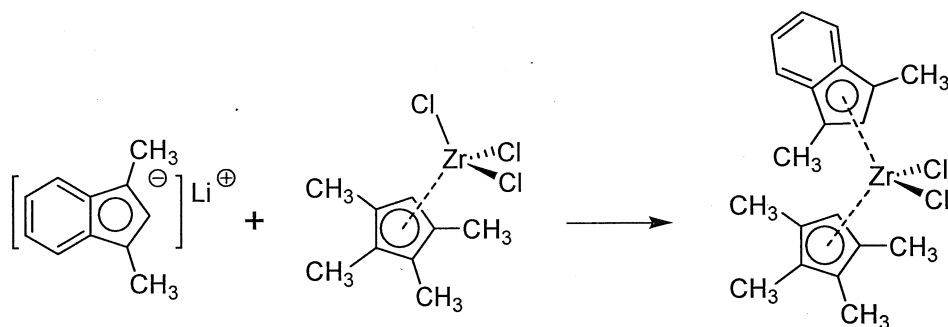
Trong buồng khô, hoà tan iometan (2,0 ml, 32,1 mmol) vào 80 ml ete dietyl khô trong bình phản ứng đáy tròn dung tích 250 ml có que khuấy từ tính. Bình phản ứng này được đặt vào bể isohexan để làm lạnh (-25°C) trong bình Dewar miệng rộng. Cho dung dịch 1-metylindenyl lithi (3,50 g, 25,7 mmol) trong 50 ml ete dietyl khô ở nhiệt độ trong phòng vào trong một bình Erlenmeyer khác có dung tích 100 ml, để tạo ra dung dịch màu vàng. Thêm nhỏ giọt từ từ dung dịch indenyl lithi vào dung dịch iometan lạnh được khuấy trong 15 phút. Tiếp tục khuấy hỗn hợp này ở nhiệt độ thấp trong 30 phút, sau đó bỏ bể làm lạnh đi, để cho phản ứng xảy ra và làm ấm đến nhiệt độ trong phòng qua đêm. Dung dịch chuyển sang màu trắng đục sau khi khuấy trong 15 giờ ở nhiệt độ trong phòng. Giảm bớt thể tích dung dịch nhờ dòng nitơ, sau đó các chất dễ bay hơi được làm bay hơi trong chân không cao. Các chất rắn được chiết bằng 2x80 ml isohexan và lọc qua tấm Xelit trên đó có phối liệu thuỷ tinh thô. Dịch lọc được làm bay hơi trong chân không cao để thu được dầu màu nâu. Dầu này được hoà tan trong 5 ml diclometan và cho qua pipet để đổ vào cột silicagel (Biotage SNAP 100 g), rửa giải bằng diclometan:isohexan (gradient, 2-20%). Các phân đoạn được thu gom và làm bay hơi để tạo ra dầu trong suốt. Thu được 2,54 g sản phẩm, hiệu suất 68%. ^1H NMR (C_6D_6 , 500 MHz): δ 1,11 (d, $J = 7,5$ Hz, $-\text{CHCH}_3$), δ 1,96 (s, $\text{CH}=\text{CCH}_3$), δ 3,22 (m, CHCH_3), δ 5,91 (m, $\text{CH}=\text{CCH}_3$), δ 7,15 - 7,27 (CH dãy thơm). Hỗn hợp chứa một lượng nhỏ chất đồng phân 3,3-dimetylinden có tỷ lệ 1:10 so với sản phẩm mong muốn. δ 1,17 (s, CH_3), δ 6,14 (d, $J = 5,5$ Hz, CHH), δ 6,51 (d, $J = 5,5$ Hz, CHH).

1,3-dimetylindenyl lithi



Hoà tan 2,54 g (17,6 mmol) dầu trong suốt, hỗn hợp gồm 1,3-dimetylinden và 3,3-dimetylinden có tỷ lệ 10:1, trong 35 ml pentan khô. Hỗn hợp này được khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong khi bổ sung nhỏ giọt từ từ 6,2 ml dung dịch hexan 2,5M chứa *n*-butyllithi (15,5 mmol). Chất kết tủa màu trắng được tạo ra ngay lập tức. Hỗn hợp này được khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong 45 phút, sau đó chất nổi ở trên được lọc qua ống dẫn lưu. Phần còn lại được tạo huyền phù trong 30 ml pentan khô và được làm lạnh trong thiết bị làm lạnh buồng khô (-27°C) trong 60 phút. Chất nổi ở trên được lọc và làm khô trong chân không để tạo ra bột màu trắng, 2,34 g (88%) và được sử dụng ngay trong bước phản ứng tiếp theo mà không cần xử lý thêm.

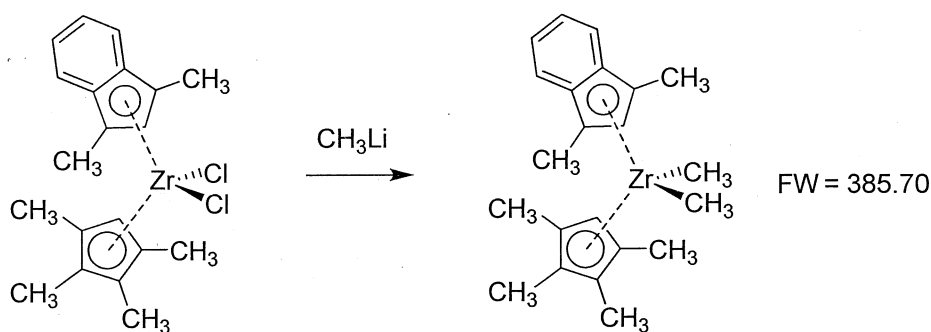
[(1,3-dimetylindenyl)(tetrametylxyclopentadienyl)]ziricon diclorua, công thức (IV-D)



Cho 3,50 g (10,98 mmol) bột (tetrametylxyclopentadienyl)ziricon trichlorua màu nâu vàng với lượng đã cân vào chai thủy tinh đáy bằng dung tích 100 ml có que khuấy từ tính. Hỗn hợp này được tạo huyền phù trong 80 ml ete dietyl khô. Hỗn hợp này được khuấy trong khi bổ sung 1,3-dimetylindenyl lithi (1,65 g, 10,99 mmol) ở dạng bột trong vài phút. Hỗn hợp này được rửa bằng 20 ml ete nữa. Đậy nắp chai và hỗn hợp được khuấy qua đêm ở nhiệt độ trong phòng. Hỗn hợp này chuyển thành huyền phù màu vàng sau khi khuấy trong 15 giờ ở nhiệt độ trong phòng. Các chất dễ bay hơi được làm bay hơi trong chân không cao, sau đó

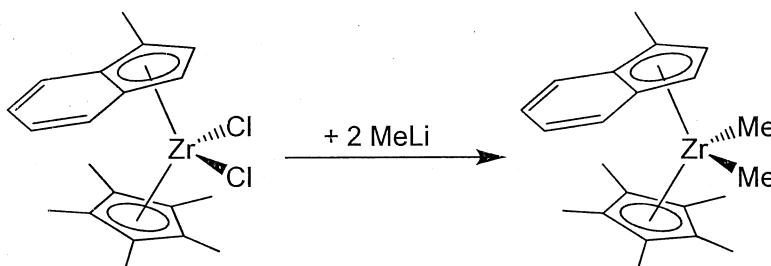
phần còn lại được chiết bằng 2x80 ml diclometan. Phần thu được được lọc qua tấm Xelit trên đó có phối liệu thuỷ tinh thô. Sản phẩm được cô đặc trong chân không và lọc một lần nữa qua tấm Xelit mới trên đó có phối liệu thuỷ tinh thô. Sản phẩm thu được được làm khô trong chân không để không còn bột màu vàng nữa, 3,6 g (77%). $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ 1,89 (s, CH_3 của đoạn CpMe_4), δ 1,90 (s, CH_3 của đoạn CpMe_4), δ 2,40 (s, CH_3 của đoạn C_9), δ 5,67 (s, CH của đoạn CpMe_4), δ 6,33 (s, CH của đoạn C_9), δ 7,24 (AA'BB' , CH dây thơm của đoạn C_9), δ 7,52 (AA'BB' , CH dây thơm của đoạn C_9). Sản phẩm thu được chứa khoảng 15% ete dietyl.

[(1,3-dimetylindenyl)(tetrametylxcyclopentadienyl)]ziricon dimetyl, công thức (IV-D)



Trong buồng khô, cho bột (1,3- Me_2Ind)(CpMe_4) ZrCl_2 màu vàng nhạt (3,6 g, 8,4 mmol) đã được tạo huyền phù trong 75 ml ete dietyl khô vào chai thuỷ tinh đáy bằng màu hổ phách dung tích 100 ml có que khuấy từ tính. Chai này được làm lạnh đến -10°C trong bể isohexan, được khuấy trong khi bổ sung dung dịch metyllithi (1,6M trong ete) bằng bơm tiêm theo từng phần (4x3 ml, 19,2 mmol). Đậy nắp chai có vách ngăn và khuấy qua đêm, bỏ bể làm lạnh đi và từ từ làm ấm đến nhiệt độ trong phòng. Huyền phù được làm bay hơi đến khô trong chân không cao. Sản phẩm thu được được chiết bằng 3x50 ml diclometan và lọc qua tấm Xelit trên đó có phối liệu thuỷ tinh thô. Sản phẩm được cô đặc nhờ dòng nitơ, sau đó được bổ sung pentan. Sản phẩm thu được được khuấy trong 15 phút để làm bay hơi các chất dễ bay hơi. Các chất rắn được rửa bằng pentan lạnh, làm khô trong chân không. Sản phẩm thu được có dạng bột màu nâu vàng, 1,67 g; sản phẩm thu

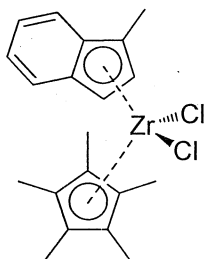
được lần thứ hai từ dịch lọc, 0,52 g. Thu được tổng lượng sản phẩm là 2,19 g, hiệu suất 67%. ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ -1,22 (s, ZrCH_3), 1,78 (s, CH_3 của đoạn CpMe_4), 1,87 (s, CH_3 của đoạn CpMe_4), 2,25 (s, CH_3 của đoạn C_9), 4,92 (s, CH của đoạn CpMe_4), 5,60 (s, CH của đoạn C_9), 7,14 ($AA'BB'$, CH dây thơm của đoạn C_9), 7,44 ($AA'BB'$, CH dây thơm của đoạn C_9). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ 11,64 (CH_3 của đoạn CpMe_4), 12,91 (CH_3 của đoạn C_9), 13,25 (CH_3 của đoạn CpMe_4), 37,23 (ZrCH_3), 106,34 (CH của đoạn CpMe_4), 115,55 (CH của đoạn C_9); phổ cộng hưởng ^{13}C bậc bốn 107,36, 117,51, 122,69, 125,06.



(1-metylindenyl)(pentametylxcyclopentadienyl)ziricon(IV) diclorua, dạng clorua có công thức (IV-C)

Trong buồng khô, cho dầu 1-metyl-1*H*-inden với lượng đã cân (1,85 g, 14,2 mmol) vào bình đáy tròn dung tích 250 ml và hoà tan trong 25 ml ete dietyl khô. Thêm nhỏ giọt *n*-butyllithi (1,6M trong hexan, 12,0 ml, 19,2 mmol) bằng kim/bơm tiêm 20 ml để tạo ra dung dịch màu vàng. Hỗn hợp phản ứng được khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong 60 phút. Bổ sung nhanh ngay trong một lần Cp^*ZrCl_3 (4,51 g, 13,5 mmol, dùng ngay sản phẩm của Aldrich-475181) vào dung dịch (1-metyl)indenyllithi màu vàng-da cam để tạo ra chất rắn kết tinh màu vàng. Huyền phù màu vàng-da cam được khuấy qua đêm ở nhiệt độ trong phòng. Hỗn hợp này được để yên trong 30 phút. Dung dịch màu nâu sẫm được lắng gạn ra các chất rắn màu vàng nhạt, các chất rắn này được rửa bằng 100 ml ete khô trên phối liệu thuỷ tinh. Các chất rắn được chiết bằng 100 ml diclometan trên phối liệu thuỷ tinh, tạo ra huyền phù màu vàng. Huyền phù này được lọc qua tấm Xelit trên đó có phối liệu thuỷ tinh và các chất dễ bay hơi được làm bay hơi để thu được chất rắn màu vàng. Chất rắn này được kết tinh lại từ ete/pentan để tạo ra 2,70 g

(47%). Thu được thêm một lượng sản phẩm từ nước cái: 1,19 g (20%). ^1H NMR (C_6D_6 , 500 MHz, 35°C): δ 1,70 (15H, s, Cp^*), 2,30 (3H, s, indenyl CH_3), 5,56 (2H, ABq, indenyl CH , CH), 7,05 (1H, dd, indenyl CH), 7,10 (1H, dd, indenyl CH), 7,24 (1H, dt, indenyl CH), 7,56 (1H, dq, indenyl CH).



(1-metylindenyl)(pentametylxcyclopentadienyl)ziricon(IV) dimetyl, công thức (IV-C)

Tạo huyền phù cho (1-metylindenyl)(pentametylxcyclopentadienyl)ziricon diclorua (4,92 g, 11,5 mmol) trong 50 ml ete dietyl và làm lạnh đến -50°C . Huyền phù này được bổ sung dung dịch MeLi (14,8 ml dung dịch 1,71M trong ete dietyl, 25,4 mmol) bằng cách bổ sung từ từ qua bơm tiêm. Hỗn hợp này được ngừng khuấy và từ từ làm ấm đến nhiệt độ trong phòng để tạo ra huyền phù màu hồng. Sau 16 giờ, dung môi được loại ra trong chân không và phần còn lại được chiết bằng toluen. Các chất không tan được loại ra bằng cách lọc trên phễu liệu thủy tinh rải lên tấm Xelit và dung môi được loại ra để thu được chất rắn dạng dầu màu da cam. Chất rắn này được rửa bằng pentan và làm khô trong chân không (3,89 g, hiệu suất 88%). ^1H NMR δ (C_6D_6): 7,53 (d, 1H, 8-IndH), 7,13 - 6,99 (m, 3H, 5,6,7-IndH), 5,21 (d, 1H, 2-IndH), 5,11 (d, 1H, 3-IndH), 2,20 (s, 3H, 1-MeInd), 1,69 (s, 15H, CpMe_5), -0,51 (s, 3H, ZrMe), -1,45 (s, 3H, ZrMe).

Điều chế *meso*-O-(SiMe₂Indenyl)₂ZrMe₂

Tạo huyền phù cho *meso*-O-(SiMe₂Indenyl)₂ZrCl₂ (21,2 g; 40,6 mmol) trong ete dietyl (khoảng 250 ml) và bổ sung MeMgBr (28,4 ml; 3,0M trong ete dietyl; 85,2 mmol) kết hợp với khuấy. Sau khi khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong khoảng thời gian 2 giờ, loại ete trong chân không và chiết chất rắn thu được bằng

heptan (250 ml ở nhiệt độ 80°C) và lọc. Sau khi làm lạnh qua đêm đến -35°C, chất rắn kết tinh màu vàng được tách ra bằng cách lọc và sau đó rửa bằng pentan và làm khô trong chân không; thu được 13 g sản phẩm. ^1H NMR δ (C_6D_6): 7,54 (m, 2H); 7,40 (m, 2H); 7,00 (m, 2H); 6,93 (m, 2H); 6,31 (m, 2H); 5,82 (m, 2H); 0,44 (s, 6H); 0,33 (s, 6H); -0,02 (s, 3H); -2,08 (s, 3H).

Quy trình loại nước ra khỏi silic oxit ở nhiệt độ 610°C

Cho silic oxit Ineos ES757 (3969 g) vào thiết bị loại nước (chiều dài 6 feet (1,83 m), đường kính 6,25 inch (16 cm)) có bộ phận gia nhiệt 3-tầng, và tạo tầng sôi bằng khí N_2 khô ở tốc độ dòng khí bằng 0,12 feet³/s (~3400 cm³/s). Sau đó, nhiệt độ được tăng lên đến 200°C trong khoảng thời gian 2 giờ. Sau khi giữ ở nhiệt độ 200°C trong 2 giờ, nhiệt độ được tăng lên đến 610°C trong khoảng thời gian 6 giờ. Sau khi giữ ở nhiệt độ 610°C trong 4 giờ, nhiệt độ được để cho giảm xuống đến nhiệt độ môi trường trong khoảng thời gian 12 giờ. Silic oxit theo dòng N_2 chảy vào van tiết lưu tự động (*APC: Automatic Pressure Control*) có thể được giữ trong môi trường N_2 ở áp suất 20 psig (138 kPa).

Điều chế methyl aluminoxan trên nền silic oxit (SMAO)

Theo quy trình thông thường, cho silic oxit Ineos ES757 (741 g), đã được loại nước ở nhiệt độ 610°C, vào hỗn hợp được khuấy (máy khuấy cơ đĩa dạng côn) chứa toluen (2 lít) và dung dịch methyl aluminoxan trong toluen (874 g, 4,52 mol) chiếm 30% theo khối lượng. Silic oxit được ép xuất bằng toluen (200 ml), và hỗn hợp được gia nhiệt đến 90°C trong 3 giờ. Sau đó, các chất dễ bay hơi được loại ra trong chân không và gia nhiệt nhẹ (40°C) qua đêm, rồi chất rắn này được để nguội đến nhiệt độ trong phòng.

Quy trình thông thường để điều chế chất xúc tác với khối lượng lớn trong thiết bị phản ứng có đường kính R124 khi sản xuất thử nghiệm

Bình Morton 3-cổ dung tích 5 lít được nạp pentan (4 lít) và khuấy (140 vòng/phút) bằng máy khuấy cơ trong lúc nạp SMAO (375 g). Dung dịch

chứa $(1\text{-EtInd})_2\text{ZrMe}_2$, HfPMe_2 , và toluen được nạp vào bằng phễu nạp trong khoảng thời gian 1 giờ. Huyền phù chuyển sang màu xanh lá cây và được khuấy trong 1 giờ nữa. Sau đó, hỗn hợp này được lọc và làm khô trong chân không trong tổng thời gian là 8 giờ.

Hỗn hợp chất xúc tác

Bảng 8: Các hỗn hợp chất xúc tác được thử nghiệm

Hỗn hợp chất xúc tác	$(1\text{EtInd})_2\text{ZrMe}_2$		$(\text{CpPr})_2\text{HfMe}_2$		$(1\text{EtInd})_2\text{ZrMe}_2$
	Khối lượng (g)	mmol	Khối lượng (g)	mmol	Phần mol
1 (75/25)	2,89	7,09	8,86	20,95	0,25
2 (75/25)	2,87	7,04	8,94	21,14	0,25
3 (50/50)	5,75	14,10	5,97	14,12	0,50
4 (50/50)	5,75	14,10	5,97	14,12	0,50

Hai mẻ chất xúc tác 75/25 được kết hợp với nhau trong chai Nalgene 4 lít và được trộn thủ công bằng cách xoay và lắc chai. Hai mẻ chất xúc tác 50/50 cũng được kết hợp với nhau theo cách này. Chuẩn bị các dung dịch tinh chỉnh bằng cách hoà tan phức hợp chất xúc tác dimethyl trong isopentan đã được loại khí và làm khô để tạo ra dung dịch có nồng độ từ 0,015 đến 0,02% theo khối lượng.

Tất cả các trị số đều là giá trị được thể hiện “trong khoảng” hoặc “xấp xỉ”, và có tính đến sai số thực nghiệm và biến thiên theo dự tính của người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ngoài ra, các thuật ngữ đã được định nghĩa ở trên. Khi được sử dụng trong yêu cầu bảo hộ thì thuật ngữ sẽ không được hiểu theo định nghĩa ở trên, mà được hiểu theo nghĩa rộng nhất mà người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật liên quan có thể xác định cho thuật ngữ đó dựa vào ít nhất một tài liệu đã công bố.

Phần trên đây đã mô tả các phương án thực hiện sáng chế, tuy nhiên, có thể tìm ra các phương án khác nữa để thực hiện sáng chế mà vẫn không nằm ngoài phạm vi của sáng chế, và phạm vi của sáng chế được xác định bằng phần yêu cầu bảo hộ dưới đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Polyme chứa etylen và ít nhất một alpha olefin có từ 4 đến 20 nguyên tử cacbon, trong đó polyme này được tạo ra bằng cách sử dụng hệ xúc tác tinh chỉnh gồm có chất xúc tác nền bao gồm bis(n-propylxyclopentadienyl) hafni (R_1)(R_2) và chất xúc tác tinh chỉnh bao gồm *meso*-O(SiMe₂Ind)₂Zr(R_1)(R_2), trong đó mỗi nhóm R_1 và R_2 độc lập là clo, flo, hoặc nhóm hydrocarbyl, và trong đó polyme này không có sự tạo nhánh mạch dài như được thể hiện bởi điểm uốn âm trên đồ thị đạo hàm bậc nhất của đồ thị van Gurp Palmen (vGP) ở tần số góc nằm trong khoảng từ 0,1 rad/s đến 300 rad/s ở nhiệt độ 190°C, tỷ số chỉ số nóng chảy (chỉ số dòng (I_{21}) khi được xác định theo phương pháp ASTM D1238/chỉ số nóng chảy (I_2) khi được xác định theo phương pháp ASTM D1238) nằm trong khoảng từ 15 đến 80, chỉ số nóng chảy lớn hơn 0,7 dg/phút, và tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,89 đến 0,93 g/cm³.

2. Polyme theo điểm 1, trong đó alpha-olefin bao gồm 1-hexen.

3. Polyme theo điểm 1 hoặc 2, trong đó polyme này có:

giá trị Mw_1/Mw_2 ít nhất là bằng 2,0, trong đó Mw_1/Mw_2 là tỷ số của khối lượng phân tử trung bình khối (Mw : *weight average Molecular weight*) cho nửa thứ nhất của đường cong rửa giải thu được bằng kỹ thuật chưng cất phân đoạn rửa giải tăng nhiệt độ (*TREF*: *Temperature Rising Elution Fractionation*) so với Mw cho nửa thứ hai của đường cong *TREF*; và

giá trị $Tw_1 - Tw_2$ nhỏ hơn -25°C, trong đó $Tw_1 - Tw_2$ là mức chênh lệch giữa nhiệt độ rửa giải trung bình khối (Tw : *weight average elution Temperature*) cho nửa thứ nhất của đường cong *TREF* và Tw cho nửa thứ hai của đường cong *TREF*.

4. Polyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó polyme này không có điểm uốn trên đồ thị van Gurp Palmen (vGP) ở tần số góc nằm trong

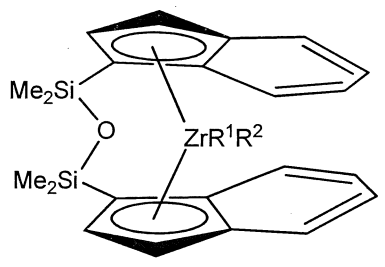
khoảng từ 0,1 rad/s đến 300 rad/s ở nhiệt độ 190°C.

5. Polyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 4, trong đó polyme này chứa:

polyme có khối lượng phân tử thấp hơn được tạo ra bằng cách sử dụng chất xúc tác tinh chỉnh và polyme có khối lượng phân tử cao hơn được tạo ra bằng cách sử dụng chất xúc tác nền, trong đó:

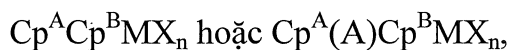
tỷ số mol của chất xúc tác tinh chỉnh so với chất xúc tác nền nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:10.

6. Polyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 5, trong đó chất xúc tác tinh chỉnh còn chứa hợp chất được biểu diễn bằng công thức như sau:



trong đó mỗi nhóm R^1 và R^2 độc lập là clo, flo, hoặc nhóm hydrocarbyl.

7. Polyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 4, trong đó polyme này có mạch polyme được tạo ra bằng cách sử dụng hệ xúc tác chứa hợp chất được biểu diễn bằng một trong số các công thức như sau:



trong đó M là nguyên tử thuộc nhóm 4, 5 hoặc 6; mỗi phối tử Cp^A và Cp^B được liên kết với M và độc lập được chọn từ nhóm bao gồm các phối tử xyclopentadienyl, các phối tử xyclopentadienyl được thế, các phối tử isolobal với xyclopentadienyl và các phối tử isolobal với xyclopentadienyl được thế; (A) là nhóm liên kết cầu hoá trị hai liên kết với cả hai phối tử Cp^A và Cp^B , nhóm này được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm C_1 đến C_{20} hydrocarbyl hoá trị hai và các nhóm C_1 đến C_{20} hydrocarbonyl chứa nguyên tử khác loại, trong đó các nhóm

hydrocarbyl chứa nguyên tử khác loại có chứa từ một đến ba nguyên tử khác loại; X là nhóm rời chuyển được chọn từ nhóm bao gồm các ion clorua, các ion bromua, các nhóm C_1 đến C_{10} alkyl, và các nhóm C_2 đến C_{12} alkenyl, các nhóm carboxyl, các nhóm axetylaxetonat, và các nhóm alkoxit; và n là số nguyên từ 1 đến 3.

8. Polyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 7, trong đó polyme này có tỷ lệ polyme được tạo ra bằng cách sử dụng chất xúc tác nền so với polyme được tạo ra bằng cách sử dụng chất xúc tác tinh chỉnh nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:5.

9. Polyme chứa etylen và ít nhất một alpha olefin có từ 4 đến 20 nguyên tử cacbon, trong đó polyme này được tạo ra bằng cách sử dụng chất xúc tác cùng nền trong một thiết bị phản ứng; và trong đó polyme này có:

tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,915 đến 0,935;

môđun trung bình lớn hơn 30000 psi (206,84 MPa);

độ bền va đập theo phương pháp búa rơi lớn hơn 350 g/mil;

tỷ số chỉ số nóng chảy (MIR) lớn hơn 15; và

không có sự tạo nhánh mạch dài trong polyme có khối lượng phân tử thấp hơn của polyme này như được thể hiện bởi việc không có điểm uốn âm trên đồ thị van Gurp Palmen (vGP) ở tần số góc nằm trong khoảng từ 0,1 rad/s đến 200 rad/s ở nhiệt độ 190°C.

10. Polyme chứa etylen và ít nhất một alpha olefin có từ 4 đến 20 nguyên tử cacbon, trong đó polyme này được tạo ra bằng cách sử dụng chất xúc tác cùng nền trong một thiết bị phản ứng; và trong đó polyme này có:

tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,89 đến 0,93 g/cm³;

môđun trung bình lớn hơn 30000 psi (206,84 MPa);

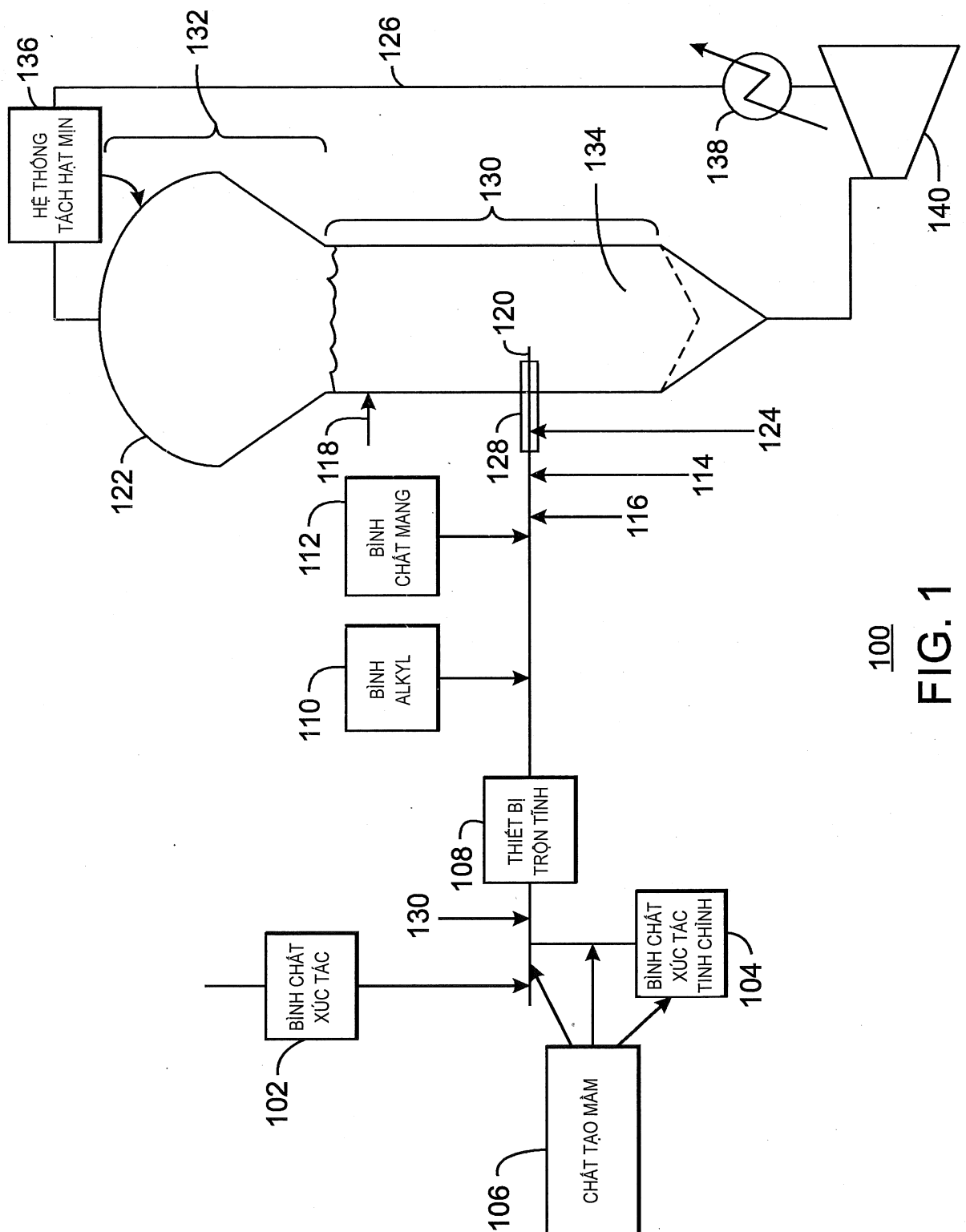
chỉ số nóng chảy lớn hơn 0,7 dg/phút;

không có sự tạo nhánh mạch dài trong polyme có khối lượng phân tử thấp hơn của polyme này như được thể hiện bởi giá trị đỉnh trên đồ thị đạo hàm bậc nhất của đồ thị van Gurp Palmen (vGP) ở tần số góc nằm trong khoảng từ

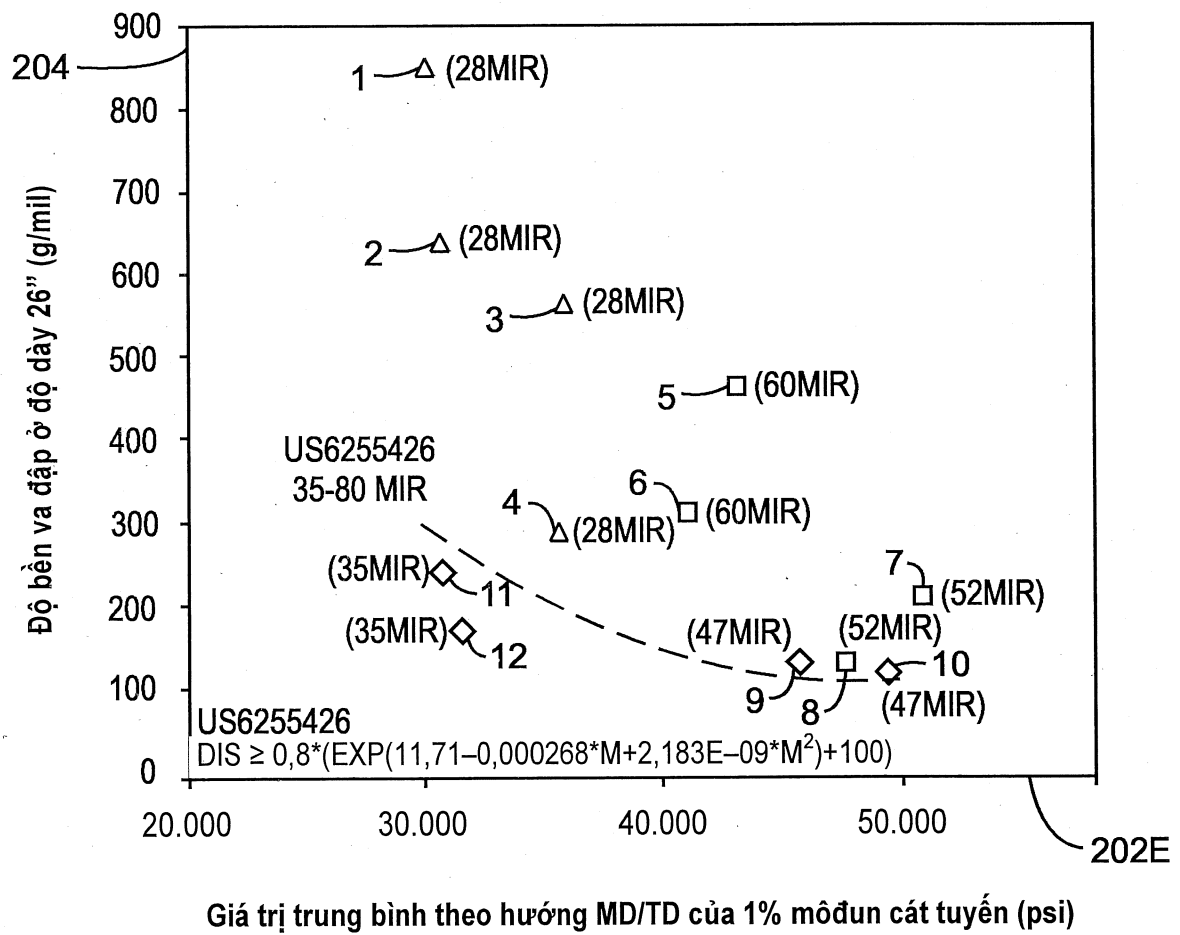
0,1 rad/s đến 300 rad/s ở nhiệt độ 190°C;

tỷ số chỉ số nóng chảy (MIR) nằm trong khoảng từ 15 đến 80; và
độ bền va đập theo phương pháp búa rơi lớn hơn 350 g/mil.

11. Polyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 8, trong đó nhóm hydrocarbyl là methyl.

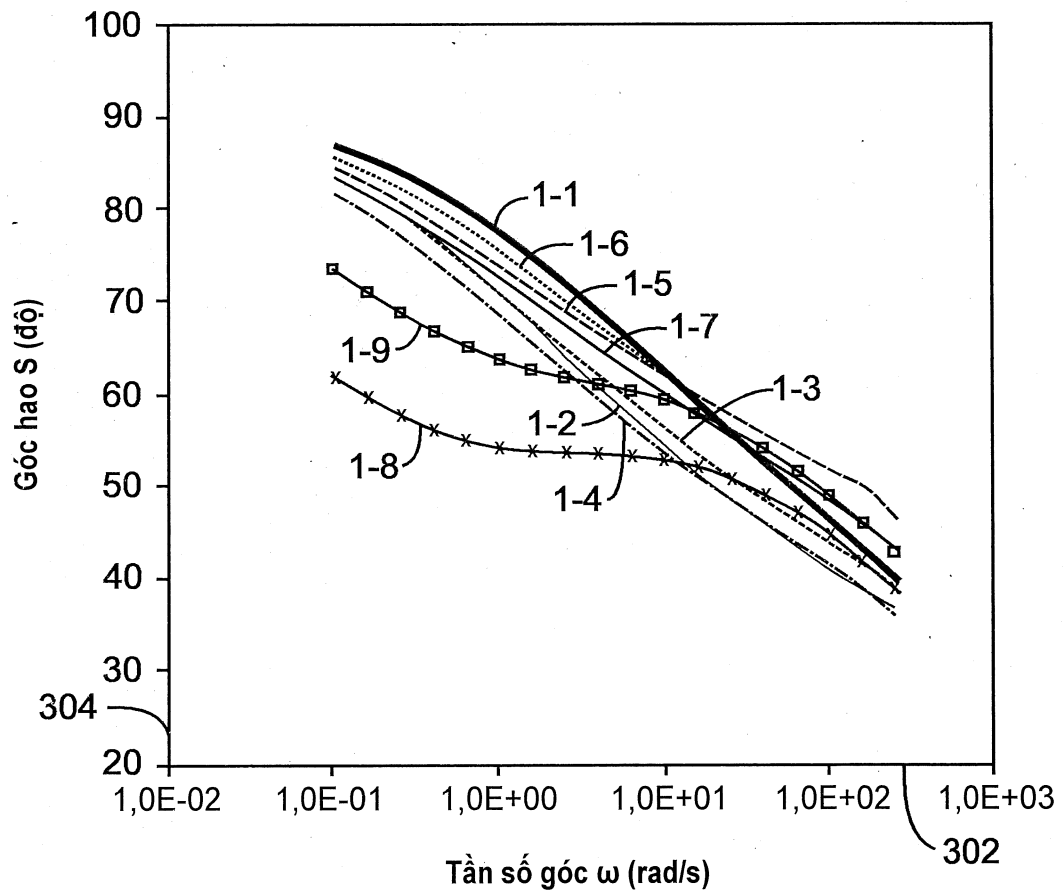


100
FIG. 1



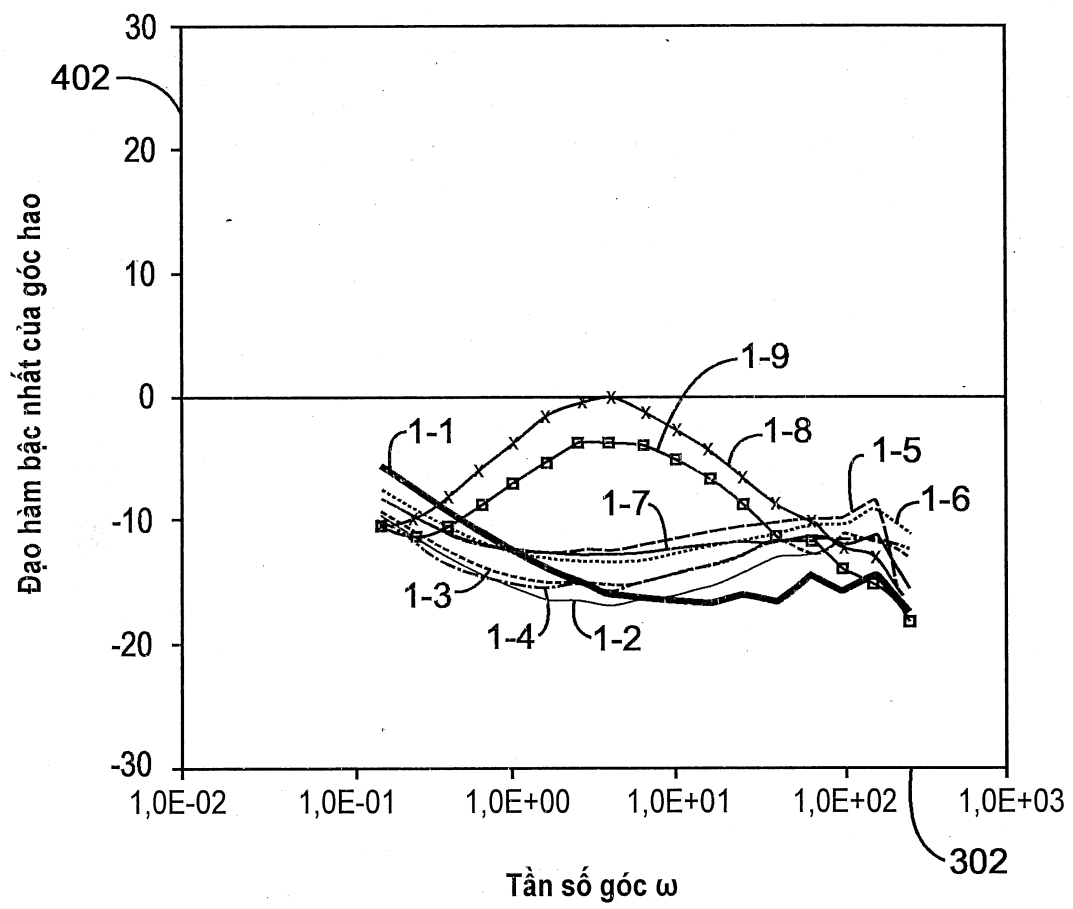
200

FIG. 2



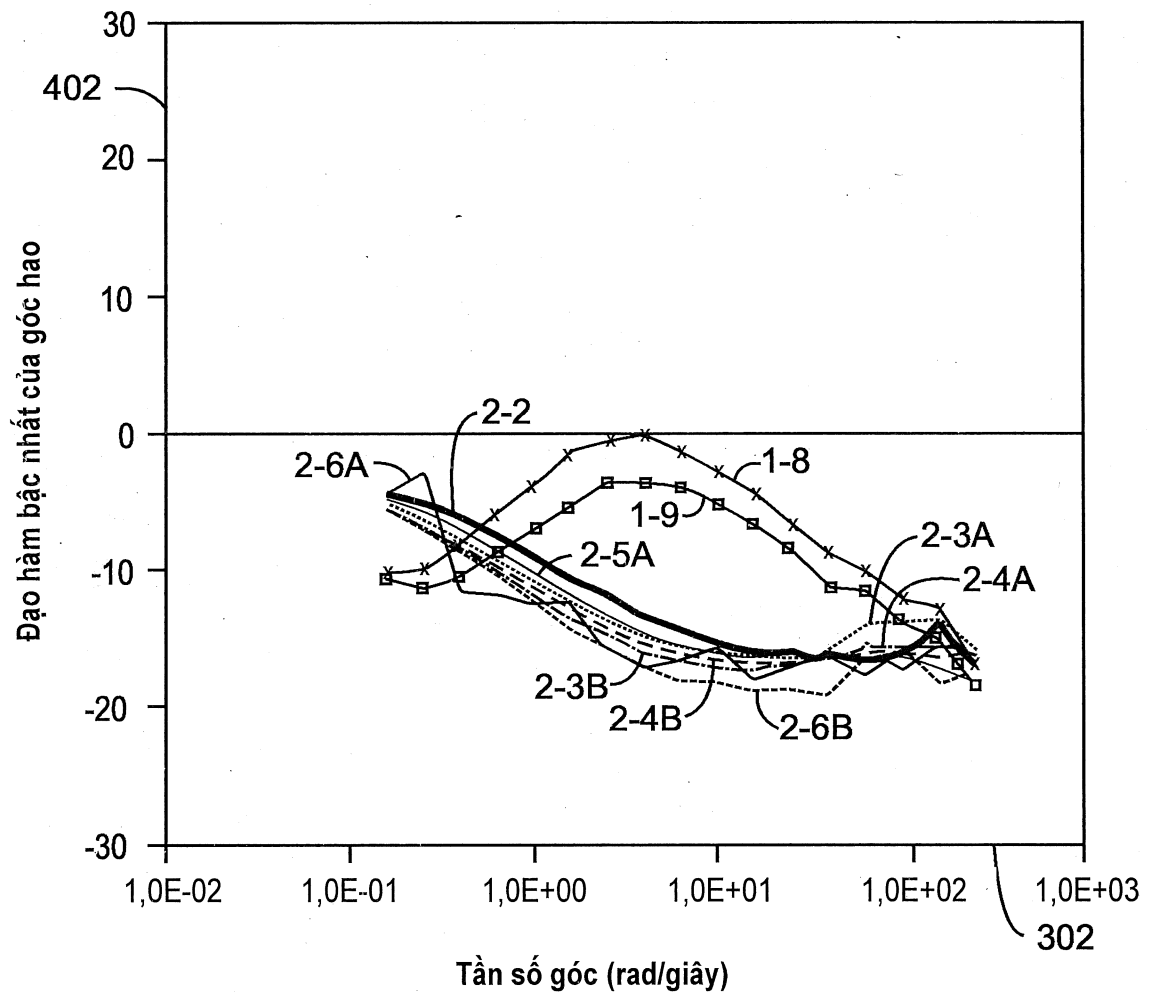
300

FIG. 3



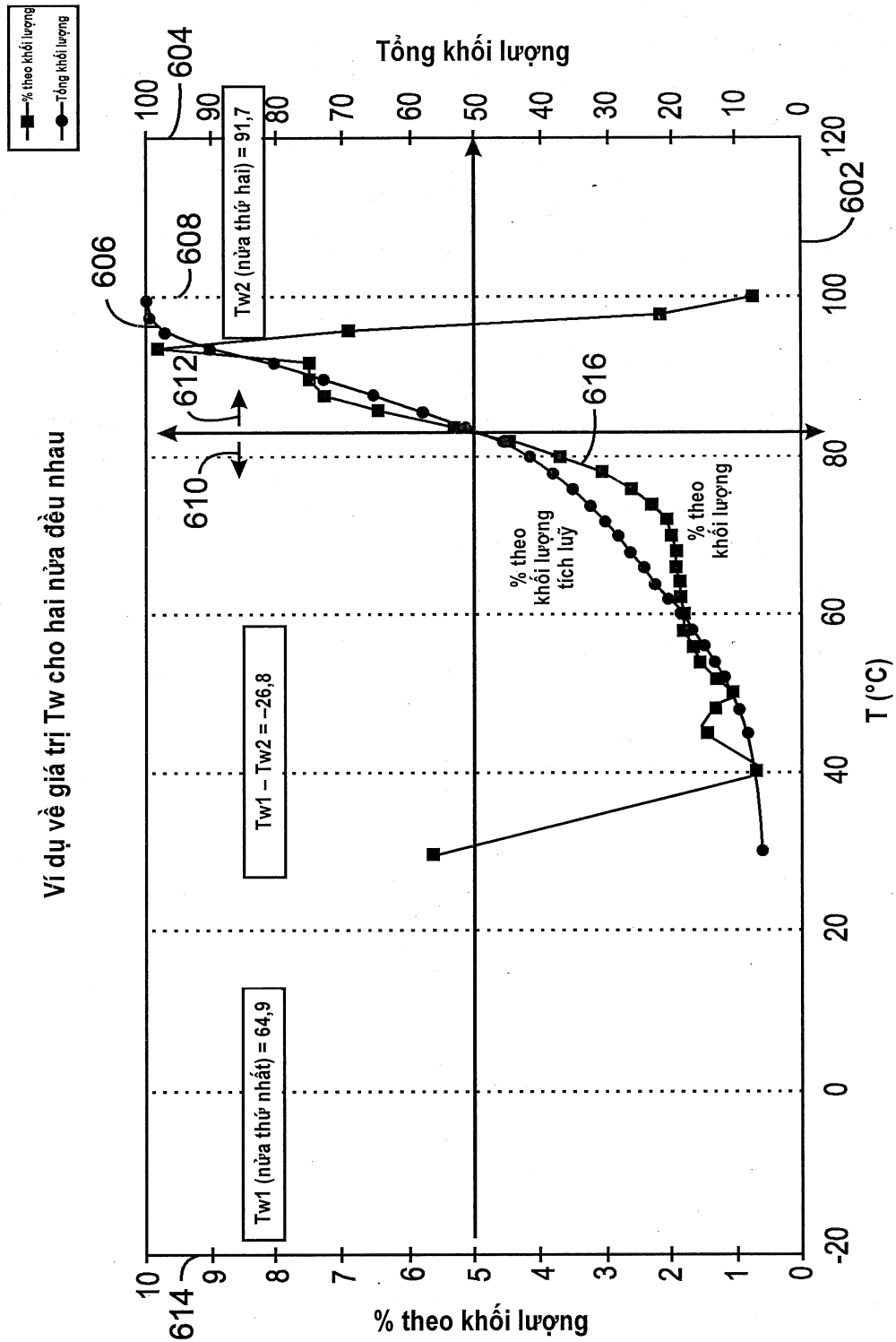
400

FIG. 4



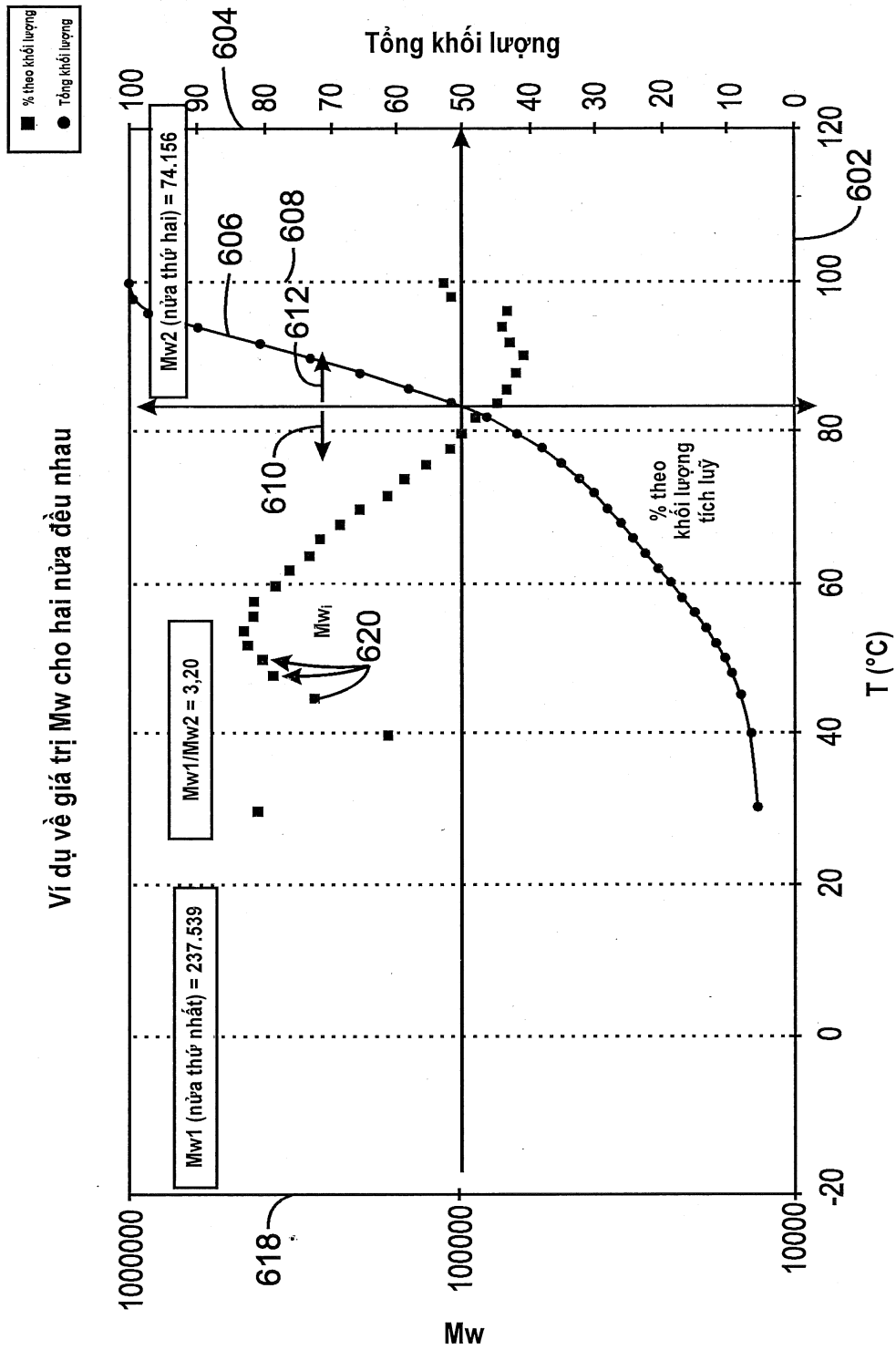
500

FIG. 5



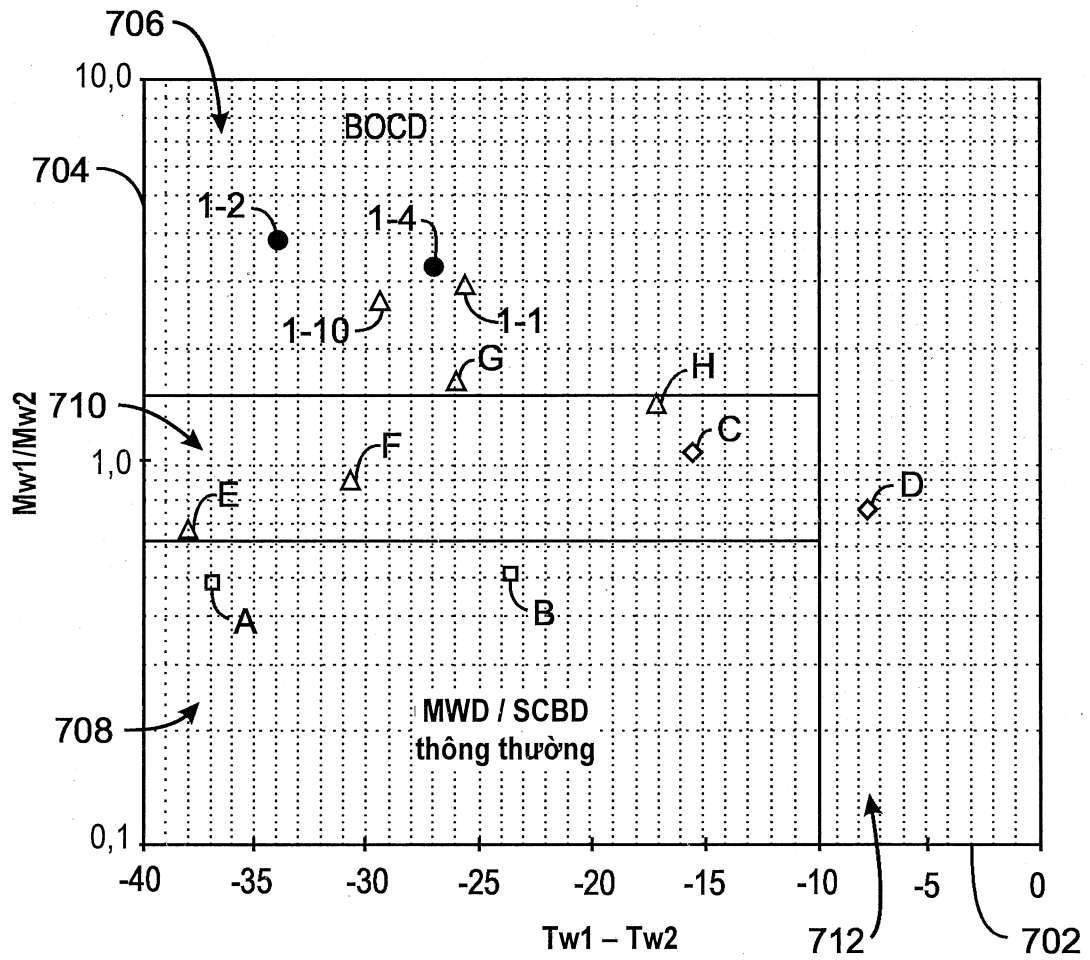
600

FIG. 6A



600

FIG. 6B



700

FIG. 7