



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

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

(11)



1-0036345

(51)⁷ C07F 17/00; C08F 4/659

(13) B

(21) 1-2018-05626

(22) 10/05/2017

(86) PCT/GB2017/051305 10/05/2017

(87) WO2017/194943 16/11/2017

(30) 1608384.2 12/05/2016 GB

(45) 25/07/2023 424

(43) 25/02/2019 371A

(73) SCG CHEMICALS CO., LTD. (TH)

1 Siam Cement Road, Bangsue, Bangkok, 10800, Thailand

(72) O'HARE Dermot (GB); BUFFET Jean-Charles (FR); LAMB Jessica (GB);

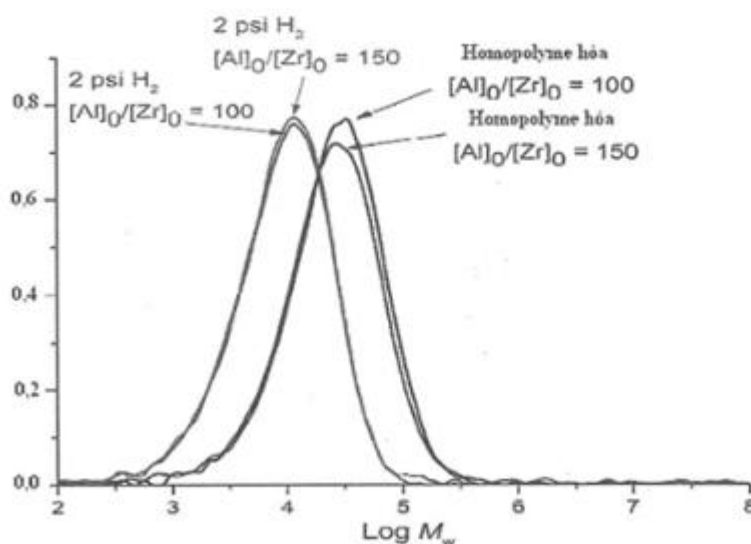
KHAMNAEN Tossapol (TH); CHARERNSUK Manutsavin (TH); PARAWAN

Thawesak (TH); CHAROENCHAIDET Sumate (TH).

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

(54) CHẤT XÚC TÁC METALOCEN BẤT ĐỐI XỨNG, CHẾ PHẨM CHỨA CHẤT XÚC TÁC NÀY VÀ QUY TRÌNH POLYME HÓA

(57) Sáng chế đề cập đến hợp chất metallocen bất đối xứng trên cơ sở các phối tử xyclopentadienyl, cũng như chế phẩm xúc tác chứa các hợp chất được mang trên chất nền rắn. Hợp chất và chế phẩm này là hữu ích dùng làm chất xúc tác trong quy trình polyme hoá olefin. Cụ thể, hợp chất và chế phẩm này là chất xúc tác hữu ích trong quy trình điều chế polyetylen có khối lượng phân tử thấp (ví dụ, sáp polyetylen) và copolyme được tạo ra từ quy trình polyme hoá etylen và α -olefin khác.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất xúc tác metallocen bất đối xứng, phương pháp điều chế chúng, và sử dụng chúng để xúc tác quy trình polyme hoá olefin.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã biết rằng etylen (và α -olefin nói chung) có thể được polyme hóa dễ dàng ở áp suất thấp hoặc trung bình với sự có mặt của các chất xúc tác kim loại chuyển tiếp nhất định. Các chất xúc tác này được gọi chung là chất xúc tác dạng Ziegler-Natta.

Nhóm chất xúc tác dạng Ziegler-Natta cụ thể này, xúc tác quy trình polyme hoá etylen (và α -olefin nói chung), bao gồm chất hoạt hóa aluminoxan và chất xúc tác kim loại chuyển tiếp metallocen. Metallocen bao gồm kim loại gắn kết giữa hai phối tử dạng η^5 -xyclopentadienyl. Nói chung, các phối tử dạng η^5 -xyclopentadienyl được chọn từ η^5 -xyclopentadienyl, η^5 -indenyl và η^5 -floreanyl.

Cũng đã biết các phối tử dạng η^5 -xyclopentadienyl này có thể được cải biến bằng rất nhiều cách. Một phương pháp cải biến cụ thể là đưa nhóm liên kết vào giữa hai vòng xyclopentadienyl để tạo ra *ansa*-metallocen.

Rất nhiều *ansa*-metallocen của kim loại chuyển tiếp là đã biết trong lĩnh vực này. Tuy nhiên, vẫn có nhu cầu về chất xúc tác *ansa*-metallocen để dùng trong các phản ứng polyme hoá polyolefin. Cụ thể, vẫn có nhu cầu về chất xúc tác metallocen mới có hoạt tính/năng suất polyme hoá cao.

Cũng có nhu cầu về chất xúc tác có thể tạo ra polyetylen có đặc điểm đặc biệt. Ví dụ, mong muốn tạo ra chất xúc tác có khả năng tạo ra polyetylen mạch thẳng có tỷ trọng cao (linear high density polyethylene - LHDPE) với mức phân tán tương đối hẹp về chiều dài mạch polyme. Ngoài ra, có nhu cầu về chất xúc tác có khả năng tạo ra polyetylen có khối lượng phân tử thấp hơn, bao gồm sáp polyetylen. Ngoài ra, có nhu cầu về chất xúc tác có thể tạo ra copolyme polyetylen có sự kết hợp co-monomer tốt và độ đồng đều giữa các phân tử tốt của đặc tính polyme.

WO2011/051705 đề cập đến chất xúc tác *ansa*-metallocen trên cơ sở hai phối tử η^5 -indenyl được liên kết qua nhóm etylen.

WO2015/159073 đề cập đến chất xúc tác *ansa*-metallocen trên cơ sở hai phối tử η^5 -indenyl được liên kết qua nhóm silylen.

US2015/119539 đề cập đến metallocen không đối xứng, hệ xúc tác chứa hợp chất này và sử dụng chúng để sản xuất metallocen có độ đẳng cấu cao.

Mặc dù các kỹ thuật trên đây tạo ra các ưu điểm, vẫn có nhu cầu về chất xúc tác *ansa*-metallocen có hoạt tính polyme hoá cải thiện. Ngoài ra, do giá trị cao mà ngành công nghiệp đặt ra đối với các nguyên liệu như vậy, cũng có nhu cầu về chất xúc tác *ansa*-metallocen có khả năng xúc tác quy trình điều chế polyetylen có khối lượng phân tử thấp hơn, bao gồm sáp polyetylen. Thậm chí còn mong muốn hơn rằng chất xúc tác có thể được tổng hợp một cách dễ dàng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đã được tạo ra từ các mục đích nêu trên.

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất hợp chất theo công thức (I) được xác định trong bản mô tả này.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất chế phẩm chứa hợp chất có công thức (I) được xác định trong bản mô tả này và nguyên liệu nền.

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề xuất việc sử dụng hợp chất có công thức (I) được xác định trong bản mô tả này hoặc chế phẩm được xác định trong bản mô tả này để polyme hoá một hoặc nhiều olefin.

Theo khía cạnh thứ tư, sáng chế đề xuất quy trình polyme hoá bao gồm các bước: a) polyme hóa một hoặc nhiều olefin với sự có mặt của i. chế phẩm như được xác định trong bản mô tả này.

Theo khía cạnh thứ năm, sáng chế đề xuất quy trình polyme hoá bao gồm các bước: a) polyme hóa etylen với sự có mặt của i. chế phẩm chứa MAO rắn và hợp chất theo công thức (II) được xác định trong bản mô tả này; và ii. hydro; trong đó tỷ lệ mol giữa hydro và etylen ở bước a) nằm trong khoảng từ 0,0365:1 đến 0,3:1.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Ví dụ về sáng chế sẽ được mô tả, chỉ nhằm mục đích minh họa, dựa vào các hình vẽ kèm theo, trong đó:

Fig.1 thể hiện phổ ^1H NMR của $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ (298 K, 400 MHz, clorofom- d_1).

Fig.2 thể hiện phổ ^1H NMR của $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{nBu}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ (298 K, 400 MHz, clorofom- d_1).

Fig.3 thể hiện hoạt tính và nhiệt độ của polyme hoá etylen bằng cách sử dụng nền MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$: $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 300$ (hình vuông màu đen), $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 200$ (hình tròn màu đỏ), $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 150$ (hình tam giác màu xanh da trời) và $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 100$ (hình tam giác ngược màu hồng). Các điều kiện polyme hoá: 10 mg chất xúc tác, 50mL hexan, 2 ba, 30 phút, và 150 mg TIBA.

Fig.4 thể hiện hoạt tính và thời gian của polyme hoá etylen bằng cách sử dụng nền MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$: $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 300$ (hình vuông màu đen), $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 200$ (hình tròn màu đỏ), $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 150$ (hình tam giác màu xanh da trời) và $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 100$ (hình tam giác ngược màu hồng). Các điều kiện polyme hoá: 10 mg chất xúc tác, 50mL hexan, 2 ba, 70°C, và 150 mg TIBA.

Fig.5 thể hiện hoạt tính và nhiệt độ của polyme hoá etylen bằng cách sử dụng nền MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{HfCl}_2$: $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 200$ (hình vuông màu đen), $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 150$ (hình tròn màu đỏ), và $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 100$ (hình tam giác màu xanh da trời). Các điều kiện polyme hoá: 10 mg chất xúc tác, 50mL hexan, 2 ba, 30 phút, và 150 mg TIBA.

Fig.6 thể hiện hoạt tính và thời gian của polyme hoá etylen bằng cách sử dụng có nền MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{HfCl}_2$: $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 200$ (hình vuông màu đen), $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 150$ (hình tròn màu đỏ), và $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 100$ (hình tam giác màu xanh da trời). Các điều kiện polyme hoá: 10 mg chất xúc tác, 50mL hexan, 2 ba, 30 phút, và 150 mg TIBA.

Fig.7 thể hiện năng suất và nhiệt độ đối với nền MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$: $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 300$ (hình vuông màu đen), $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 200$ (hình tròn màu đỏ), $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 150$ (hình tam giác màu xanh da trời) và $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 =$

100 (hình tam giác ngược màu hồng). Các điều kiện polyme hoá: 10 mg chất xúc tác, 50mL hexan, 2 ba, 30 phút, và 150 mg TIBA.

Fig.8 thể hiện năng suất và nhiệt độ đối với nền MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{HfCl}_2$: $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 300$ (hình vuông màu đen), $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 200$ (hình tròn màu đỏ), $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 150$ (hình tam giác màu xanh da trời) và $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 100$ (hình tam giác ngược màu hồng). Các điều kiện polyme hoá: 10 mg chất xúc tác, 50mL hexan, 2 ba, 30 phút, và 150 mg TIBA.

Fig.9 thể hiện năng suất (trục tung màu đen, bên trái) và khối lượng phân tử (trục tung màu xanh da trời, bên phải) và lượng H_2 được dùng làm chất nạp liệu đồng thời bằng cách sử dụng nền MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ với tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ là 200 (hình vuông), 150 (hình tròn) và 100 (hình tam giác). Các điều kiện polyme hoá: 0,05 mg chất xúc tác, 5mL heptan, 8 ba và 80°C .

Fig.10 thể hiện khối lượng phân tử, M_w , (trục hoành) đối với quá trình homopolyme hoá và sự tạo thành sáp PE bằng cách sử dụng chất xúc tác MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ bằng cách sử dụng các tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ khác nhau. Các điều kiện polyme hoá: 0,05 mg chất xúc tác, 5mL heptan, 8 ba và 80°C .

Fig.11 thể hiện tỷ lệ hấp thụ của etylen đối với quy trình polyme hoá etylen bằng đáp ứng hydro bằng cách sử dụng chất xúc tác MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ bằng cách sử dụng tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ bằng 100 (bên trái) và 150 (bên phải). Các điều kiện polyme hoá: 0,05 mg chất xúc tác, 5mL heptan, 8 ba và 80°C .

Fig.12 thể hiện khối lượng phân tử, M_w , của quy trình polyme hoá etylen bằng đáp ứng hydro bằng cách sử dụng chất xúc tác MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ bằng cách sử dụng tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ bằng 100 (bên trái) và 150 (bên phải). Các điều kiện polyme hoá: 0,05 mg chất xúc tác, 5mL heptan, 8 ba và 80°C .

Fig.13 thể hiện tỷ lệ hấp thụ của etylen đối với quy trình copolyme hoá etylen và 1-hexen; bằng cách sử dụng chất xúc tác MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ bằng cách sử dụng tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ bằng 100 (bên trái) và 150 (bên phải). Các điều kiện polyme hoá: 0,05 mg chất xúc tác, 5mL heptan, 8 ba và 80°C .

Fig.14 thể hiện khối lượng phân tử, M_w , đối với quy trình copolyme hoá etylen và 1-hexen bằng cách sử dụng chất xúc tác MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$

bằng cách sử dụng tỷ lệ $[Al]_0/[Zr]_0$ bằng 100 (bên trái) và 150 (bên phải). Các điều kiện polyme hoá: 0,05 mg chất xúc tác, 5mL heptan, 8 ba và 80°C.

Fig.15 thể hiện vết CEF đối với quy trình copolyme hoá etylen và 1-hexen bằng cách sử dụng chất xúc tác MAO rắn/ $^{Me_2}SB(Cp, I^*)ZrCl_2$ bằng cách sử dụng tỷ lệ $[Al]_0/[Zr]_0$ bằng 100 (bên trái) và 150 (bên phải). Các điều kiện polyme hoá: 0,05 mg chất xúc tác, 5mL heptan, 8 ba và 80°C.

Fig.16 thể hiện phổ 1H NMR của hai chất đồng phân của $^{Me_2}SB(Cp^{Me}, I^*)ZrCl_2$ với tỷ lệ 40:60 với nhóm methyl trên vòng xyclopentadienyl (298 K, 400 MHz, benzen- d_6).

Fig.17 thể hiện phổ 1H NMR của một chất đồng phân của $^{Me_2}SB(Cp^{nBu}, I^*)ZrCl_2$ với nhóm *n*-butyl trên vòng xyclopentadienyl (298 K, 400 MHz, benzen- d_6).

Fig.18 phổ 1H NMR của chất đồng phân khác của $^{Me_2}SB(Cp^{nBu}, I^*)ZrCl_2$ với nhóm *n*-butyl trên vòng xyclopentadienyl (298 K, 400 MHz, benzen- d_6).

Fig.19 thể hiện phổ 1H NMR của một chất đồng phân của $^{Me_2}SB(Cp^{Me}, I^*)ZrBr_2$ (298 K, 400 MHz, benzen- d_6).

Fig.20 thể hiện phổ 1H NMR của hai chất đồng phân của $^{Me_2}SB(Cp^{Me}, I^*)Zr(CH_2Ph)_2$ với tỷ lệ 40:60 với nhóm methyl trên vòng xyclopentadienyl (298 K, 400 MHz, benzen- d_6).

Fig.21 thể hiện phổ 1H NMR của hai chất đồng phân của $^{Me_2}SB(Cp^{Me}, I^*)ZrMe_2$ với tỷ lệ 40:60 với nhóm methyl trên vòng xyclopentadienyl (298 K, 400 MHz, benzen- d_6).

Fig 22 thể hiện cấu trúc tinh thể đối với $^{Me_2}SB(Cp^{Me}, I^*)ZrCl_2$ và $^{Me_2}SB(Cp^{nBu}, I^*)ZrCl_2$.

Fig.23 thể hiện hoạt tính và nhiệt độ của quy trình polyme hoá etylen bằng cách sử dụng nền MAO rắn/ $^{Me_2}SB(Cp^{Me}, I^*)ZrMe_2$ (hình tròn), $^{Me_2}SB(Cp^{Me}, I^*)Zr(CH_2Ph)_2$ (hình tam giác ngược), $^{Me_2}SB(Cp^{Me}, I^*)ZrCl_2$ (hình tam giác). Các điều kiện: 10 mg chất xúc tác, 50mL hexan, 2 ba, 30 phút, 150 mg TIBA và $[Al]_0/[Zr]_0 = 200$.

Fig.24 thể hiện hoạt tính và thời gian của quy trình polyme hoá etylen bằng cách sử dụng nền MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrMe}_2$ (hình tròn), $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ (hình tam giác ngược), $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ (hình tam giác). Các điều kiện polyme hoá: 10 mg chất xúc tác, 50mL hexan, 2 ba, 80°C, 150 mg TIBA và $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 200$.

Fig.25 thể hiện năng suất và nhiệt độ của quy trình polyme hoá etylen bằng cách sử dụng nền MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrMe}_2$ (hình tròn), $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ (hình tam giác ngược), $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ (hình tam giác). Các điều kiện polyme hoá: 10 mg chất xúc tác, 50mL hexan, 2 ba, 30 phút, 150 mg TIBA và $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 200$.

Fig.26 thể hiện năng suất và thời gian của quy trình polyme hoá etylen bằng cách sử dụng nền MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrMe}_2$ (hình tròn), $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ (hình tam giác ngược), $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ (hình tam giác). Các điều kiện polyme hoá: 10 mg chất xúc tác, 50mL hexan, 2 ba, 80°C, 150 mg TIBA và $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 200$.

Fig.27 thể hiện hoạt tính và nhiệt độ (bên trái) và hoạt tính và thời gian (bên phải) của quy trình polyme hoá etylen bằng cách sử dụng $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ được mang trên MAO rắn (hình vuông), LDH được cải biến MAO, LDHMAO/ Mg_3AlCO_3 , (hình tam giác) và silic oxit được cải biến MAO, ssMAO, (hình tròn). Các điều kiện polyme hoá: 10 mg chất xúc tác, 50mL hexan, 2 ba, 150 mg TIBA và $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 200$.

Fig.28 thể hiện hoạt tính và nhiệt độ (bên trái) và hoạt tính và thời gian (bên phải) của quy trình polyme hoá etylen bằng cách sử dụng $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ được mang trên MAO rắn (hình vuông), LDH được cải biến MAO, LDHMAO/ Mg_3AlCO_3 , (hình tam giác) và silic oxit được cải biến MAO, ssMAO, (hình tròn). Các điều kiện polyme hoá: 10 mg chất xúc tác, 50mL hexan, 2 ba, 150 mg TIBA và $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 200$.

Fig.29 thể hiện hoạt tính và lượng phức chất bất động đối với quy trình polyme hóa etylen bằng cách sử dụng nền MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$. Các điều

kiện polyme hoá: 10 mg chất xúc tác, 50mL hexan, 2 ba, 150 mg TIBA, 30 phút và 80°C.

Fig.30 thể hiện hoạt tính và lượng TIBA đối với quy trình polyme hóa etylen bằng cách sử dụng nền MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ (hình vuông) và có nền MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ (hình tam giác ngược). Các điều kiện polyme hoá: 10 mg chất xúc tác, 50mL hexan, 2 ba, 30 phút và 80°C.

Fig.31 thể hiện hoạt tính và chất hoạt hóa khác nhau cho quy trình polyme hóa etylen bằng cách sử dụng nền MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ và nền MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$. Các điều kiện polyme hoá: 10 mg chất xúc tác, 50mL hexan, 2 ba, 30 phút và 80°C.

Fig.32 thể hiện hình ảnh SEM đối với polyetylen được tạo ra từ nền MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$, $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ và $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{HfCl}_2$, và LDH được cải biến MAO, LDHMAO/ $\text{Mg}_3\text{Al}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ có nền. Các điều kiện polyme hoá: 10 mg chất xúc tác, 50mL hexan, 2 ba, 30 phút và 80°C.

Fig.33 thể hiện tỷ lệ hấp thụ của etylen đối với quy trình polyme hoá etylen với đáp ứng hydro bằng cách sử dụng chất xúc tác MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ với tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ là 200. Các điều kiện polyme hoá: 0,05 mg chất xúc tác, 5mL heptan, 8 ba và 80°C.

Fig.34 thể hiện khối lượng phân tử, M_w , của quy trình polyme hoá etylen với đáp ứng hydro bằng cách sử dụng chất xúc tác MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ với tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ là 200. Các điều kiện polyme hoá: 0,05 mg chất xúc tác, 5mL heptan, 8 ba và 80°C.

Fig.35 thể hiện tỷ lệ hấp thụ của etylen đối với quy trình copolyme hoá etylen và 1-hexen; bằng cách sử dụng chất xúc tác MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ với tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ là 200. Các điều kiện polyme hoá: 0,05 mg chất xúc tác, 5mL heptan, 8 ba và 80°C.

Fig.36 thể hiện khối lượng phân tử, M_w , đối với quy trình copolyme hoá etylen và 1-hexen bằng cách sử dụng chất xúc tác MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ với tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ là 200. Các điều kiện polyme hoá: 0,05 mg chất xúc tác, 5mL heptan, 8 ba và 80°C.

Fig.37 thể hiện vết CEF đối với quy trình copolyme hoá etylen và 1-hexen bằng cách sử dụng chất xúc tác MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ với tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ là 200. Các điều kiện polyme hoá: 0,05 mg chất xúc tác, 5mL heptan, 8 ba và 80°C.

Fig.38 thể hiện khối lượng phân tử và nhiệt độ của quy trình polyme hoá etylen bằng cách sử dụng nền MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$. Các điều kiện polyme hoá: 10 mg chất xúc tác, 50mL hexan, 2 ba, 30 phút, 80°C, 150 mg TIBA và $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 200$.

Mô tả chi tiết sáng chế

Định nghĩa

Thuật ngữ “(m-nC)” hoặc “nhóm (m-nC)” được sử dụng một mình hoặc dưới dạng tiền tố, dùng để chỉ nhóm bất kỳ có từ m đến n nguyên tử cacbon.

Thuật ngữ “alkyl” như được sử dụng trong bản mô tả này dùng để chỉ các gốc alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, thường có 1, 2, 3, 4, 5 hoặc 6 nguyên tử cacbon. Thuật ngữ này dùng để chỉ các nhóm như metyl, etyl, propyl (n-propyl hoặc isopropyl), butyl (n-butyl, butyl bậc hai hoặc tert-butyl), pentyl (bao gồm neopentyl), hexyl và các nhóm tương tự. Cụ thể, alkyl có thể có 1, 2, 3 hoặc 4 nguyên tử cacbon.

Thuật ngữ “aryl” như được sử dụng trong bản mô tả này dùng để chỉ hệ nhân thơm bao gồm 6, 7, 8, 9 hoặc 10 nguyên tử cacbon vòng. Aryl thường là phenyl nhưng có thể là hệ nhân đa vòng, có hai hoặc nhiều vòng, ít nhất một trong số các vòng đó là vòng thơm. Thuật ngữ này dùng để chỉ các nhóm như phenyl, naphtyl và các nhóm tương tự.

Thuật ngữ “aryl(m-nC)alkyl” có nghĩa là nhóm aryl được gắn kết cộng hóa trị vào nhóm (m-nC)alkylen. Ví dụ về nhóm aryl-(m-nC)alkyl bao gồm benzyl, phenyletyl, và các nhóm tương tự.

Thuật ngữ “halogen” hoặc “halo” như được sử dụng trong bản mô tả này dùng để chỉ F, Cl, Br hoặc I. Cụ thể, halogen có thể là F hoặc Cl, trong đó Cl là phổ biến hơn.

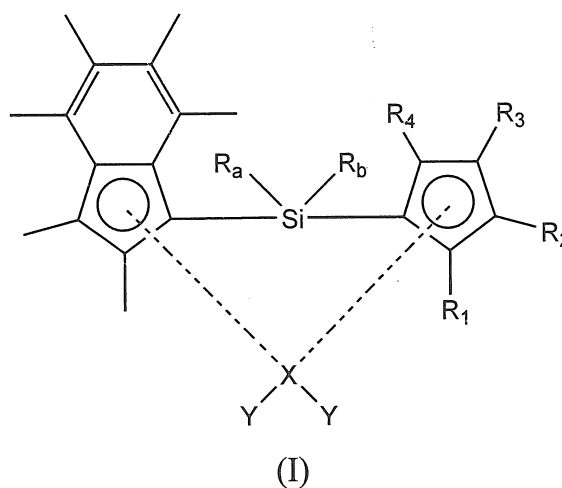
Thuật ngữ “được thế” như được sử dụng trong bản mô tả này để chỉ gốc có một hoặc nhiều, tốt hơn là lên đến 5, tốt hơn nữa bằng 1, 2 hoặc 3, nguyên tử hydro

trong gốc này được thay thế độc lập với nhau bằng số phần tử thế được mô tả tương ứng. Thuật ngữ “tùy ý được thế” như được sử dụng trong bản mô tả này có nghĩa là được thế hoặc không được thế.

Tất nhiên, cần phải hiểu rằng phần tử thế chỉ ở những vị trí mà chúng có thể có hoạt tính hóa học, người có hiểu biết trong lĩnh vực này có thể quyết định (bằng thực nghiệm hoặc lý thuyết) mà không cần nỗ lực quá mức cho dù có thể thực hiện được thay thế cụ thể. Ví dụ, các nhóm amino hoặc hydroxy có hydro tự do có thể không ổn định nếu gắn kết với nguyên tử cacbon có các liên kết chưa bão hoà (ví dụ, olefin). Ngoài ra, tất nhiên cần phải hiểu rằng phần tử thế được mô tả ở đây bản thân chúng có thể được thế bằng phần tử thế bất kỳ, tùy thuộc vào giới hạn trên đây đối với các thay thế thích hợp như được hiểu bởi người có hiểu biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Hợp chất theo sáng chế

Như được mô tả trên đây, sáng chế đề xuất hợp chất có công thức (I) được thể hiện dưới đây:



trong đó:

mỗi R_1 , R_2 , R_3 và R_4 độc lập được chọn từ hydro và (1-4C)alkyl;

mỗi R_a và R_b độc lập là (1-4C)alkyl;

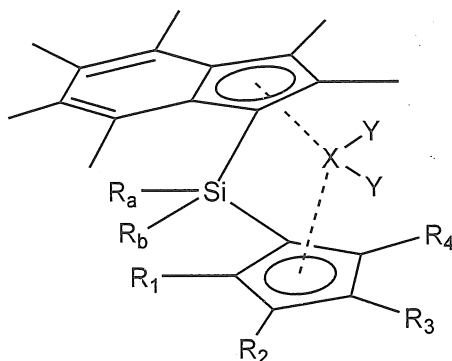
X là zirconi hoặc hafini; và

mỗi Y độc lập được chọn từ halo, phenyl, aryl(1-2C)alkyl, hoặc $(CH_2)_zSi(CH_3)_3$, bất kỳ trong số chúng tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều (1-3C)alkyl hoặc halo;

trong đó z bằng 1, 2 hoặc 3;

với điều kiện ít nhất một trong số R_1 , R_2 , R_3 và R_4 không phải là hydro.

Cần phải hiểu rằng công thức cấu trúc (I) được đại diện trên đây được dự định để thể hiện các nhóm phần tử thể một cách rõ ràng. Một minh họa đại diện nữa về sự sắp xếp không gian của các nhóm được thể hiện trên theo cách khác được thể hiện dưới đây:



Cũng cần hiểu rằng khi các phần tử thế R_1 và R_2 không giống với lần lượt các phần tử thế R_3 và R_4 , các hợp chất theo sáng chế có thể có mặt dưới dạng chất đồng phân *meso* hoặc *rac*, và sáng chế bao gồm cả các dạng đồng phân như vậy. Cũng cần hiểu rằng một số chất đồng phân vị trí khác được dự định bởi công thức (I), như các chất đồng phân có mặt khi vòng xyclopentadienyl được thế bằng 1, 2 hoặc 3 nhóm (1-4C) alkyl (ví dụ, metyl).

Người có hiểu biết trong lĩnh vực này cần hiểu rằng hỗn hợp chứa chất đồng phân của hợp chất theo sáng chế có thể được sử dụng cho các ứng dụng xúc tác, hoặc chất đồng phân có thể được tách và sử dụng riêng biệt (bằng cách sử dụng kỹ thuật đã biết trong lĩnh vực này như, ví dụ, kết tinh phân đoạn).

Nếu cấu trúc của hợp chất có công thức (I) để chất đồng phân *rac* và *meso* tồn tại, thì hợp chất này có thể có mặt chỉ ở dạng *rac*, hoặc chỉ ở dạng *meso*.

Khi so sánh với phức chất trên cơ sở xyclopentadienyl metallocen đối xứng hiện sẵn có, hợp chất *ansa*-metallocen trên cơ sở xyclopentadienyl bất đối xứng theo sáng chế đặc biệt hữu ích dùng làm chất xúc tác trong quy trình polyme hoá olefin, đặc biệt là etylen. Cụ thể, các hợp chất theo sáng chế có đặc tính xúc tác cải thiện khi được sử dụng trong quy trình điều chế sáp polyetylen, được đánh giá cao trong công nghiệp. Ngoài ra, các hợp chất theo sáng chế có đặc tính xúc tác cải thiện khi

được sử dụng trong quy trình điều chế copolyme được tạo ra từ quy trình polyme hoá etylen và một hoặc nhiều α -olefin khác. Copolyme được tạo ra theo cách này có độ đồng đều giữa các phân tử thấp.

Theo một phương án, mỗi Y độc lập được chọn từ halo, metyl, propyl, neopentyl, phenyl, benzyl, và $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Tốt hơn là, mỗi Y độc lập được chọn từ halo, metyl, propyl, neopentyl, phenyl và benzyl. Tốt hơn nữa là, mỗi Y độc lập được chọn từ halo, metyl và propyl.

Theo một phương án khác, mỗi Y độc lập được chọn từ halo, (1-5C)alkyl (ví dụ, metyl, etyl propyl, butyl hoặc pentyl), phenyl, benzyl, và $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Tốt hơn là, mỗi Y độc lập được chọn từ halo, metyl, propyl, neopentyl, phenyl và benzyl. Tốt hơn nữa là, mỗi Y độc lập được chọn từ halo, metyl và propyl.

Theo một phương án khác, cả hai nhóm Y đều là metyl.

Theo một phương án khác, mỗi Y độc lập là halo. Tốt hơn là, ít nhất một nhóm Y là clo. Tốt hơn nữa là, cả hai nhóm Y đều là clo.

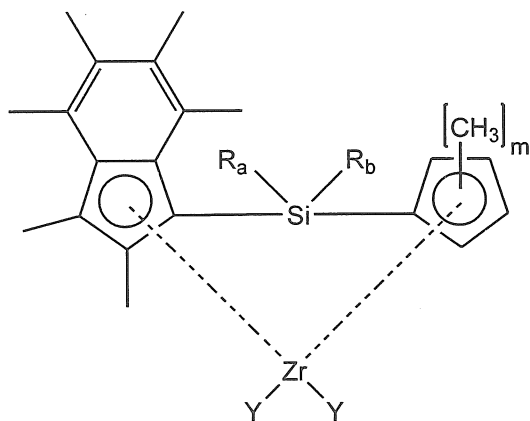
Theo một phương án khác, mỗi R_a và R_b độc lập là (1-3C)alkyl.

Theo một phương án khác, mỗi R_a và R_b độc lập là metyl hoặc propyl. Tốt hơn là, ít nhất một trong số R_a và R_b là metyl. Tốt hơn nữa là, cả R_a và R_b đều là metyl. Theo cách khác, cả R_a và R_b đều là etyl.

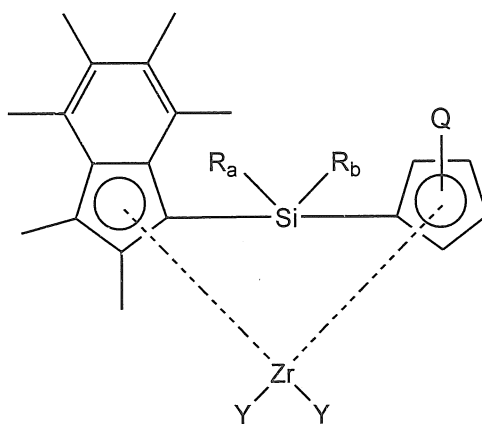
Theo một phương án khác, X là zirconi .

Theo một phương án khác, mỗi R_1 , R_2 , R_3 và R_4 độc lập được chọn từ hydro, metyl, n-butyl và t-butyl.

Theo một phương án khác, hợp chất có công thức (I) có công thức cấu trúc (Ia) hoặc (Ib) được thể hiện dưới đây:



(Ia)



(Ib)

trong đó:

R_a, R_b và Y có định nghĩa bất kỳ trong số các định nghĩa được nêu trên đây;

m bằng 1, 2, 3, hoặc 4; và

Q là n-butyl hoặc t-butyl.

Theo một phương án của các hợp chất có công thức (Ia) hoặc (Ib), mỗi R_a và R_b độc lập là metyl hoặc propyl. Tốt hơn là, ít nhất một trong số R_a và R_b là metyl. Tốt hơn nữa là, cả R_a và R_b đều là metyl.

Theo một phương án khác của các hợp chất có công thức (Ia) hoặc (Ib), mỗi Y độc lập được chọn từ halo, metyl, propyl, neopentyl, phenyl, benzyl, và CH₂Si(CH₃)₃. Tốt hơn là, mỗi Y độc lập được chọn từ halo, metyl, propyl, neopentyl, phenyl và benzyl. Tốt hơn nữa là, mỗi Y độc lập được chọn từ halo, metyl và propyl.

Theo một phương án khác của các hợp chất có công thức (Ia) hoặc (Ib), mỗi Y độc lập là halo. Tốt hơn là, ít nhất một nhóm Y là clo. Tốt hơn nữa là, cả hai nhóm Y đều là clo.

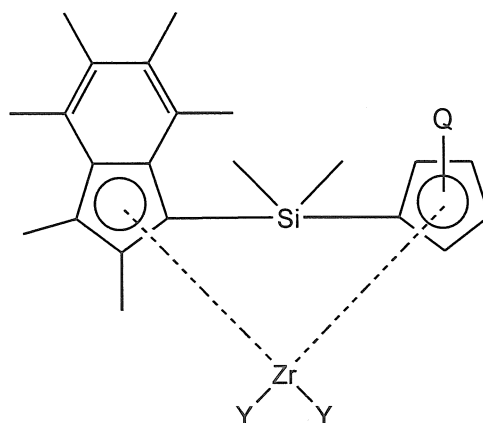
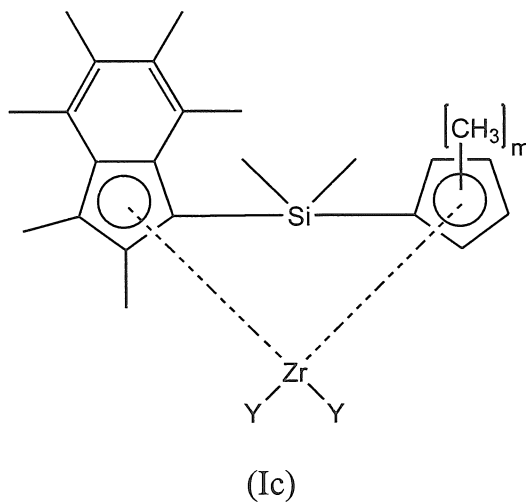
Theo một phương án khác của các hợp chất có công thức (Ia) hoặc (Ib), ít nhất một nhóm Y là brom. Tốt hơn nữa là, cả hai nhóm Y đều là brom.

Theo một phương án khác của các hợp chất có công thức (Ia) hoặc (Ib), cả hai nhóm Y đều là benzyl.

Theo một phương án khác của các hợp chất có công thức (Ia) hoặc (Ib), cả hai nhóm Y đều là metyl.

Theo một phương án khác của các hợp chất có công thức (Ia) hoặc (Ib), m bằng 1, 3 hoặc 4. Tốt hơn là, m bằng 1.

Theo một phương án khác, hợp chất có công thức (I) có công thức cấu trúc (Ic) hoặc (Id) được thể hiện dưới đây:



(Id)

trong đó:

mỗi Y độc lập có định nghĩa bất kỳ trong số các định nghĩa được nêu trên đây;

m bằng 1, 2, 3, hoặc 4; và

Q là n-butyl hoặc t-butyl.

Theo một phương án của các hợp chất có công thức (Ic) hoặc (Id), mỗi Y độc lập được chọn từ halo, metyl, propyl, neopentyl, phenyl, benzyl, và $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Tốt hơn là, mỗi Y độc lập được chọn từ halo, metyl, propyl, neopentyl, phenyl và benzyl. Tốt hơn nữa là, mỗi Y độc lập được chọn từ halo, metyl và propyl.

Theo một phương án khác của các hợp chất có công thức (Ic) hoặc (Id), mỗi Y độc lập là halo. Tốt hơn là, ít nhất một nhóm Y là clo. Tốt hơn nữa là, cả hai nhóm Y đều là clo.

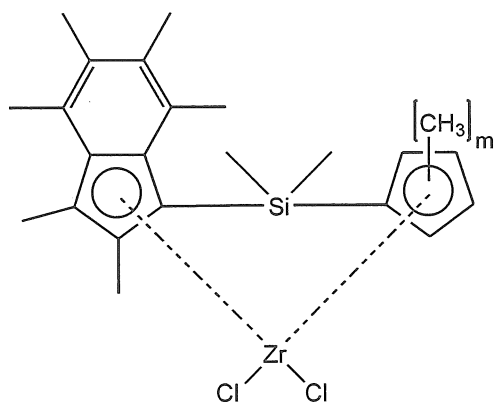
Theo một phương án khác của các hợp chất có công thức (Ic) hoặc (Id), ít nhất một nhóm Y là brom. Tốt hơn nữa là, cả hai nhóm Y đều là brom.

Theo một phương án khác của các hợp chất có công thức (Ic) hoặc (Id), cả hai nhóm Y đều là benzyl.

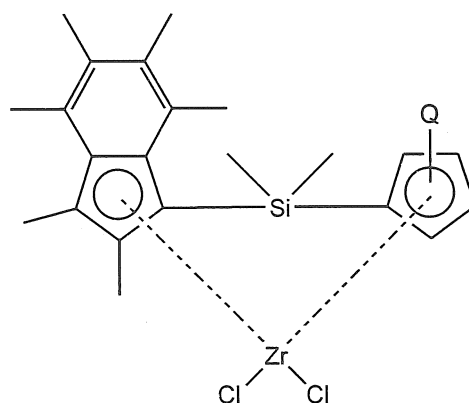
Theo một phương án khác của các hợp chất có công thức (Ic) hoặc (Id), cả hai nhóm Y đều là metyl.

Theo một phương án khác của các hợp chất có công thức (Ic) hoặc (Id), m bằng 1, 3 hoặc 4. Tốt hơn là, m bằng 1.

Theo một phương án khác, hợp chất có công thức (I) có công thức cấu trúc (Ie) hoặc (If) được thể hiện dưới đây:



(Ie)



(If)

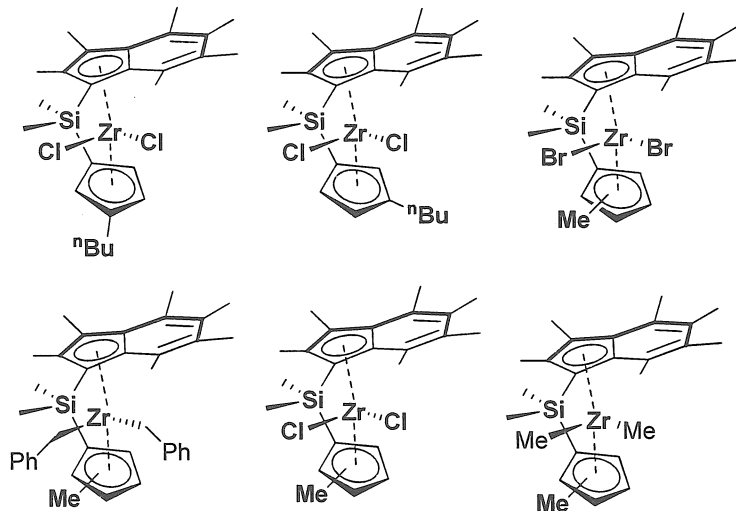
trong đó:

m bằng 1, 2, 3, hoặc 4; và

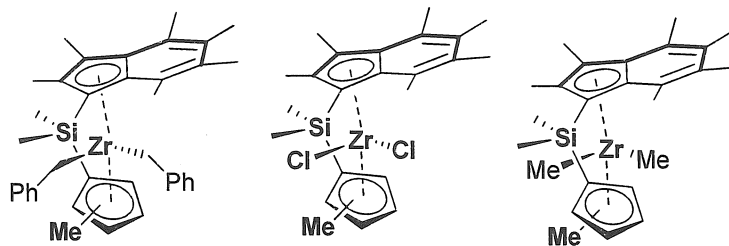
Q là n-butyl hoặc t-butyl.

Theo một phương án của các hợp chất có công thức (Ie) hoặc (If), m bằng 1, 3 hoặc 4. Tốt hơn là, m bằng 1.

Theo một phương án, hợp chất có công thức (I) có công thức cấu trúc bất kỳ trong số các công thức cấu trúc sau:



Theo một phương án hợp chất có công thức (I) có công thức cấu trúc bất kỳ trong số các công thức cấu trúc sau:



Chế phẩm theo sáng chế

Như được mô tả trên đây, sáng chế cũng đề xuất chế phẩm chứa hợp chất có công thức (I) như được xác định trong bản mô tả này và nguyên liệu nền.

Khi so sánh với phức chất trên cơ sở xyclopentadienyl metallocen đối xứng hiện sẵn có, hợp chất *ansa*-metallocen trên cơ sở xyclopentadienyl bất đối xứng có nền theo sáng chế đặc biệt hữu ích dùng làm chất xúc tác trong quy trình polyme hoá olefin, đặc biệt là etylen. Cụ thể, chế phẩm theo sáng chế có đặc tính xúc tác cải thiện khi được sử dụng trong quy trình điều chế sáp polyetylen, được đánh giá cao trong công nghiệp. Ngoài ra, chế phẩm theo sáng chế có đặc tính xúc tác cải thiện khi được sử dụng trong quy trình điều chế copolyme được tạo ra từ quy trình polyme hoá etylen và một hoặc nhiều α -olefin khác. Copolyme được tạo ra theo cách này có độ đồng đều giữa các phân tử tốt.

Trong chế phẩm theo sáng chế, hợp chất có công thức (I) được cố định trên chất nền. Hợp chất có công thức (I) có thể được cố định trực tiếp trên nền, hoặc qua

liên kết cầu nối thích hợp. Hợp chất có công thức (I) có thể được cố định trên nền bằng một hoặc nhiều tương tác ion hoặc cộng hóa trị.

Đã biết rằng nền là nền rắn, theo nghĩa là nó không hòa tan trong trong các điều kiện cần cho quy trình polyme hoá olefin. Theo một phương án, nền được chọn từ silic oxit, LDH (hydroxit hai lớp), MAO rắn, hoặc nguyên liệu nền vô cơ khác bất kỳ. Chế phẩm chứa silic oxit, LDH hoặc nền MAO rắn là hữu ích dùng làm chất xúc tác dị thể trong quy trình polyme hoá pha huyền phù đặc hoặc copolyme hoá olefin, đặc biệt là etylen.

LDH được lấy làm ví dụ bao gồm AMO-LDH (LDH dung môi hữu cơ có thể trộn lẫn nước), như các LDH có công thức $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}.y(H_2O).w(\text{dung môi})$, trong đó $0,1 < x < 0,9$; A = anion, ví dụ, CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , NO_3^- và PO_4^{3-} ; w là số nhỏ hơn 1; y bằng 0 hoặc số lớn hơn 0 tạo ra hợp chất tùy ý được hydrat hoá với lượng theo hệ số tỷ lệ hoặc lượng không theo hệ số tỷ lệ của dung môi hữu cơ có thể trộn lẫn nước (dung môi AMO), như axeton. Cần phải hiểu rằng dung môi AMO có thể được trao đổi với nước.

Các nền như silic đioxit và AMO-LDH có thể được đưa vào xử lý nhiệt trước khi sử dụng. Việc xử lý nhiệt được lấy làm ví dụ bao gồm việc làm nóng nền đến 400-600°C (đối với silic đioxit) hoặc 100-150°C (đối với AMO-LDH) trong môi trường khí quyển nitơ.

Các nền như silic đioxit và AMO-LDH có thể còn chứa một phần metylaluminoxan (MAO). Các nguyên liệu như vậy có thể được gọi là MAO nền silic đioxit và MAO nền LDH.

Các nền như silic đioxit và LDH có thể được sử dụng đồng thời với các dạng chất hoạt hóa riêng biệt. Các dạng chất hoạt hóa thích hợp bao gồm hợp chất nhôm hữu cơ (ví dụ, hợp chất nhôm alkyl). Tốt hơn, nếu chất hoạt hóa là triisobutylnhôm (TIBA).

Theo phương án đặc biệt thích hợp, nền được sử dụng trong chế phẩm là MAO rắn. Chế phẩm chứa nền MAO rắn đặc biệt hữu ích dùng làm chất xúc tác trong quy trình điều chế sấp polyetylen, được đánh giá cao trong công nghiệp. Các thuật ngữ “MAO rắn”, “polymetylaluminoxan” và “polymetylaluminoxan rắn” được sử dụng đồng nghĩa ở đây dùng để chỉ nguyên liệu pha rắn có công thức

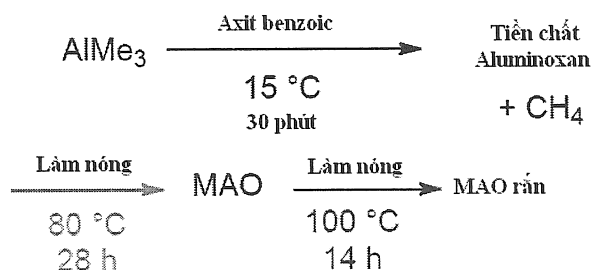
chung $-(\text{Me})\text{AlO}]_n-$, trong đó n là số nguyên nằm trong khoảng từ 10 đến 50. MAO rắn thích hợp bất kỳ có thể được sử dụng.

Có rất nhiều sự khác biệt về tính năng và cấu trúc cơ bản giữa MAO rắn và MAO khác (không rắn). Có lẽ đáng chú ý nhất là, MAO rắn được phân biệt với các MAO khác vì nó không hòa tan trong các dung môi hydrocarbon và do đó hoạt động như hệ nền dị thể. MAO rắn hữu ích trong chế phẩm theo sáng chế không hòa tan trong toluen và hexan.

Trái với MAO không rắn (hòa tan trong hydrocarbon), được sử dụng truyền thống làm các dạng chất hoạt hóa trong quy trình polyme hoá huyền phù đặc hoặc để cải biến bề mặt của nguyên liệu nền rắn riêng biệt (ví dụ, SiO_2), MAO rắn hữu ích theo sáng chế thích hợp dùng làm chất nền pha rắn, mà không cần bổ sung chất hoạt hóa. Do đó, chế phẩm theo sáng chế chứa MAO rắn không có dạng khác bất kỳ có thể được xem là chất nền rắn (ví dụ, nguyên liệu vô cơ như SiO_2 , Al_2O_3 và ZrO_2). Ngoài ra, chức năng kép đã cho của MAO rắn (chất nền xúc tác và các dạng chất hoạt hóa), chế phẩm theo sáng chế chứa MAO rắn không chứa các dạng chất hoạt hóa xúc tác bổ sung.

Theo một phương án, MAO rắn được điều chế bằng cách làm nóng dung dịch chứa MAO và dung môi hydrocarbon (ví dụ, toluen), để kết tủa MAO rắn. Dung dịch chứa MAO và dung môi hydrocarbon có thể được điều chế bằng cách cho trimetyl nhôm phản ứng với axit benzoic trong dung môi hydrocarbon (ví dụ, toluen), và sau đó làm nóng hỗn hợp thu được.

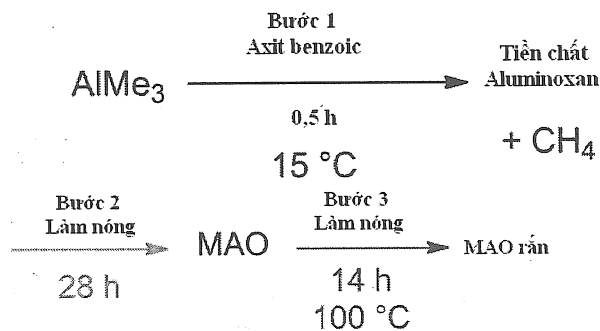
Theo một phương án, MAO rắn được điều chế theo quy trình sau:



Các đặc tính của MAO rắn có thể được điều chỉnh bằng cách sửa đổi một hoặc nhiều biến số được sử dụng trong quá trình tổng hợp nó. Ví dụ, trong quy trình nêu trên, các đặc tính của MAO rắn có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi tỷ lệ Al:O, bằng cách cố định lượng AlMe_3 và thay đổi lượng axit benzoic. Tỷ lệ Al:O

được lấy làm ví dụ bằng 1:1, 1,1:1, 1,2:1, 1,3:1, 1,4:1 và 1,6:1. Tốt hơn, nếu tỷ lệ Al:O bằng 1,2:1 hoặc 1,3:1. Theo cách khác, các đặc tính của MAO rắn có thể được điều chỉnh bằng cách cố định lượng axit benzoic và thay đổi lượng AlMe_3 .

Theo một phương án khác, MAO rắn được điều chế theo quy trình sau:



Trong quy trình nêu trên, bước 1 và 2 có thể được giữ không đổi, với bước 2 được thay đổi. Nhiệt độ của bước 2 có thể là 70-100°C (ví dụ, 70°C, 80°C, 90°C hoặc 100°C). Thời gian của bước 2 có thể nằm trong khoảng từ 12 đến 28 giờ (ví dụ, 12, 20 hoặc 28 giờ). Thời gian của bước 2 có thể nằm trong khoảng từ 5 phút đến 24 giờ. Bước 3 có thể được tiến hành trong dung môi như toluen.

Theo một phương án, hàm lượng nhôm của MAO rắn nằm trong khoảng 36-41% khối lượng.

MAO rắn hữu ích là một phần của sáng chế được đặc trưng bởi khả năng hoà tan cực kỳ thấp trong toluen và n-hexan. Theo một phương án, khả năng hoà tan trong n-hexan ở 25°C của MAO rắn là 0-2 mol%. Tốt hơn là, khả năng hoà tan trong n-hexan ở 25°C của MAO rắn là 0-1 mol%. Tốt hơn nữa là, khả năng hoà tan trong n-hexan ở 25°C của MAO rắn là 0-0,2 mol%. Theo cách khác hoặc ngoài ra, khả năng hoà tan trong toluen ở 25°C của MAO rắn là 0-2 mol%. Tốt hơn là, khả năng hoà tan trong toluen ở 25°C của MAO rắn là 0-1 mol%. Tốt hơn nữa là, khả năng hoà tan trong toluen ở 25°C của MAO rắn là 0-0,5 mol%. Khả năng hoà tan trong các dung môi có thể đo được bằng phương pháp được mô tả trong JP-B(KOKOKU)-H07 42301.

Theo phương án thích hợp cụ thể, MAO rắn là như được mô tả trong US2013/0059990, WO2010/055652 hoặc WO2013/146337, và thu được từ Tosoh Finechem Corporation, Nhật Bản.

Theo một phương án, tỷ lệ mol giữa nguyên liệu nền và hợp chất có công thức (I) nằm trong khoảng từ 50:1 đến 500:1. Tốt hơn là, tỷ lệ mol giữa nguyên liệu nền và hợp chất có công thức (I) nằm trong khoảng từ 75:1 đến 400:1.

Theo một phương án khác, khi X (của hợp chất có công thức (I)) là hafini, tỷ lệ mol giữa MAO rắn và hợp chất có công thức (II) nằm trong khoảng từ 125:1 đến 250:1.

Theo một phương án khác, khi X (của hợp chất có công thức (I)) là zirconi, tỷ lệ mol giữa MAO rắn và hợp chất có công thức (II) nằm trong khoảng từ 175:1 đến 350:1.

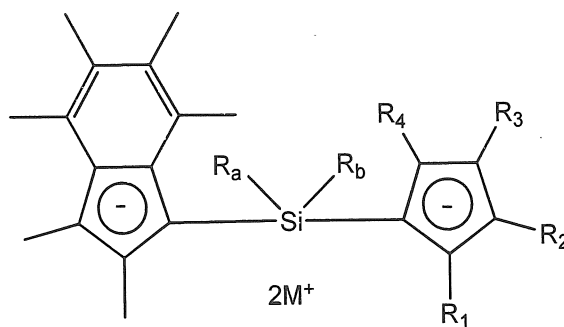
Theo một phương án khác, khi X (của hợp chất có công thức (I)) là hafini, tỷ lệ mol giữa MAO rắn và hợp chất có công thức (II) nằm trong khoảng từ 50:1 đến 250:1.

Theo một phương án khác, khi X (của hợp chất có công thức (I)) là zirconi, tỷ lệ mol giữa MAO rắn và hợp chất có công thức (II) nằm trong khoảng từ 50:1 đến 350:1, hoặc theo cách khác, tỷ lệ này nằm trong khoảng từ 50:1 đến 250:1.

Tổng hợp hợp chất theo sáng chế

Nói chung, quy trình điều chế hợp chất theo sáng chế như được xác định trong bản mô tả này bao gồm:

(i) cho hợp chất có công thức A:



A

(trong đó mỗi R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_a và R_b là như được xác định trên đây và M là Li, Na hoặc K)

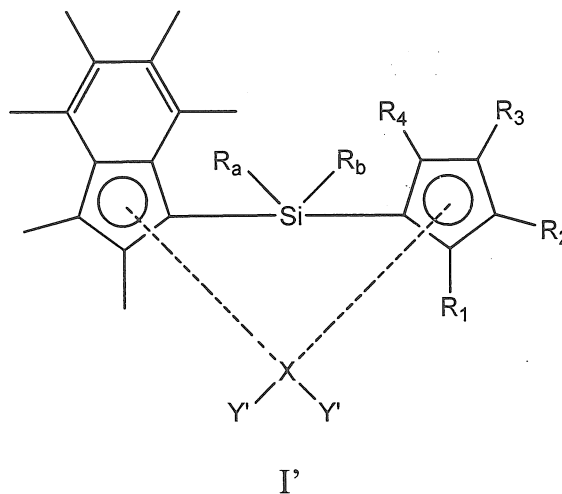
phản ứng với hợp chất có công thức B:



B

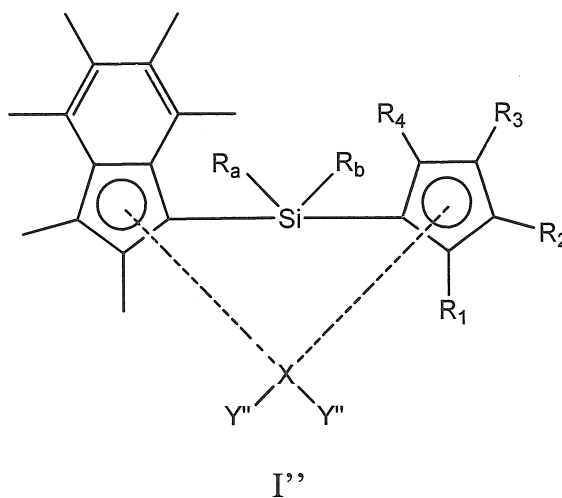
(trong đó X là như được xác định trên đây và Y' là halo (cụ thể là clo hoặc brom))

với sự có mặt của dung môi thích hợp để tạo ra hợp chất có công thức I':



và tùy ý sau đó:

(ii) cho hợp chất có công thức I' trên đây phản ứng với MY'' (trong đó M là như được xác định trên đây và Y'' là nhóm Y như được xác định trong bản mô tả này ngoài halo), với sự có mặt của dung môi thích hợp để tạo ra hợp chất có công thức I'' được thể hiện dưới đây.



Tốt hơn, nếu M là Li ở bước (i) của quy trình đã được xác định trên đây.

Theo một phương án, hợp chất có công thức B được tạo ra dưới dạng solvat. Cụ thể, hợp chất có công thức B có thể được tạo ra dưới dạng $X(Y')_4.THF_p$, trong đó p là một số nguyên (ví dụ, 2).

Dung môi thích hợp bất kỳ có thể được sử dụng cho bước (i) của quy trình đã được xác định trên đây. Dung môi đặc biệt thích hợp là toluen, benzen hoặc THF.

Nếu hợp chất có công thức I cần Y không phải là halo, thì hợp chất có công thức I' trên đây có thể được phản ứng tiếp theo cách đã được xác định ở bước (ii) để thu được hợp chất có công thức I''.

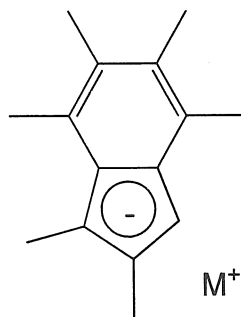
Dung môi thích hợp bất kỳ có thể được sử dụng cho bước (ii) của quy trình đã được xác định trên đây. Dung môi thích hợp có thể là, ví dụ, diethyl ete, toluen, THF, điclorometan, clorofom, hexan DMF, benzen v.v..

Người có hiểu biết trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ có thể chọn lọc được các điều kiện phản ứng thích hợp (ví dụ, nhiệt độ, áp suất, thời gian phản ứng, sự lắc v.v.) đối với quy trình tổng hợp như vậy.

Các quy trình có thể điều chế các hợp chất có công thức A nêu trên là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ví dụ, quy trình tổng hợp phối tử đi-natri etylen-bis-hexametylinđenyl có công thức A được mô tả trong J. Organomet. Chem., 694, (2009), 1059-1068.

Hợp chất có công thức A thường có thể được điều chế bằng cách:

(i) cho hợp chất có công thức C:



C

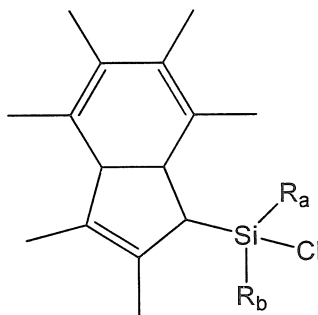
(trong đó M là lithi, natri, hoặc kali) phản ứng với một đương lượng của hợp chất có công thức D được thể hiện dưới đây:



D

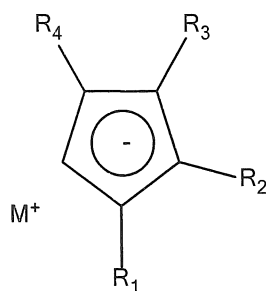
(trong đó R_a và R_b là như được xác định trên đây)

để tạo ra hợp chất có công thức E được thể hiện dưới đây:



E

(ii) cho hợp chất có công thức E phản ứng với hợp chất có công thức F được thể hiện dưới đây:



F

(trong đó R_1 , R_2 , R_3 và R_4 là như được xác định trên đây, và M là lithi, natri hoặc kali).

Hợp chất có các công thức C và F có thể được tổng hợp dễ dàng bằng kỹ thuật đã biết trong lĩnh vực này.

Dung môi thích hợp bất kỳ có thể được sử dụng cho bước (i) của quy trình trên đây. Dung môi đặc biệt thích hợp là THF.

Tương tự, dung môi thích hợp bất kỳ có thể được sử dụng cho bước (ii) của quy trình trên đây. Dung môi thích hợp có thể là, ví dụ, toluen, THF, DMF v.v..

Người có hiểu biết trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ có thể chọn lọc được các điều kiện phản ứng thích hợp (ví dụ, nhiệt độ, áp suất, thời gian phản ứng, sự lắc v.v.) đối với quy trình tổng hợp như vậy.

Sử dụng theo sáng chế

Như được mô tả trên đây, sáng chế cũng đề xuất việc sử dụng hợp chất có công thức (I) được xác định trong bản mô tả này hoặc chế phẩm được xác định trong bản mô tả này để polyme hoá một hoặc nhiều olefin.

Các hợp chất và chế phẩm theo sáng chế có thể được sử dụng làm chất xúc tác trong quy trình điều chế nhiều polyme, bao gồm polyalkylen (ví dụ, polyetylen) có khối lượng phân tử khác nhau và copolyme. Polyme và copolyme như vậy có thể được điều chế bằng cách polyme hoá pha dung dịch đồng nhất (ví dụ, bằng cách sử dụng các hợp chất theo sáng chế), hoặc polyme hoá pha huyền phù đặc dị thể (ví dụ, bằng cách sử dụng chế phẩm theo sáng chế).

Theo một phương án, một hoặc nhiều olefin là etylen. Vì vậy, các hợp chất và chế phẩm theo sáng chế là hữu ích trong quy trình điều chế polyetylen homopolyme.

Theo một phương án khác, một hoặc nhiều olefin là etylen, và monome etylen được polyme hóa với sự có mặt của hydro. Các hợp chất và chế phẩm theo sáng chế đặc biệt hữu ích trong quy trình điều chế khối lượng phân tử thấp hơn, cụ thể là sáp polyetylen. Polyetylen có khối lượng phân tử thấp có thể có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 1000 đến 30.000 Da. Theo cách khác, polyetylen có khối lượng phân tử thấp có thể có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 1000 đến 25.000 Da. Theo cách khác nữa, polyetylen có khối lượng phân tử thấp có thể có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 1000 đến 15.000 Da.

Polyetylen có khối lượng phân tử thấp được đánh giá cao trong công nghiệp do đặc điểm độc đáo mà các nguyên liệu này có. Kết quả là, polyetylen có khối lượng phân tử thấp được tìm thấy trong nhiều các ứng dụng công nghiệp. Sáp polyetylen là polyetylen có khối lượng phân tử thấp, do khối lượng phân tử của nó, có đặc tính vật lý giống sáp. Các sáp polyetylen có thể được điều chế bằng cách polyme hóa etylen với sự có mặt của chất có khả năng kiểm soát khối lượng phân tử của polyme đang phát triển. Hydro là chất kiểm soát hiệu quả khối lượng phân tử

của polyetylen. Do các đặc tính polyme độc đáo của chúng, các sáp polyetylen được sử dụng trong công nghiệp trong nhiều ứng dụng khác nhau, từ bôi trơn đến cải biến bề mặt. Thông thường, sáp polyetylen là dạng rắn hoặc bán rắn ở nhiệt độ trong phòng, có khối lượng phân tử, M_w , nằm trong khoảng từ 2.000 đến 10.000 Da. Chế phẩm theo sáng chế, cụ thể là các chế phẩm chứa MAO rắn làm nguyên liệu nền, đặc biệt hữu ích dùng làm chất xúc tác trong quy trình điều chế sáp polyetylen bằng cách polyme hóa etylen với sự có mặt của hydro.

Sáp polyetylen được điều chế bằng cách polyme hóa etylen với sự có mặt của hydro và hợp chất hoặc chế phẩm theo sáng chế có thể có tỷ trọng 0,96-0,97 g/cm³.

Theo một phương án khác, một hoặc nhiều olefin là etylen và một hoặc nhiều (3-8C) α -olefin (ví dụ, 1-buten hoặc 1-hexen). Vì vậy, các hợp chất và chế phẩm theo sáng chế hữu ích dùng làm chất xúc tác trong quy trình điều chế copolyme được tạo ra từ quy trình polyme hoá etylen và một hoặc nhiều (3-8C) α -olefin. Copolyme được lấy làm ví dụ được điều chế bằng cách polyme hóa etylen và 1-buten, và có tỷ trọng 0,93-0,95 g/cm³.

Phương pháp theo sáng chế

Như được xác định trên đây, sáng chế cũng đề xuất quy trình polyme hoá bao gồm các bước: a) polyme hóa một hoặc nhiều olefin với sự có mặt của i. hợp chất hoặc chế phẩm được xác định trong bản mô tả này.

Hợp chất và chế phẩm theo sáng chế có thể được sử dụng làm chất xúc tác trong quy trình điều chế nhiều polyme, bao gồm polyalkylen (ví dụ, polyetylen) có khối lượng phân tử khác nhau và copolyme. Polyme và copolyme như vậy có thể được điều chế bằng cách polyme hoá pha huyền phù đặc đồng nhất (ví dụ, bằng cách sử dụng các hợp chất theo sáng chế), hoặc polyme hoá pha huyền phù đặc dị thể (ví dụ, bằng cách sử dụng chế phẩm theo sáng chế).

Theo một phương án, một hoặc nhiều olefin là etylen. Vì vậy, hợp chất và chế phẩm theo sáng chế là hữu ích trong quy trình điều chế polyetylen homopolyme.

Theo một phương án khác, bước a) bao gồm việc polyme hóa một hoặc nhiều olefin với sự có mặt của chế phẩm được xác định trong bản mô tả này. Tốt hơn là, chế phẩm chứa MAO rắn làm nguyên liệu nền.

Theo một phương án khác, bước a) bao gồm việc polyme hóa etylen với sự có mặt của i) chế phẩm được xác định trong bản mô tả này, và ii) hydro. Chế phẩm theo sáng chế, cụ thể là các chế phẩm chứa MAO rắn làm nguyên liệu nền, đặc biệt hữu ích dùng làm chất xúc tác trong quy trình điều chế polyetylen có khối lượng phân tử thấp, như sáp polyetylen. Theo các phương án này theo sáng chế, hydro hoạt động để kiểm soát khối lượng phân tử của polyetylen đang phát triển, dẫn đến thu được polyme có độ nhớt (và khối lượng phân tử) nằm trong khoảng quan sát được đối với sáp polyetylen. Như đã đề cập trên đây, polyetylen có khối lượng phân tử thấp, như sáp polyetylen, được đánh giá cao trong công nghiệp, do các đặc tính độc đáo của chúng, làm cho chúng trở thành ứng viên thích hợp để sử dụng trong nhiều ứng dụng.

Theo các phương án trong đó bước a) bao gồm việc polyme hóa etylen với sự có mặt của i) chế phẩm được xác định trong bản mô tả này, và ii) hydro, tỷ lệ mol thích hợp bất kỳ giữa hydro và etylen có thể được sử dụng. Theo một phương án, tỷ lệ mol giữa hydro và etylen nằm trong khoảng từ 0,001:1 đến 0,3:1 (từ 0,1 mol% đến 30 mol% hydro trong dòng nạp liệu etylen). Theo cách khác, tỷ lệ mol giữa hydro và etylen nằm trong khoảng từ 0,001:1 đến 0,15:1. Theo cách khác nữa, tỷ lệ mol giữa hydro và etylen nằm trong khoảng từ 0,001:1 đến 0,1:1. Theo cách khác nữa, tỷ lệ mol giữa hydro và etylen nằm trong khoảng từ 0,005:1 đến 0,08:1. Theo cách khác nữa, tỷ lệ mol giữa hydro và etylen nằm trong khoảng từ 0,01:1 đến 0,08:1. Theo phương án cụ thể, tỷ lệ mol giữa hydro và etylen nằm trong khoảng từ 0,03:1 đến 0,05:1. Theo phương án cụ thể, tỷ lệ mol giữa hydro và etylen nằm trong khoảng từ 0,005:1 đến 0,05:1.

Theo các phương án trong đó bước a) bao gồm việc polyme hóa etylen với sự có mặt của i) chế phẩm được xác định trong bản mô tả này, và ii) hydro, bước a) có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30°C đến 120°C.

Theo các phương án trong đó bước a) bao gồm việc polyme hóa etylen với sự có mặt của i) chế phẩm được xác định trong bản mô tả này, và ii) hydro, bước a) có thể được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1Mpa (1 đến 10 bar).

Theo các phương án trong đó bước a) bao gồm việc polyme hóa etylen với sự có mặt của i) chế phẩm được xác định trong bản mô tả này, và ii) hydro, bước a) có thể được thực hiện trong khoảng thời gian từ 1 phút đến 5 giờ. Tốt hơn là, bước a) có thể được thực hiện trong khoảng thời gian từ 5 phút đến 2 giờ.

Theo một phương án khác, một hoặc nhiều olefin là etylen và một hoặc nhiều α -olefin (ví dụ, 1-buten hoặc 1-hexen). Vì vậy, hợp chất và chế phẩm theo sáng chế là hữu ích dùng làm chất xúc tác trong quy trình điều chế copolyme được tạo ra từ quy trình polyme hoá etylen và một hoặc nhiều (3-8C) α -olefin.

Theo các phương án trong đó etylen được copolyme bằng một hoặc nhiều α -olefin, lượng của một hoặc nhiều (3-8C) α -olefin, tính theo lượng của etylen, là 0,05-10 mol%. Tốt hơn là, lượng của một hoặc nhiều (3-8C) α -olefin, tính theo lượng của etylen, là 0,05-5 mol%. Tốt hơn nữa là, lượng của một hoặc nhiều (3-8C) α -olefin, tính theo lượng của etylen, là 0,05-2 mol%.

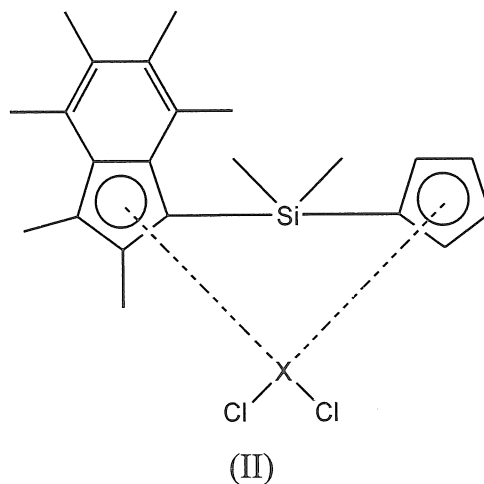
Theo các phương án trong đó etylen được copolyme bằng một hoặc nhiều α -olefin, bước a) có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30°C đến 120°C.

Theo các phương án trong đó etylen được copolyme bằng một hoặc nhiều α -olefin, bước a) có thể được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1Mpa (1 đến 10 bar).

Theo các phương án trong đó etylen được copolyme bằng một hoặc nhiều α -olefin, bước a) có thể được thực hiện trong khoảng thời gian từ 1 phút đến 5 giờ. Tốt hơn là, bước a) có thể được thực hiện trong khoảng thời gian từ 5 phút đến 2 giờ.

Theo một phương án, bước a) được thực hiện với sự có mặt của một trong nhiều hợp chất được chọn từ trietyl nhôm, metyl aluminoxan, trimetyl nhôm và triisobutyl nhôm. Tốt hơn là, bước a) được thực hiện với sự có mặt của triisobutyl nhôm hoặc trietyl nhôm.

Như được mô tả trên đây, sáng chế cũng đề xuất quy trình polyme hoá bao gồm các bước: a) polyme hóa etylen với sự có mặt của i. chế phẩm chứa MAO rắn và hợp chất theo công thức (II) được thể hiện dưới đây



trong đó X là zirconi hoặc hafni; và ii. hydro; trong đó tỷ lệ mol giữa hydro và etylen ở bước a) nằm trong khoảng từ 0,0365 đến 0,3:1.

Quy trình theo sáng chế, dùng *ansa*-metallocen trên cơ sở xyclopentadienyl không được thể bất đối xứng có công thức (II), dẫn đến tạo thành polyetylen có khối lượng phân tử thấp, như sáp polyetylen, có các đặc tính đặc biệt có lợi. Cụ thể, các quy trình dùng hợp chất có công thức (II) có thể được dùng để tạo ra sáp polyetylen có khối lượng phân tử đặc biệt thấp (nằm trong khoảng từ 2000 đến 10000 Da).

Polyetylen (ví dụ, sáp polyetylen) được tạo ra bằng quy trình dùng hợp chất có công thức (II) có thể có khối lượng phân tử, M_w , thấp hơn 5000 Da. Theo cách khác, polyetylen (ví dụ, sáp polyetylen) được tạo ra bằng quy trình dùng hợp chất có công thức (II) có thể có khối lượng phân tử, M_w , thấp hơn 3000 Da.

Theo một phương án, tỷ lệ mol giữa hydro và etylen ở bước a) nằm trong khoảng từ 0,0365:1 đến 0,1:1. Tốt hơn là, tỷ lệ mol giữa hydro và etylen ở bước a) nằm trong khoảng từ 0,0365:1 đến 0,08:1. Tốt hơn nữa là, tỷ lệ mol giữa hydro và etylen ở bước a) nằm trong khoảng từ 0,038:1 đến 0,06:1. Tốt nhất là, tỷ lệ mol giữa hydro và etylen ở bước a) nằm trong khoảng từ 0,04:1 đến 0,055:1.

Theo một phương án khác, bước a) được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30°C đến 120°C.

Theo một phương án khác, bước a) được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1Mpa (1 đến 10 bar).

Theo một phương án, ở bước a), tỷ lệ mol giữa MAO rắn và hợp chất có công thức (II) nằm trong khoảng từ 50:1 đến 400:1

Theo một phương án khác, ở bước a), tỷ lệ mol giữa MAO rắn và hợp chất có công thức (II) nằm trong khoảng từ 125:1 đến 400:1. Tốt hơn là, khi X (trong hợp chất có công thức (II)) là hafini, tỷ lệ mol giữa MAO rắn và hợp chất có công thức (II) nằm trong khoảng từ 125:1 đến 250:1. Tốt hơn là, khi X (trong hợp chất có công thức (II)) là zirconi, tỷ lệ mol giữa MAO rắn và hợp chất có công thức (II) nằm trong khoảng từ 175:1 đến 350:1. Tốt nhất là, X (trong hợp chất có công thức (II)) là zirconi, và tỷ lệ mol giữa MAO rắn và hợp chất có công thức (II) bằng 175:1 đến 225:1.

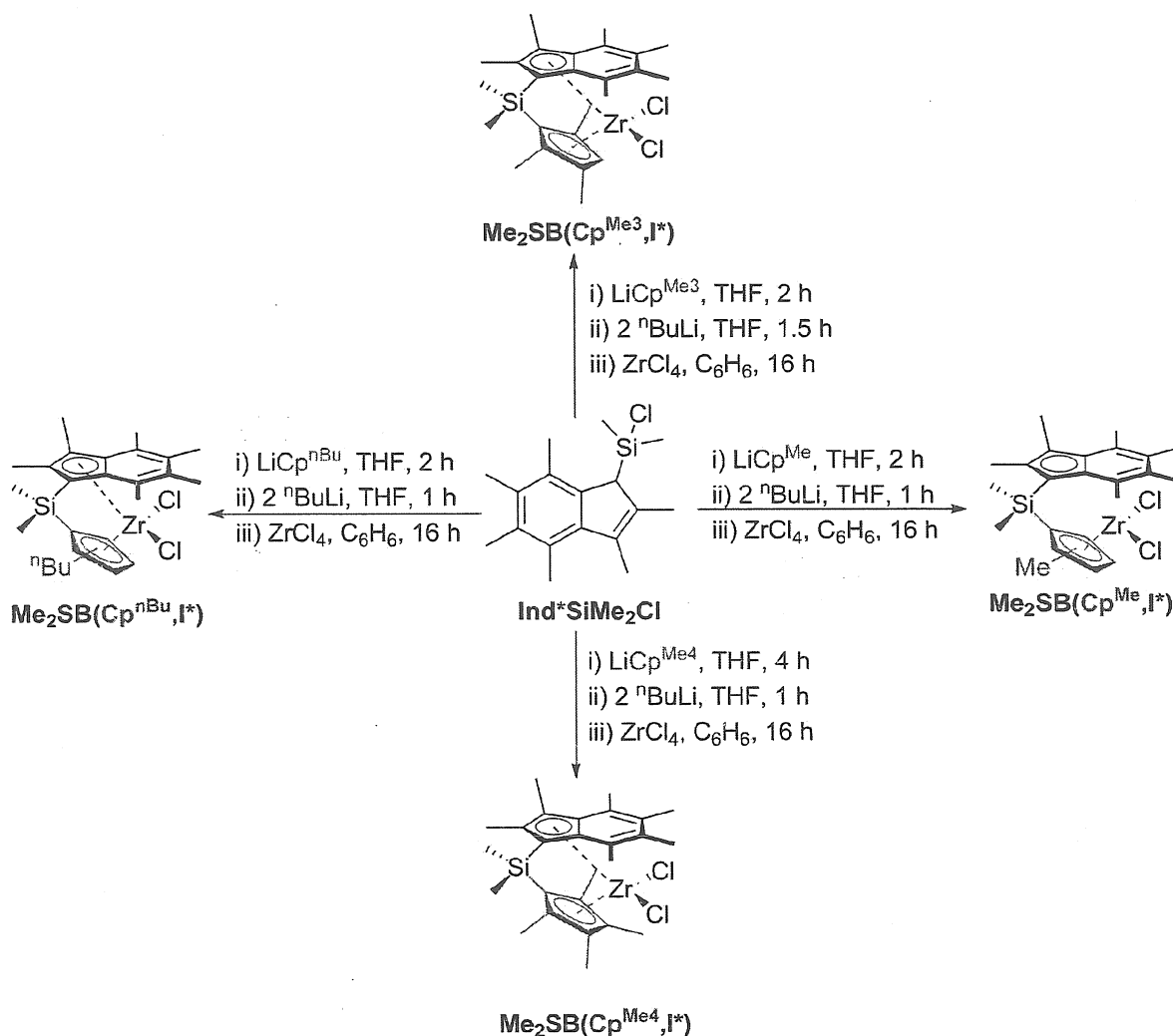
Theo một phương án khác, khi X (trong hợp chất có công thức (II)) là zirconi, tỷ lệ mol giữa MAO rắn và hợp chất có công thức (II) là từ 250: 1 đến 350:1.

Theo một phương án, bước a) được thực hiện với sự có mặt của một trong nhiều hợp chất được chọn từ trietyl nhôm, metyl aluminoxan, trimetyl nhôm và triisobutyl nhôm. Tốt hơn là, bước a) được thực hiện với sự có mặt của triisobutyl nhôm hoặc trietyl nhôm.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1 - Tổng hợp hợp chất

Sơ đồ 1a dưới đây minh họa quy trình tổng hợp các hợp chất $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{R}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ bất đối xứng theo sáng chế (trong đó “SB” để chỉ liên kết cầu nối silic, “ Cp^{R} ” để chỉ xyclopentadienyl được thế bằng R, và “ I^* ” để chỉ per-metyl indenyl). Tất cả các phản ứng được thực hiện trong quy trình tổng hợp một nồi giả từ clo silan synthon, $\text{Ind}^*\text{SiMe}_2\text{Cl}$, bằng cách sử dụng muối kiềm tương ứng trong tetrahydrofuran, tiếp đó là phản ứng lithi hóa trong tetrahydrofuran và cuối cùng là bước tạo phức bằng cách sử dụng zirconi tetrachlorua trong benzen.

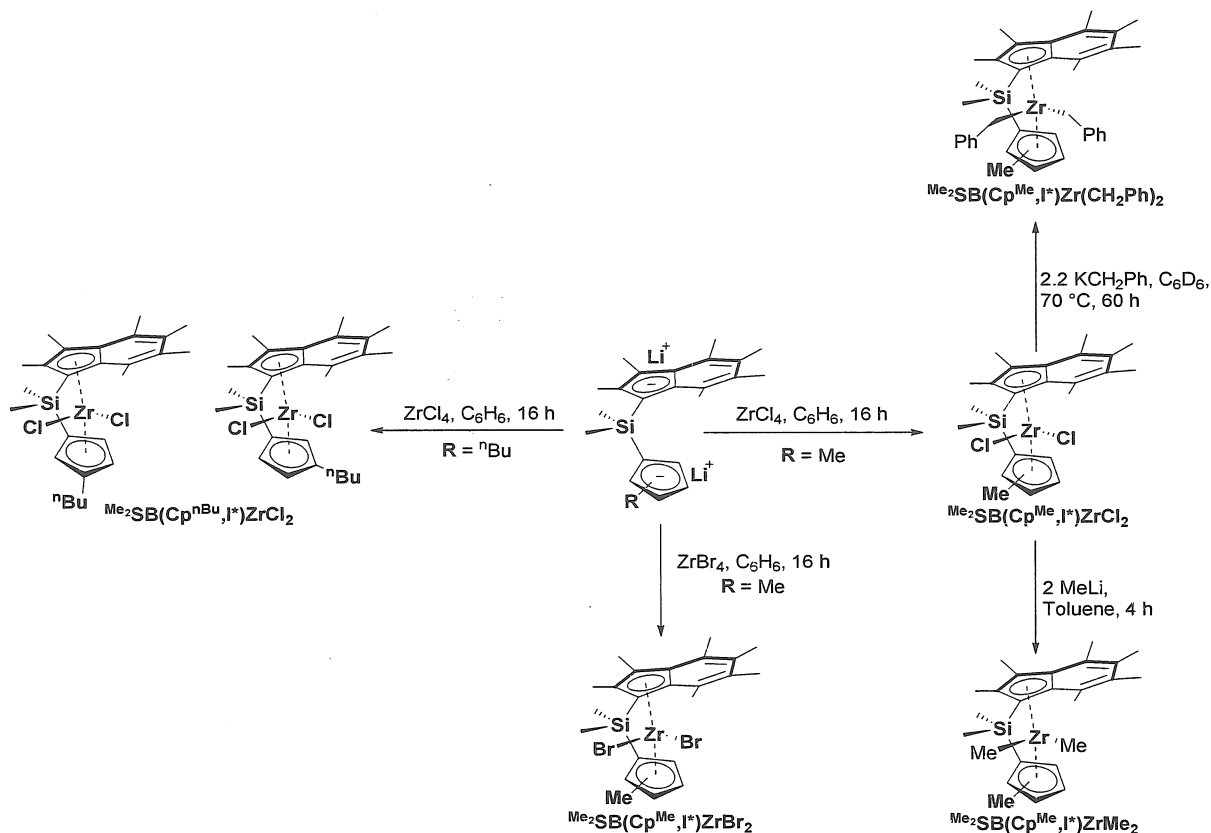


Sơ đồ 1a - Tổng hợp các hợp chất $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^R, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ bất đối xứng khác nhau theo sáng chế

Fig.1 thể hiện phổ ^1H NMR của $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ (298 K, 400 MHz, clorofom- d_1). Fig.2 thể hiện phổ ^1H NMR của $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{nBu}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ (298 K, 400 MHz, clorofom- d_1). Phổ ^1H NMR của vật liệu rời đối với $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ và $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{nBu}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ đã chứng minh sự có mặt của hai chất đồng phân dựa trên phối tử xyclopentadienyl.

Sơ đồ 1b dưới đây minh họa quy trình tổng hợp các hợp chất bất đối xứng $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^R, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ bất đối xứng khác nhau theo sáng chế (trong đó “SB” để chỉ liên kết cầu nối silic, “Cp^R” để chỉ xyclopentadienyl được thế bằng R, và “I*” để chỉ per-methyl indenyl). Tất cả các phản ứng được thực hiện trong quy trình tổng hợp một nôi giả từ clo silan synthon, $\text{Ind}^*\text{SiMe}_2\text{Cl}$, bằng cách sử dụng muối kiềm tương ứng trong tetrahydrofuran, tiếp đó là phản ứng lithi hóa trong tetrahydrofuran và

c cuối cùng là bước tạo phức bằng cách sử dụng zirconi tetraclorua trong benzen.



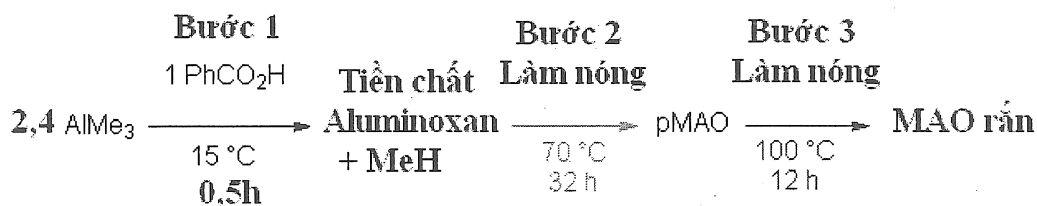
Sơ đồ 1b - Tổng hợp các hợp chất $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{R}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ bất đối xứng khác nhau theo sáng chế

Fig.16 đến 21 thể hiện quang phổ ^1H NMR đối với $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$, $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{nBu}}, \text{I}^*)$, $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{nBu}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$, $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrBr}_2$, $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ và $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrMe}_2$ ở 25°C trong benzen- d_6 làm nổi bật các cộng hưởng do mỗi mỗi phức chất. Fig.22 thể hiện cấu trúc phân tử đối với $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ và $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{nBu}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$.

Ví dụ 2 - Nghiên cứu quy trình homopolyme hoá etylen

Ngoài các hợp chất đã tổng hợp trong Ví dụ 1, $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ và $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{HfCl}_2$ (trong đó nhóm Cp không được thế, được thể hiện dưới đây) cũng được điều chế, sau đó được phản ứng với MAO rắn với lượng khác nhau (tỷ lệ giữa nhôm và Hf/Zr).

MAO rắn được sử dụng trong ví dụ này có thể được điều chế thông qua sự phù hợp của các quy trình đã tối ưu hóa trong phương án 1 của US 8,404,880 B2 (Sơ đồ 1) của Kaji *et al.*. Để ngắn gọn, mỗi MAO rắn đã tổng hợp được đại diện là MAO rắn (Bước 1 tỷ lệ Al:O/Bước 2 nhiệt độ theo °C, thời gian theo giờ/Bước 3 nhiệt độ theo °C, thời gian theo giờ). Do đó, các điều kiện tổng hợp được thể hiện trong Sơ đồ 2 dưới đây sẽ thu được MAO rắn (1,2/70,32/100,12).



Sơ đồ 2 - Tổng hợp MAO rắn (1,2/70,32/100,12)

Ống thuốc tiêm Rotaflo chứa dung dịch trimetyl nhôm (2,139 g, 2,967mmol) trong toluen (8mL) được làm nguội đến 15°C kết hợp khuấy nhanh, và axit benzoic (1,509 g, 1,239mmol) được bổ sung trong điều kiện thổi khí N₂ trong thời gian 30 phút. Hiện tượng sủi bọt (có lẽ là khí metan, MeH) được quan sát và hỗn hợp phản ứng xuất hiện dưới dạng huyền phù màu trắng, được để ấm lên đến nhiệt độ trong phòng. Sau 30 phút hỗn hợp này xuất hiện ở dạng dung dịch không màu và được làm nóng trong bể dầu ở 70°C trong 32 h (tốc độ khuấy là 500 vòng/phút được sử dụng). Hỗn hợp thu được là dung dịch không màu không chứa chất gelatin, sau đó được làm nóng ở 100°C trong 12 h. Hỗn hợp phản ứng được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng và hexan (40mL) được bổ sung, thu được kết tủa rắn màu trắng được tách bằng cách lọc, được rửa bằng hexan (2 x 40mL) và được làm khô trong chân không trong 3 h. Tổng năng suất = 1,399 g (71% tính theo 40% khối lượng Al).

Khi MAO rắn đã được điều chế, lượng hợp chất metallocen khác nhau được mang trên nó (được đại diện bằng sự thay đổi tỷ lệ giữa nhôm và Hf/Zr). Trong hộp đựng gang tay, MAO rắn và độ phức chất được cân trong ống Schlenk. Toluene (50mL) được bổ sung vào Schlenk và hỗn hợp phản ứng được tạo xoáy ở 60°C trong 1 giờ. Chất rắn có màu được để yên thành dung dịch trong, không màu được lắng gạn, và chất rắn này được làm khô trong chân không (40°C, 1 × 10⁻² mba). Sản phẩm được nạo ra trong hộp đựng gang tay với năng suất định lượng.

Đặc tính xúc tác của $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ và $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{HfCl}_2$ metallocen có nền MAO rắn được nghiên cứu.

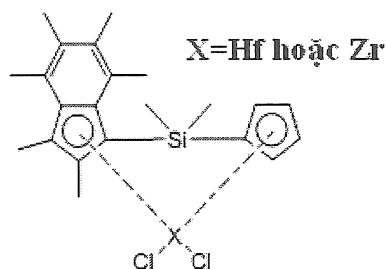


Fig.3 thể hiện hoạt tính xúc tác của chế phẩm $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ có nền MAO rắn khác nhau dưới dạng hàm của nhiệt độ, trong quy trình homopolyme hoá etylen. Fig.4 thể hiện hoạt tính xúc tác của chế phẩm $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ có nền MAO rắn khác nhau dưới dạng hàm của thời gian, trong quy trình homopolyme hoá etylen. Fig.3 và 4 đã chứng minh được tỷ lệ giữa nhôm và zirconi $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ là 300 tạo ra hoạt tính cao nhất theo thời gian và nhiệt độ của quy trình polyme hoá.

Fig.5 thể hiện hoạt tính xúc tác của chế phẩm $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{HfCl}_2$ có nền MAO rắn khác nhau dưới dạng hàm của nhiệt độ, trong quy trình homopolyme hoá etylen. Fig.6 thể hiện hoạt tính xúc tác của chế phẩm $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{HfCl}_2$ có nền MAO rắn khác nhau dưới dạng hàm của thời gian, trong quy trình homopolyme hoá etylen. Fig.5 và 6 cho thấy rằng khi MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{HfCl}_2$ được sử dụng, tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ bằng 150 đã chứng minh được có hoạt tính cao hơn so với 200:1 hoặc 100:1 theo thời gian và nhiệt độ của quy trình polyme hoá etylen. Điều này đưa ra giả thuyết là sự khử hoạt hóa một phần của chất xúc tác với mức cao của hợp chất hafni.

Fig.7 thể hiện năng suất xúc tác của chế phẩm $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ có nền MAO rắn khác nhau dưới dạng hàm của nhiệt độ, trong quy trình homopolyme hoá etylen. Fig.8 thể hiện năng suất xúc tác của chế phẩm $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{HfCl}_2$ có nền MAO rắn khác nhau dưới dạng hàm của nhiệt độ, trong quy trình homopolyme hoá etylen.

Ngoài nghiên cứu về các đặc tính xúc tác của $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ và $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{HfCl}_2$ metallocen có nền MAO rắn, các đặc tính xúc tác của metallocen có nền MAO rắn được mô tả trong các Sơ đồ 1a và 1b cũng được nghiên

cứu. Fig.23 đến Fig.26 thể hiện hoạt tính và năng suất đối với quy trình polyme hoá pha huyền phù đặc etylen bằng cách sử dụng metallocen có nền MAO rắn được mô tả trong các Sơ đồ 1a và 1b. Các hình vẽ này cho thấy rằng $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrMe}_2$ hoạt động đặc biệt.

Fig.27 và Fig.28 thể hiện hoạt tính đối với quy trình polyme hoá pha huyền phù đặc etylen bằng cách sử dụng $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ và $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ được mang trên ba nền khác nhau, tức là polymethylaluminoxan rắn (sMAO), hydroxit hai lớp được cải biến methylaluminoxan (LDHMAO) và silic đioxit được cải biến methylaluminoxan (ssMAO). Các đồ thị này đã chứng minh được các phức chất có nền sMAO có hoạt tính cao nhất tiếp đó là LDHMAO và ssMAO.

Fig.29 thể hiện phức chất khác nhau tải trên polymethylaluminoxan rắn (sMAO) đối với $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$, chứng minh được rằng thu được hoạt tính mong muốn, cao hơn với mức tải của phức chất trên bề mặt thấp hơn.

Fig.30 thể hiện mức độ ảnh hưởng của sự thay đổi lượng chất khử triisobutylnhôm (TIBA) đối với các đặc tính xúc tác của $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ và $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ có nền MAO rắn trong quy trình polyme hoá pha huyền phù đặc etylen, chứng minh được rằng chỉ cần lượng nhỏ TIBA để thu được hoạt tính cao nhất.

Bảng 1 dưới đây thể hiện dữ liệu quy trình polyme hoá etylen pha huyền phù đặc đối với $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ và $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ có nền MAO rắn trong đó quy trình polyme hoá được thực hiện trên a larger lab rệp ký sinh trên cây. Dữ liệu này cho thấy rằng hoạt tính của chất xúc tác tăng có thể tích phản ứng tăng, nhưng việc tăng hàm lượng TIBA đó thu được sự cải thiện không đáng kể về hoạt tính và năng suất.

Bảng 1. Hoạt tính thu được ($\text{kg}_{\text{PE}} \text{g}_{\text{CAT}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$) và năng suất ($\text{kg}_{\text{PE}} \text{g}_{\text{CAT}}^{-1} \text{h}^{-1}$), đối với quy trình polyme hoá etylen trong huyền phù đặc bằng cách sử dụng $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ và $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ được mang trên MAO rắn với $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 200$. Các điều kiện polyme hoá: 10 mg chất xúc tác, 250mL hexan, 2 ba và 80°C.

Chất xúc tác	Chất xúc tác Mg	TIBA Mg	Hoạt tính $\text{kgPE g}_{\text{CAT}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$	Năng suất $\text{kgPE g}_{\text{CAT}}^{-1} \text{giờ}^{-1}$
$\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$	9,6	150 mg	10014	1,52
$\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$	9,5	750 mg	9160	1,39
$\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$	9,8	150 mg	10612	1,61
$\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$	9,8	750 mg	11898	1,81

Fig.31 thể hiện mức độ ảnh hưởng của sự thay đổi chất khử đối với các đặc tính xúc tác của $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ và $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ có nền MAO rắn trong quy trình polyme hoá pha huyền phù đặc etylen, chứng minh được rằng trietylnhôm tạo ra hoạt tính tổng thấp nhất. Tin rằng đã xảy ra hiện tượng đóng bám khi MAO được sử dụng kết hợp với $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ có nền MAO rắn dẫn đến thu được hoạt tính thấp.

Fig.32 thể hiện hình ảnh SEM đối với polyetylen được tổng hợp bằng cách sử dụng metallocen có nền khác nhau. Metallocen có nền MAO rắn xem ra thu được hình thái học polyetylen tốt nhất.

Fig.38 thể hiện khối lượng phân tử của polyetylen được tạo ra từ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ có nền MAO rắn dưới dạng hàm của nhiệt độ polyme hoá.

Ví dụ 3 - Nghiên cứu polyetylen có khối lượng phân tử thấp

$\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ có nền MAO rắn (trong đó nhóm Cp không được thế, được thể hiện dưới đây) được chọn để nghiên cứu khả năng của chế phẩm theo sáng chế xúc tác quy trình polyme hoá etylen thành polyetylen có khối lượng phân tử thấp, bao gồm sáp polyetylen, bằng cách sử dụng hydro để kiểm soát khối lượng phân tử của mạch polyme đang phát triển.

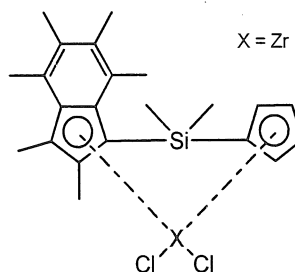


Fig.9 thể hiện năng suất (trục tung bên trái) và khối lượng phân tử polyetylen (trục tung bên phải) của chế phẩm $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ có nền MAO rắn khác nhau dưới dạng hàm của nồng độ hydro khác nhau trong dòng nạp liệu etylen. Dữ liệu này được trình bày trong Bảng 2 dưới đây.

Bảng 2 - Hoạt tính thu được ($\text{kg}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{CAT}}/\text{h}$) và khối lượng phân tử, M_w , (kg/mol) đối với quy trình polyme hoá etylen trong huyền phù đặc bằng cách sử dụng được mang trên MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ dưới dạng hàm của hàm lượng nạp liệu H_2 . Các điều kiện polyme hoá: 0,05 mg chất xúc tác, 5mL heptan, 8 ba và 80°C .

H_2 (mol%)	$[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$	Hoạt tính $\text{kg}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{CAT}}/\text{h}$	M_w (kg/mol)	M_w/M_n	$T_{\text{el,max}}$ ($^\circ\text{C}$)
0	200	14,2	35	14,2	
0,8	200	9,7	29	9,7	
1,6	200	5,7	22	5,7	
0	150	13,2	50	2,4	111,6
0,8	150	9,6	25	2,7	110,4
1,6	150	4,2	13	3,3	109,8
0	100	12,5	40	4,3	111,6
0,8	100	11,6	25	2,5	110,6
1,6	100	4,8	14	2,7	109,8

Fig.10 thể hiện khối lượng phân tử (trục hoành) đối với quy trình homopolyme hoá và sự tạo thành sáp polyetylen bằng cách sử dụng chế phẩm MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ ở các tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ khác nhau.

Fig.9 và 10, và Bảng 2 cho thấy rằng đối với chế phẩm MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$, khi tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ giảm (nghĩa là tăng lượng phức chất bất động trên chất xúc tác), có sự giảm về khối lượng phân tử (từ 22000 đến 13000 kg/mol) với năng suất không đổi.

Fig.11 thể hiện tỷ lệ hấp thụ của etylen đối với quy trình polyme hoá etylen với đáp ứng hydro bằng cách sử dụng chất xúc tác MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ bằng cách sử dụng tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ bằng 100 (bên trái) và 150 (bên phải). Fig.12 thể hiện khối lượng phân tử, M_w , của quy trình polyme hoá etylen với đáp ứng hydro bằng cách sử dụng chất xúc tác MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ bằng cách sử dụng tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ bằng 100 (bên trái) và 150 (bên phải). Fig.11 và 12 chứng minh khả năng của MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ trong việc tạo ra sáp polyetylen với tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ bằng 100 và 150.

Bảng 3 dưới đây so sánh các đặc tính xúc tác, trong quy trình điều chế sáp polyetylen, chứa $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ và chuẩn thương phẩm, $(^n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, cả hai đều được mang trên MAO rắn với tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ là 200.

Bảng 3. Hoạt tính thu được ($\text{kg}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{CAT}}/\text{h/ba}$) và khối lượng phân tử (kg/mol) đối với quy trình polyme hoá etylen với đáp ứng hydro trong huyền phù đặc bằng cách sử dụng nền MAO rắn.

Chất xúc tác	$[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$	Tỷ lệ mol $\text{H}_2:\text{C}_2$	Thời gian (giờ)	Hoạt tính $\text{kg}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{CAT}}/\text{h/ba}$	M_w (kg/mol)	M_w/M_n
$(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$	200	0,044:1	2	1,38	3,26	2,5
$^{\text{Me}2}\text{SB}(\text{Cp},\text{I}^*)\text{ZrCl}_2$	200	0,0459:1	1	2,5	2,74	3,8

Các điều kiện polyme hoá: 80°C , 8,5 ba, 1000mL Hexan

Dữ liệu được thể hiện trong Bảng 3 cho thấy rằng MAO rắn/ $^{\text{Me}2}\text{SB}(\text{Cp},\text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ nhanh hơn hai lần MAO rắn/ $(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$ (chuẩn thương phẩm) khi được sử dụng với cùng lượng hydro. MAO rắn/ $^{\text{Me}2}\text{SB}(\text{Cp},\text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ đã chứng minh có khối lượng phân tử đặc biệt thấp, $M_w = 2743 \text{ Kg/mol}$, nhấn mạnh khả năng làm chất xúc tác hiệu quả của chế phẩm như vậy trong quy trình điều chế sấp polyetylen.

Ngoài dữ liệu được thể hiện trên đây về $^{\text{Me}2}\text{SB}(\text{Cp},\text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ có nền MAO rắn, $^{\text{Me}2}\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}},\text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ có nền MAO rắn (được mô tả trong Sơ đồ 1a) cũng được chọn để nghiên cứu khả năng của chế phẩm theo sáng chế để xúc tác quy trình polyme hoá etylen thành polyetylen có khối lượng phân tử thấp, bao gồm sấp polyetylen, bằng cách sử dụng hydro để kiểm soát khối lượng phân tử của mạch polyme đang phát triển.

Bảng 4 và Fig.33 và 34 thể hiện dữ liệu đối với quy trình polyme hoá pha huyền phù đặc etylen với hàm lượng thay đổi hydro khác nhau bằng cách sử dụng $^{\text{Me}2}\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}},\text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ có nền MAO rắn.

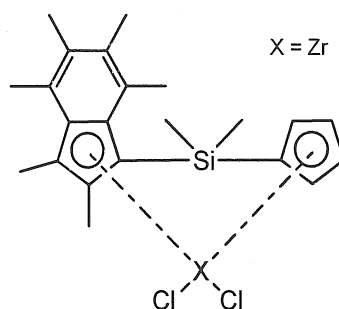
Bảng 4. Hoạt tính thu được ($\text{kg}_{\text{PE}} \text{ g}_{\text{CAT}}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) và khối lượng phân tử, M_w (kg mol^{-1}), đối với quy trình polyme hoá etylen trong huyền phù đặc bằng cách sử dụng $^{\text{Me}2}\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}},\text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ được mang trên MAO rắn với $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 200$ dưới dạng hàm của hàm lượng nạp liệu H_2 . Các điều kiện polyme hoá: 0,05 mg chất xúc tác, 5mL heptan, 8 ba và 80°C .

Phức chất	H ₂ (psi)	H ₂ (mol%)	Hoạt tính kg _{PE} g _{CAT} ⁻¹ giờ ⁻¹ bar ⁻¹	M _w kg mol ⁻¹	M _w /M _n
Me ₂ SB(Cp ^{Me} ,I*)ZrCl ₂	0	0	1,30	320	3,0
Me ₂ SB(Cp ^{Me} ,I*)ZrCl ₂	1	0,8	0,33	23	3,5
Me ₂ SB(Cp ^{Me} ,I*)ZrCl ₂	2	1,6	0,85	15	2,9

Bảng 4, cũng như Fig.33 và 34, cho thấy rằng khi Me₂SB(Cp^{Me},I*)ZrCl₂ có nền MAO rắn được sử dụng thì tỷ lệ hấp thụ và khối lượng phân tử giảm khi mức nạp liệu hydro tăng dẫn đến polyetylen có khối lượng phân tử có xu hướng về phía khối lượng phân tử của sáp polyetylen.

Ví dụ 4 - Nghiên cứu quy trình copolyme hoá

Me₂SB(Cp,I*)ZrCl₂ có nền MAO rắn (trong đó nhóm Cp không được thế, được thể hiện dưới đây) được chọn để nghiên cứu khả năng của chế phẩm theo sáng chế để xúc tác quy trình copolyme hoá etylen và (3-8C)α-olefin, cụ thể bằng 1-hexen.



Bảng 5 dưới đây thể hiện hoạt tính thu được, khối lượng phân tử và giá trị CEF đối với quy trình polyme hoá etylen và co-polyme hoá etylen và 1-hexen trong huyền phù đặc bằng cách sử dụng Me₂SB(Cp,I*)ZrCl₂ được mang trên MAO rắn.

Bảng 5. Hoạt tính thu được (kg_{PE}/g_{CAT}/h), khối lượng phân tử (kg/mol) và giá trị CEF đối với quy trình polyme hoá etylen và co-polyme hoá etylen và 1-hexen trong huyền phù đặc bằng cách sử dụng được mang trên MAO rắn.

[Al] ₀ /[Zr] ₀	[Hexen] _{nạp liệu} (μL)	[Hexen] _{cop} (mol%)	Hoạt tính kg _{PE} /g _{CAT} /giờ	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	T _{el,tối đa} (°C)
200	0	0	14,2	73	2,6	111,1
200	125	0,6	20,2	85	2,4	107,2
200	250	1,0	18,5	60	2,1	104,1
150	0	0	15,0	440	3,3	111,7
150	125	0,45	16,6	403	3,0	107,5
150	250	0,8	19,1	363	2,8	105,0
100	0	0	15,9	396	3,0	111,5
100	125	0,5	26,2	417	3,2	107,4
100	250	0,9	28,2	349	3,4	104,6

Các điều kiện polyme hoá: 80°C, 8 ba, 5mL Heptan

Fig.13 thể hiện tỷ lệ hấp thụ của etylen đối với quy trình copolyme hoá etylen và 1-hexen; bằng cách sử dụng chất xúc tác MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ bằng cách sử dụng tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ bằng 100 (bên trái) và 150 (bên phải). Fig.14 thể hiện khối lượng phân tử, M_w , đối với quy trình copolyme hoá etylen và 1-hexen bằng cách sử dụng chất xúc tác MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ bằng cách sử dụng tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ bằng 100 (bên trái) và 150 (bên phải). Fig.15 thể hiện vết CEF đối với quy trình copolyme hoá etylen và 1-hexen bằng cách sử dụng MAO rắn/ $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ chất xúc tác bằng cách sử dụng tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$ bằng 100 (bên trái) và 150 (bên phải). Fig.13 đến 15 cho thấy rằng trong quy trình copolyme hoá etylen và 1-hexen, mức độ hấp thụ của 1-hexen tăng khi lượng 1-hexen tăng. Fig.13-15 cũng đã chứng minh được khối lượng phân tử của copolyme không thay đổi khi tăng lượng 1-hexen, nhưng nhiệt độ rửa giải giảm. Đây được xem là trường hợp cho cả các tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0$.

Ngoài dữ liệu được thể hiện trên đây đối với $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ có nền MAO rắn, $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ có nền MAO rắn (được mô tả trong Sơ đồ 1a) cũng được chọn để nghiên cứu khả năng của chế phẩm theo sáng chế để xúc tác quy trình copolyme hoá etylen và (3-8C) α -olefin, cụ thể bằng 1-hexen.

Bảng 6 và Fig.35 đến 37 thể hiện dữ liệu đối với quy trình copolyme hoá etylen pha huyền phù đặc và 1-hexen bằng cách sử dụng $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ có nền MAO rắn.

Bảng 6. Hoạt tính thu được ($\text{kg}_{\text{PE}} \text{g}_{\text{CAT}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$), khối lượng phân tử, M_w (kg mol^{-1}), và giá trị CEF đối với quy trình polyme hoá etylen và co-polyme hoá etylen và 1-hexen trong huyền phù đặc bằng cách sử dụng $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ được mang trên MAO rắn với tỷ lệ $[\text{Al}]_0/[\text{Zr}]_0 = 200$. Các điều kiện polyme hoá: 0,05 mg chất xúc tác, 5mL heptan, 8 ba và 80°C.

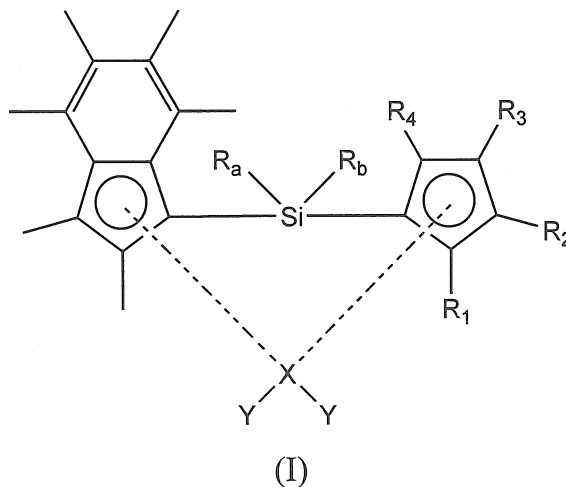
Phức chất	$[\text{Hexen}]_{\text{ nạp liệu}}$ μL	Hoạt tính $\text{kg}_{\text{PE}} \text{g}_{\text{CAT}}^{-1} \text{giờ}^{-1}$ bar^{-1}	M_w kg mol^{-1}	M_w/M_n	$T_{\text{el, tối đa}}$ $^{\circ}\text{C}$
$\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$	0	1,51	371	3,0	113,1
$\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$	125	1,58	294	2,4	108,1
$\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}^{\text{Me}}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$	250	2,06	289	2,5	105,1

Fig.35 và Fig.36 cho thấy rằng khi $^{Me_2}SB(Cp^{Me}, I^*)ZrCl_2$ có nền MAO rắn được sử dụng thì tỷ lệ hấp thụ tăng (lên đến khử hoạt hóa với 250 μL) và khối lượng phân tử là tương tự với mức nạp liệu comonome (1-hexen) tăng. Tương tự, Fig.37 thể hiện vết CEF liên quan và mức nạp liệu 1-hexen tăng dẫn đến sự giảm nhiệt độ rửa giải làm nổi bật sự gia tăng kết hợp. Bảng 6 cũng cố thêm cho các dữ liệu này.

Mặc dù các phương án cụ thể theo sáng chế đã được mô tả ở đây nhằm mục đích tham khảo và minh họa, các cải biến khác nhau sẽ là hiển nhiên đối với người có hiểu biết trong lĩnh vực này mà không tách rời khỏi phạm vi của sáng chế như được xác định trong phần Yêu cầu bảo hộ kèm theo.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hợp chất có công thức (I) được thể hiện dưới đây:



trong đó:

mỗi R_1 , R_2 , R_3 và R_4 độc lập được chọn từ hydro và (1-4C)alkyl;

mỗi R_a và R_b độc lập là (1-4C)alkyl;

X là zirconi hoặc hafni; và

mỗi Y độc lập được chọn từ halo, phenyl, aryl(1-2C)alkyl, hoặc $(CH_2)_zSi(CH_3)_3$, bất kỳ trong số chúng tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều (1-3C)alkyl hoặc halo;

trong đó z bằng 1, 2 hoặc 3;

hoặc mỗi Y độc lập là clo, metyl, propyl, neopentyl, phenyl, benzyl, và - $CH_2Si(CH_3)_3$;

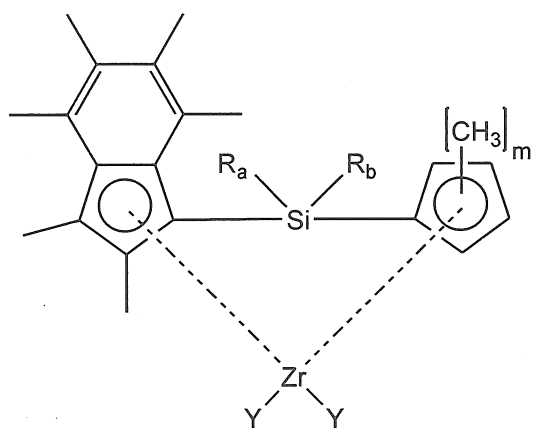
với điều kiện ít nhất một trong số R_1 , R_2 , R_3 và R_4 không phải là hydro.

2. Hợp chất theo điểm 1, trong đó mỗi Y độc lập là clo, metyl, propyl, neopentyl, phenyl, benzyl, và - $CH_2Si(CH_3)_3$.

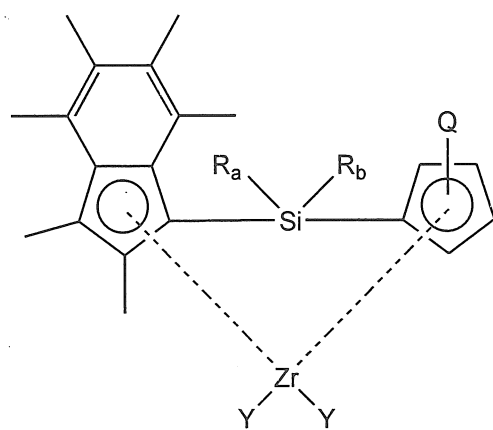
3. Hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 hoặc 2, trong đó A) ít nhất một nhóm Y là clo; hoặc B) cả hai nhóm Y đều là clo; hoặc C) cả hai nhóm Y đều là metyl; hoặc D) cả hai nhóm Y đều là benzyl.

4. Hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1, 2 hoặc 3, trong đó áp dụng một hoặc nhiều mục A) đến D) bất kỳ sau đây: A) R_a và R_b mỗi độc lập là metyl hoặc propyl; B) cả R_a và R_b đều là metyl; C) X là zirconi; D) mỗi R_1 , R_2 , R_3 và R_4 độc lập được chọn từ hydro, metyl, n-butyl và t-butyl.

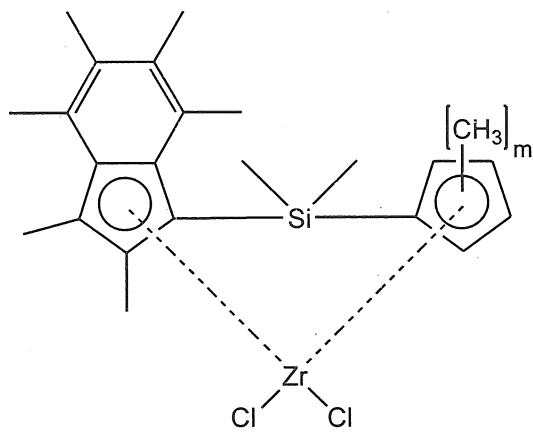
5. Hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hợp chất có công thức (I) có công thức cấu trúc (Ia), (Ib), (Ic) hoặc (If) được thể hiện dưới đây:



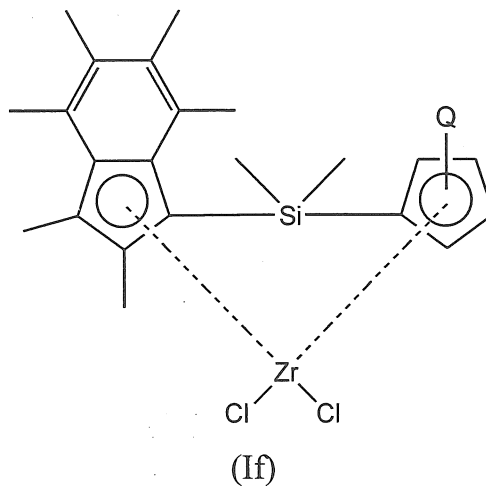
(Ia)



(Ib)



(Ie)



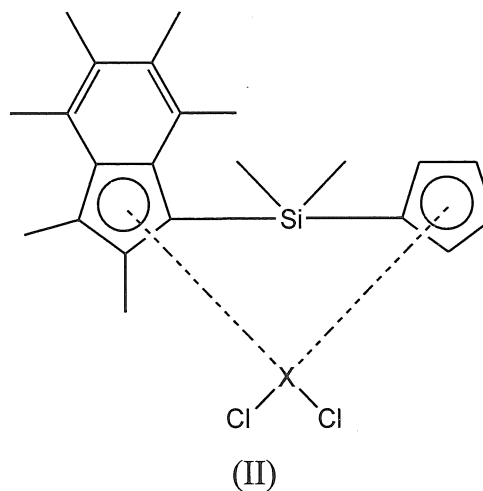
trong đó R_a , R_b và Y có định nghĩa bất kỳ nêu trong điểm bất kỳ nêu trên; m bằng 1, 2 3 hoặc 4; và Q là *n*-butyl hoặc *t*-butyl.

6. Hợp chất theo điểm 5, trong đó A) m bằng 1, 3 hoặc 4; hoặc B) m bằng 1.

7. Chế phẩm chứa hợp chất có công thức (I) theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên và nguyên liệu nền, tùy ý trong đó nguyên liệu nền là MAO cứng.

8. Chế phẩm theo điểm 7, trong đó A) tỷ lệ mol giữa nguyên liệu nền và hợp chất có công thức (I) nằm trong khoảng từ 50:1 đến 500:1; hoặc B) tỷ lệ mol giữa nguyên liệu nền và hợp chất có công thức (I) nằm trong khoảng từ 75:1 đến 400:1.

9. Quy trình polyme hóa bao gồm bước a) polyme hóa etylen với sự có mặt của i. chế phẩm chứa MAO rắn và hợp chất có công thức (II) được thể hiện dưới đây:



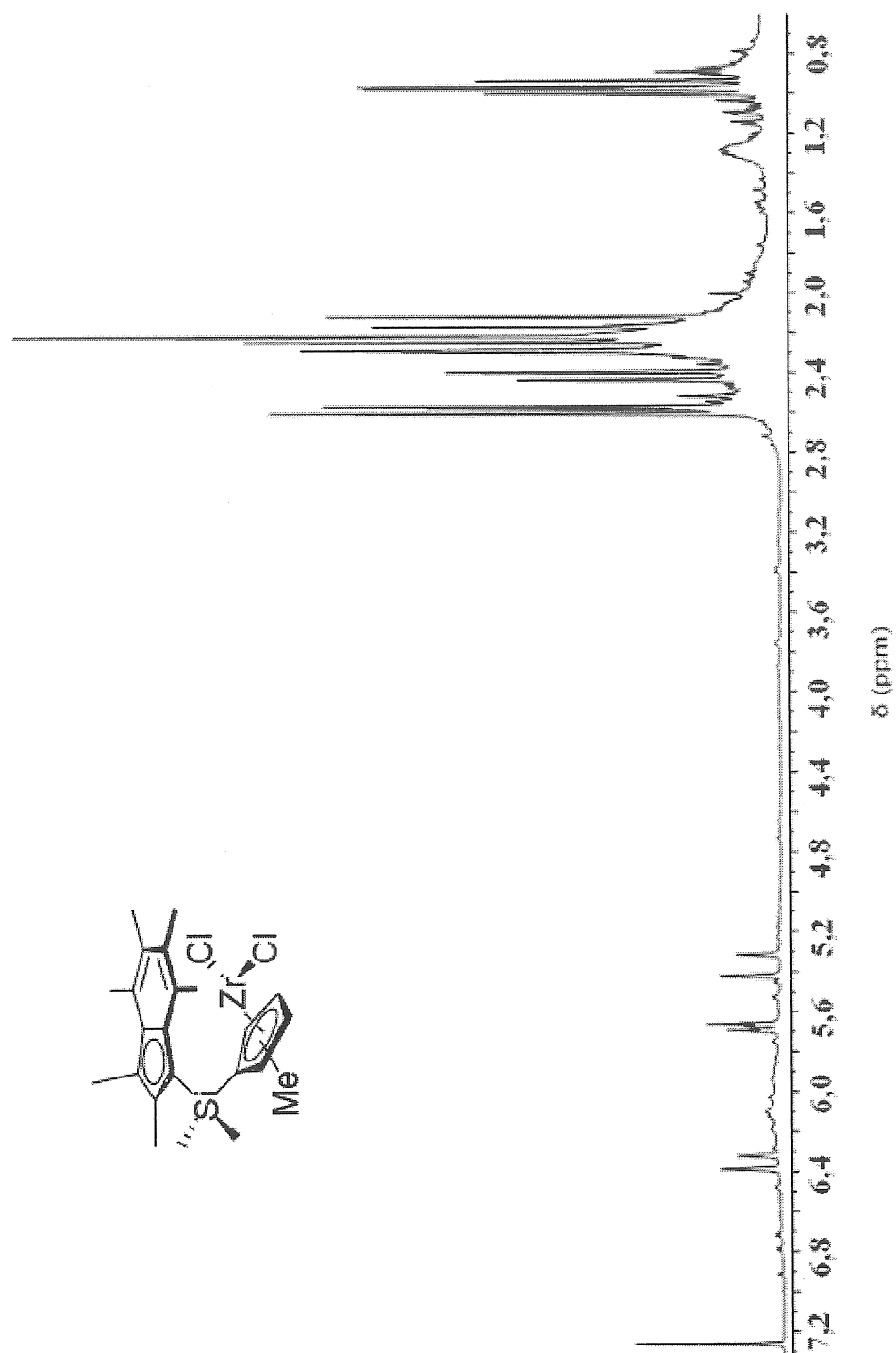
trong đó X là zirconi hoặc hafini; và ii. hydro; trong đó tỷ lệ mol giữa hydro và etylen ở bước a) nằm trong khoảng từ 0,0365:1 đến 0,3:1.

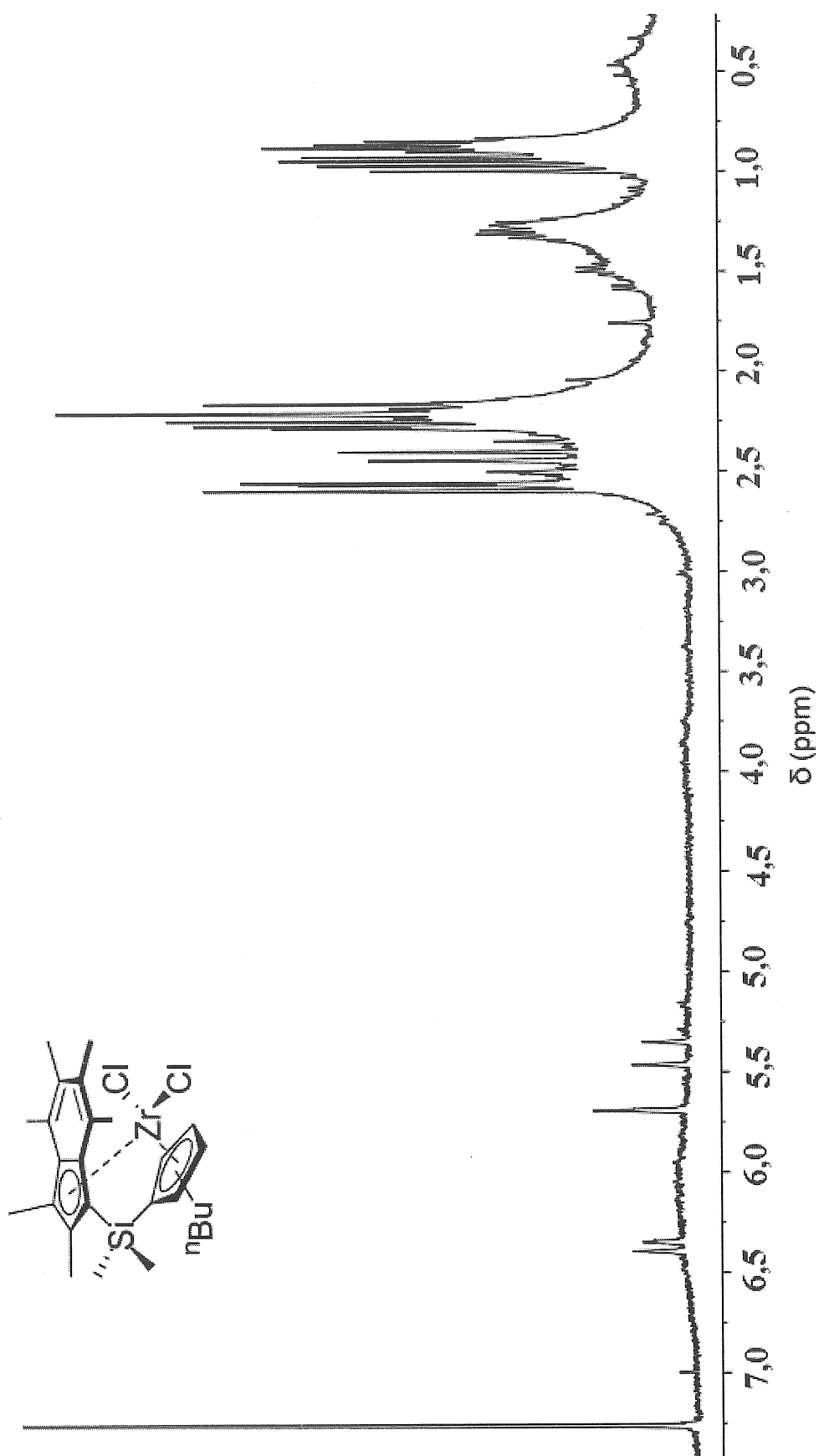
10. Quy trình theo điểm 9, trong đó X là zirconi.

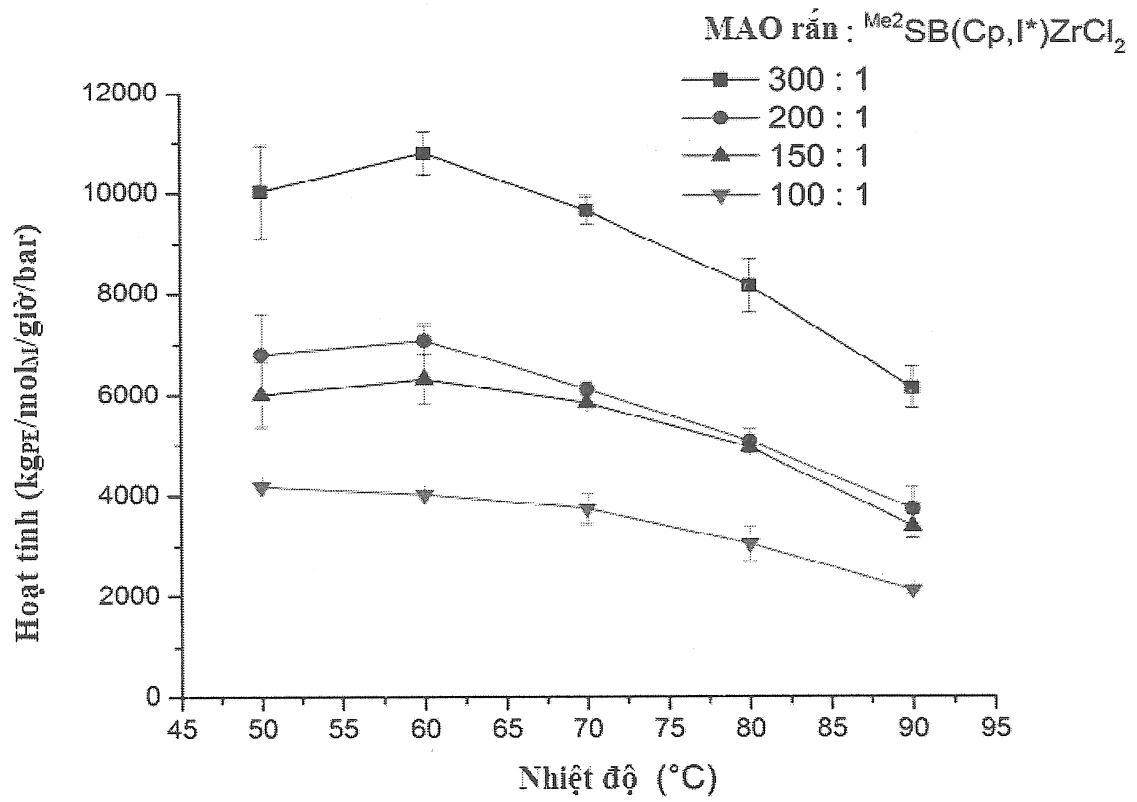
11. Quy trình theo điểm 9 hoặc 10, trong đó A) bước a) được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30°C đến 120°C; và/hoặc B) bước a) được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1Mpa (1 đến 10 bar).

12. Quy trình theo điểm 9, 10 hoặc 11, trong đó A) tỷ lệ mol giữa MAO rắn và hợp chất có công thức (II) nằm trong khoảng từ 125:1 đến 400:1; hoặc B) X là hafni và tỷ lệ mol giữa MAO rắn và hợp chất có công thức (II) nằm trong khoảng từ 125:1 đến 250:1; hoặc C) X là zirconi và tỷ lệ mol giữa MAO rắn và hợp chất có công thức (II) nằm trong khoảng từ 175:1 đến 350:1.

13. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 12, trong đó tỷ lệ mol giữa hydro và etylen ở bước a) nằm trong khoảng từ 0,04:1 đến 0,055:1.

**Fig.1**

**Fig.2**

**Fig.3**

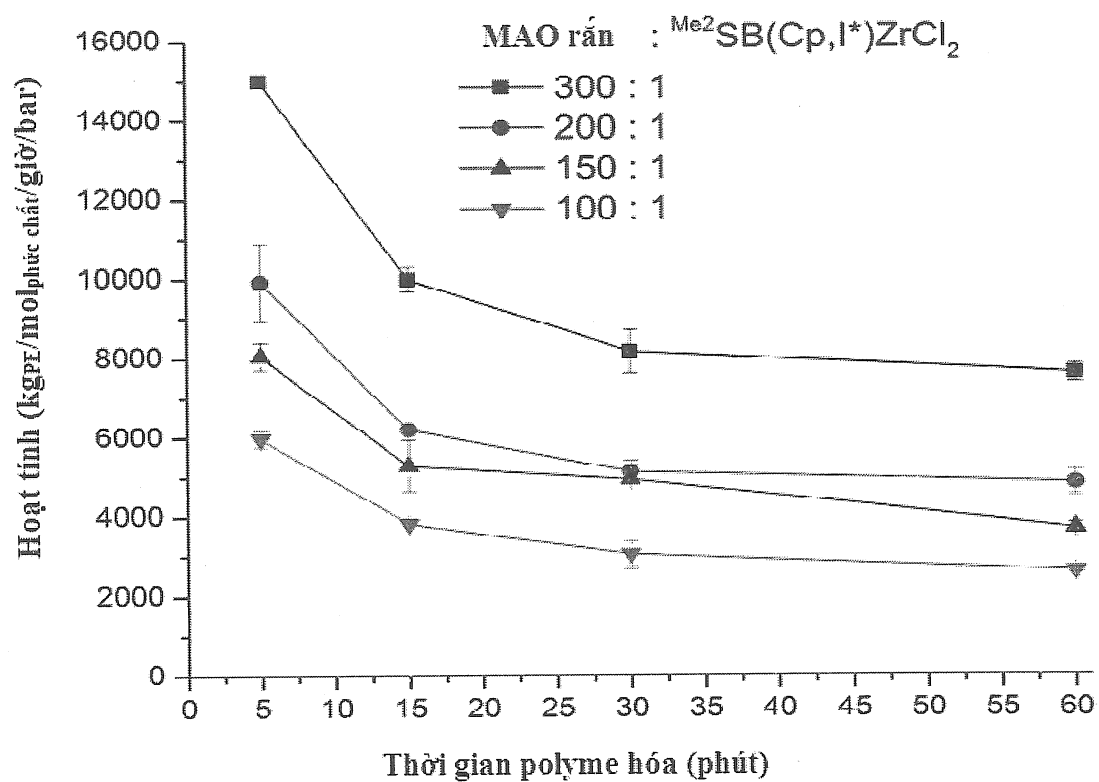
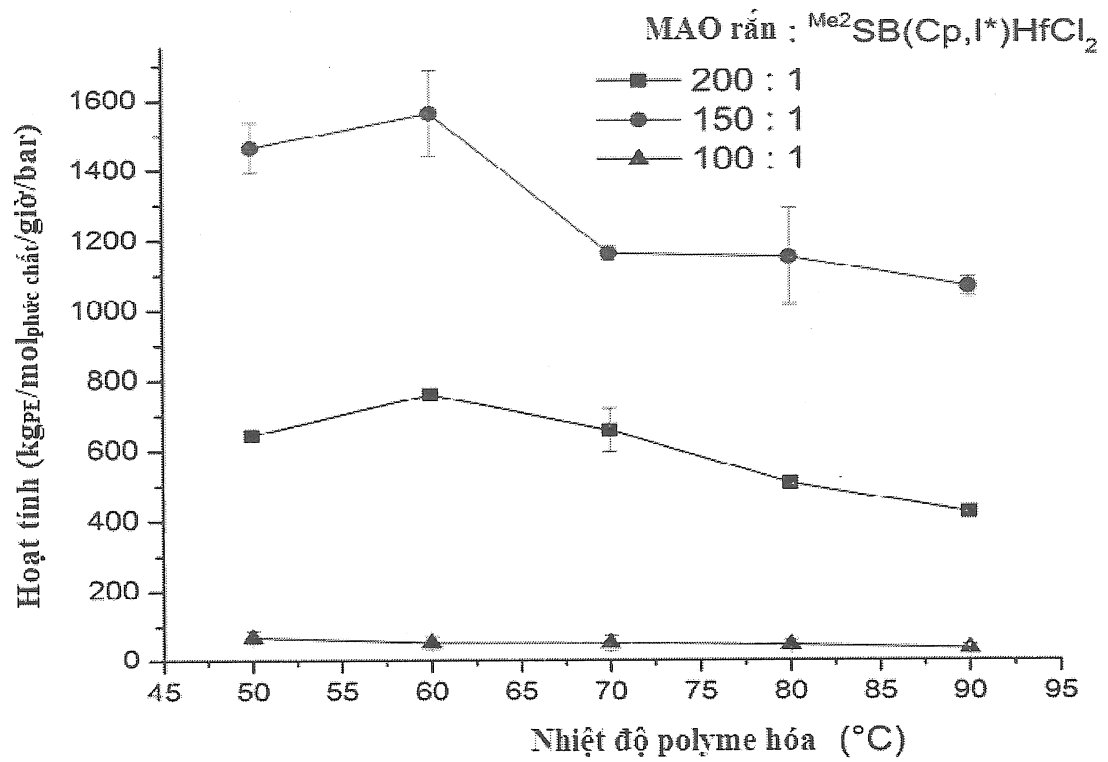
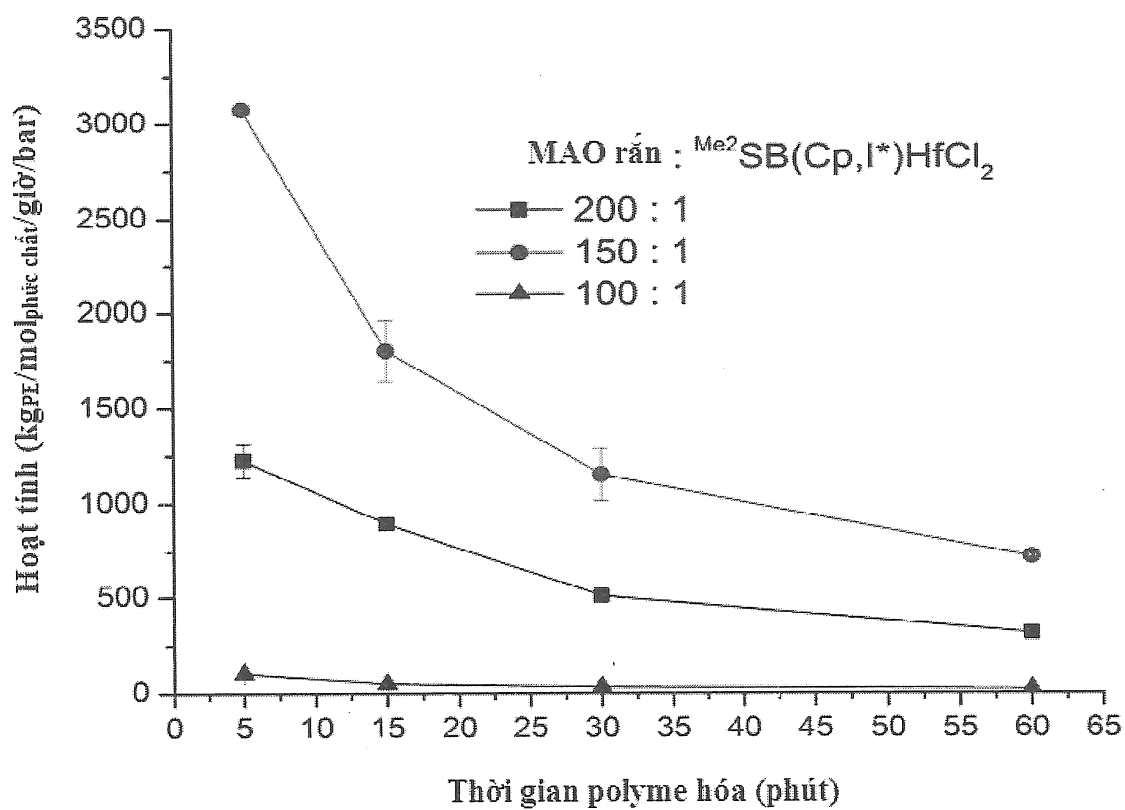


Fig.4

**Fig.5**

**Fig.6**

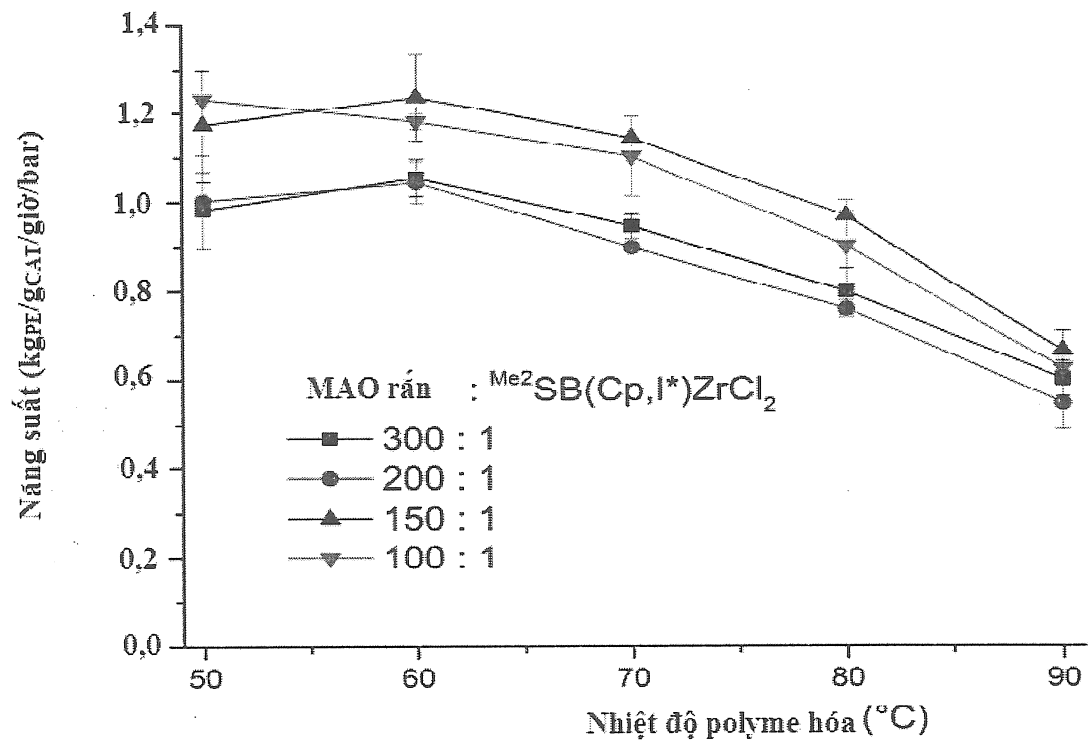
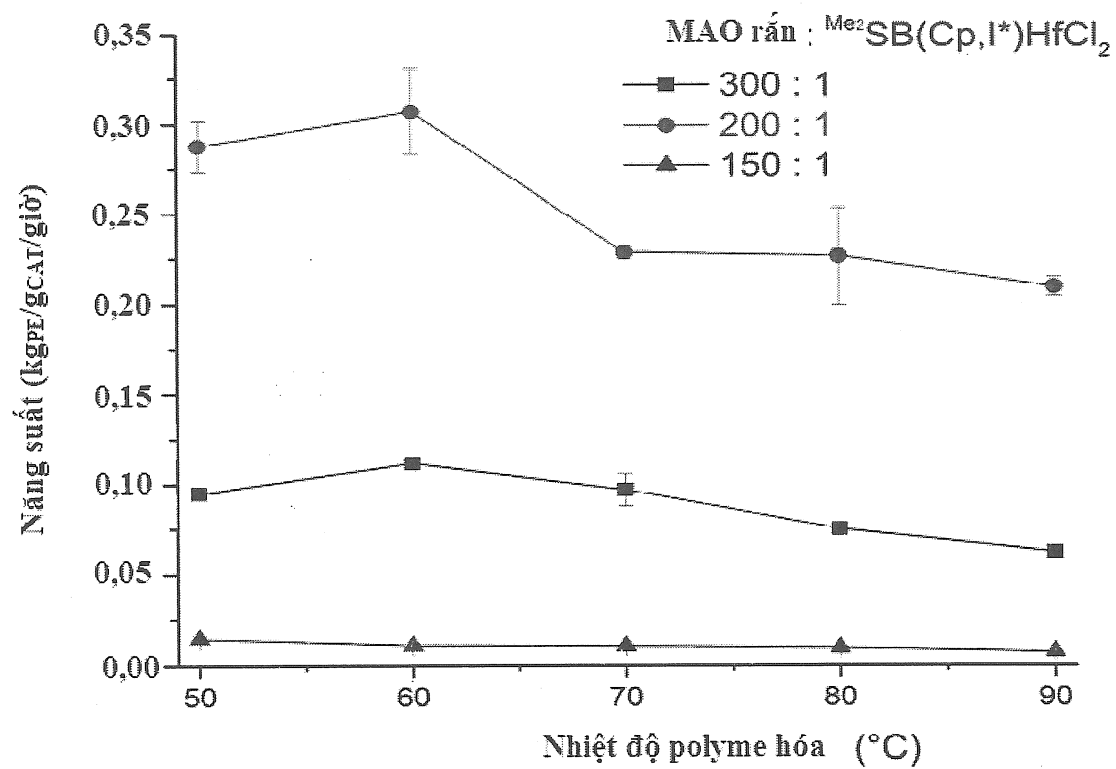


Fig.7

**Fig.8**

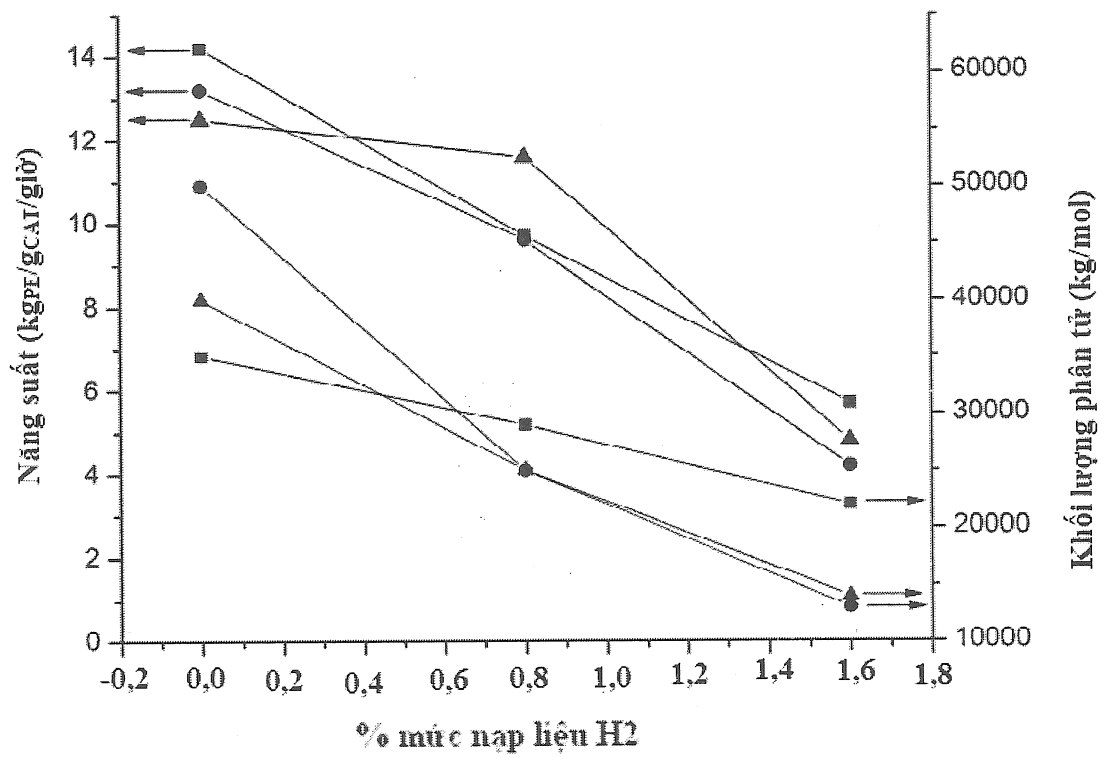
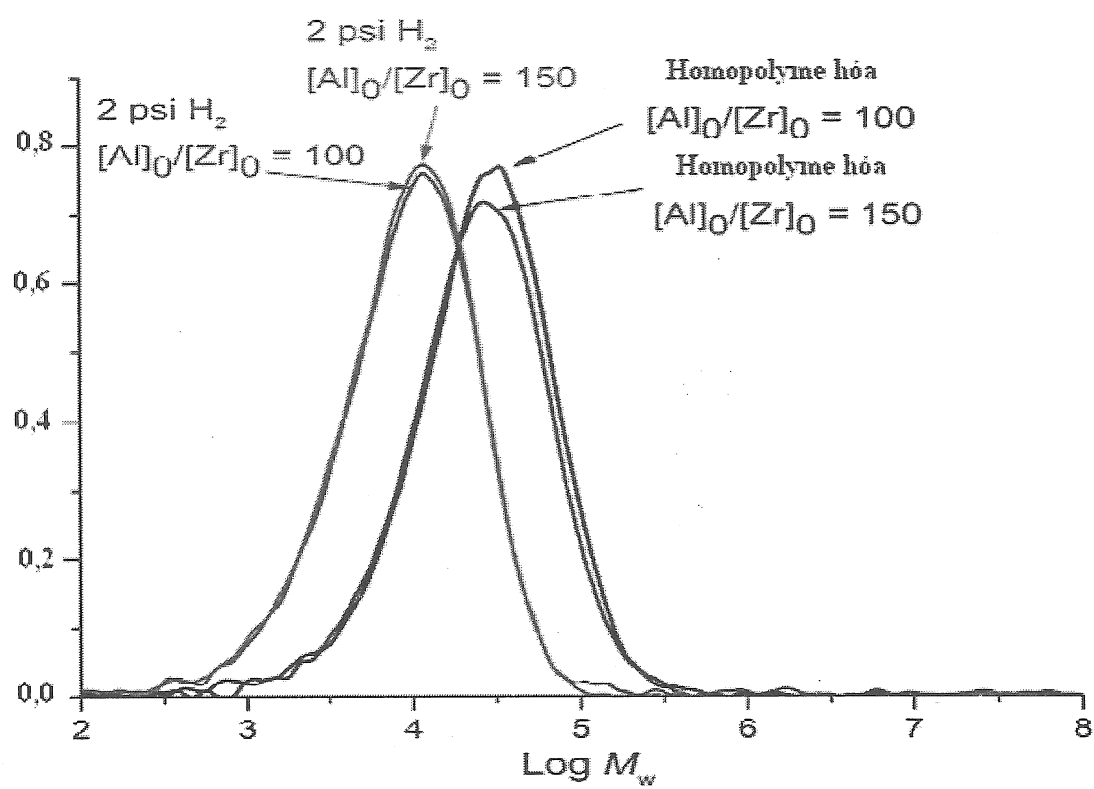


Fig.9

**Fig.10**

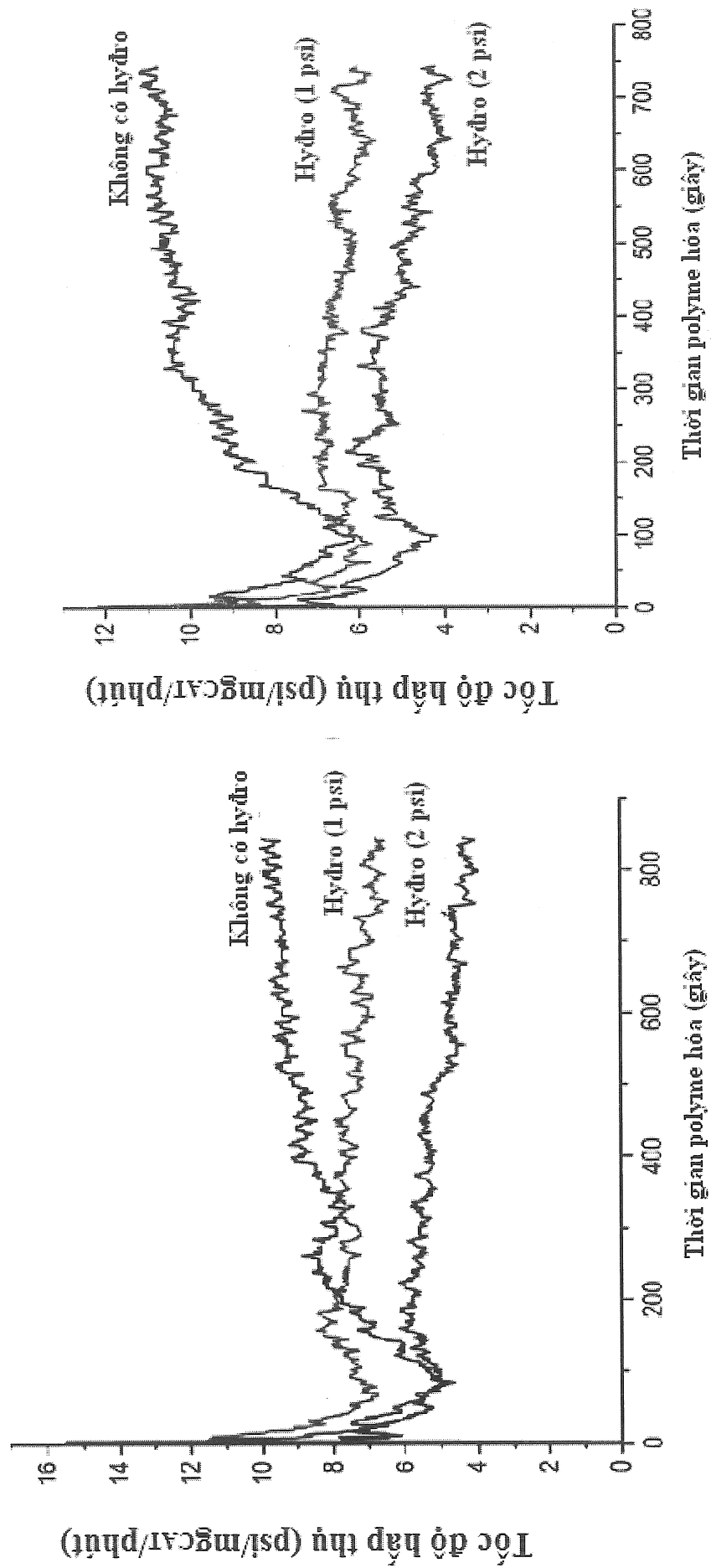


Fig.11

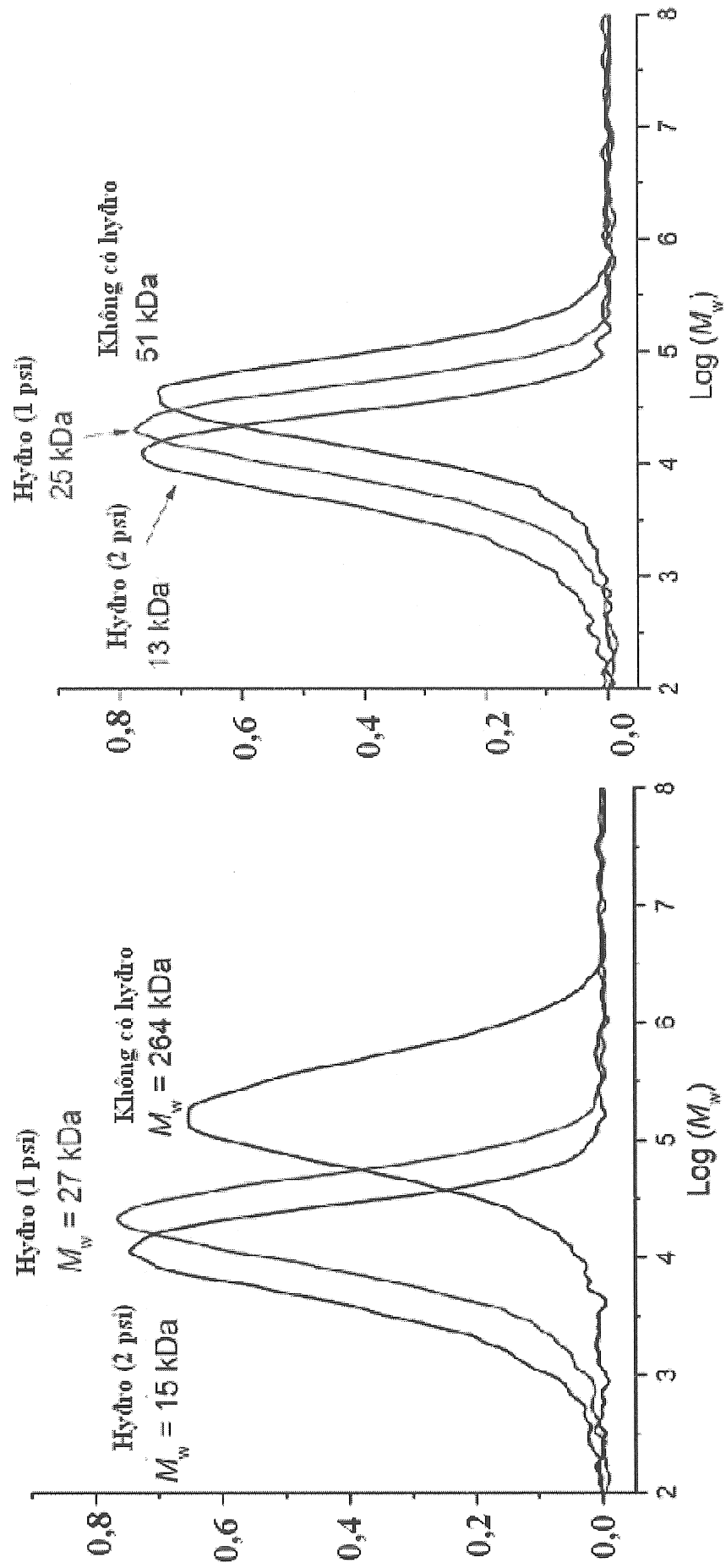


Fig.12

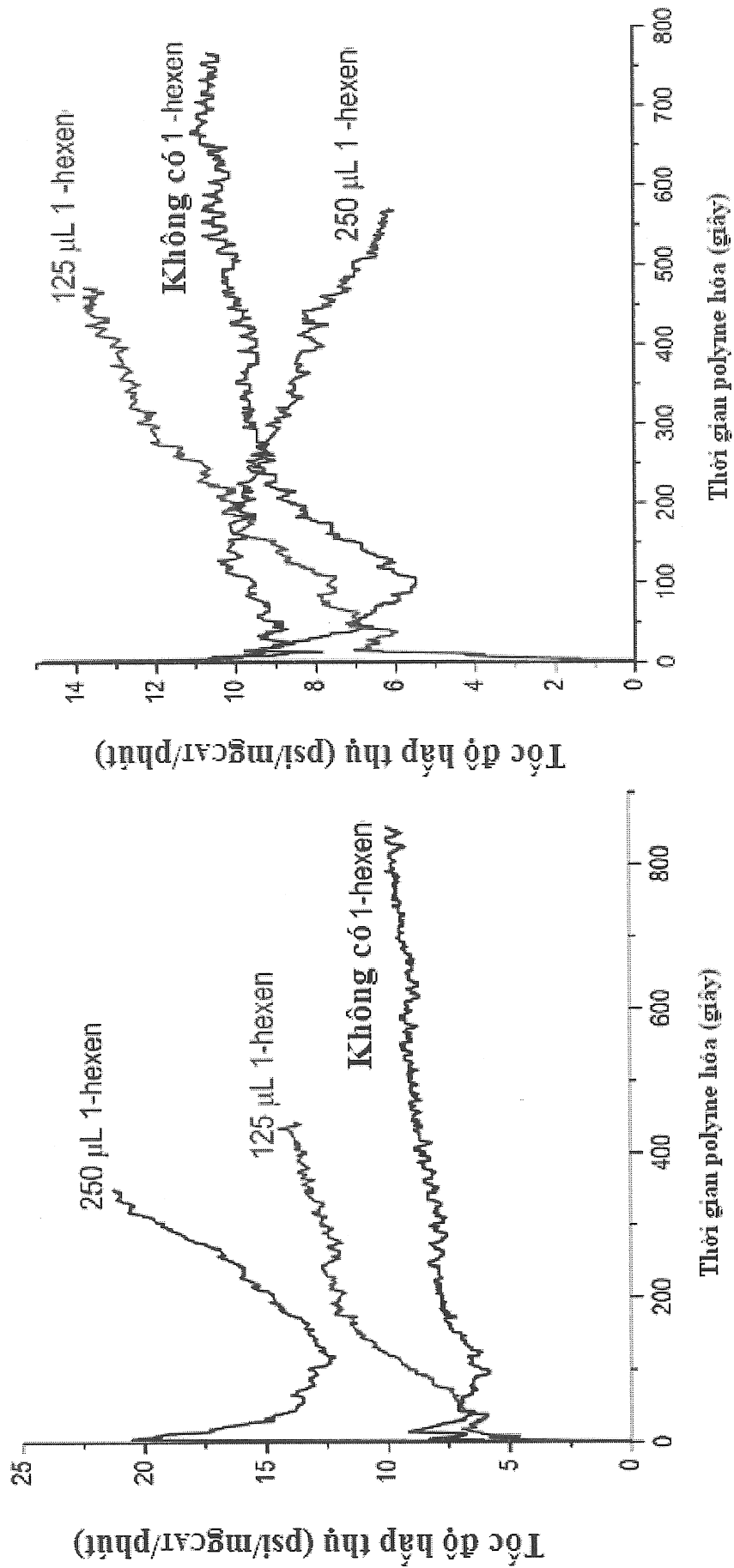
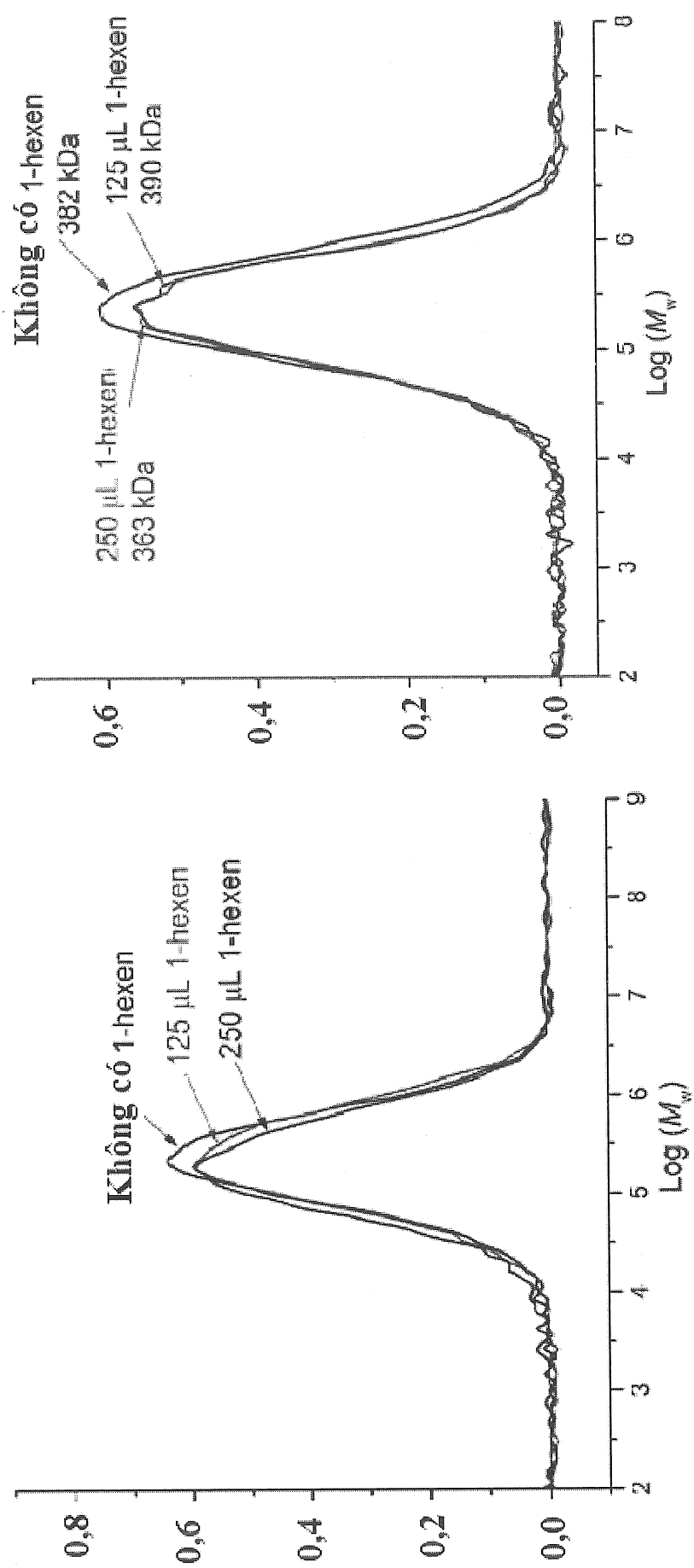
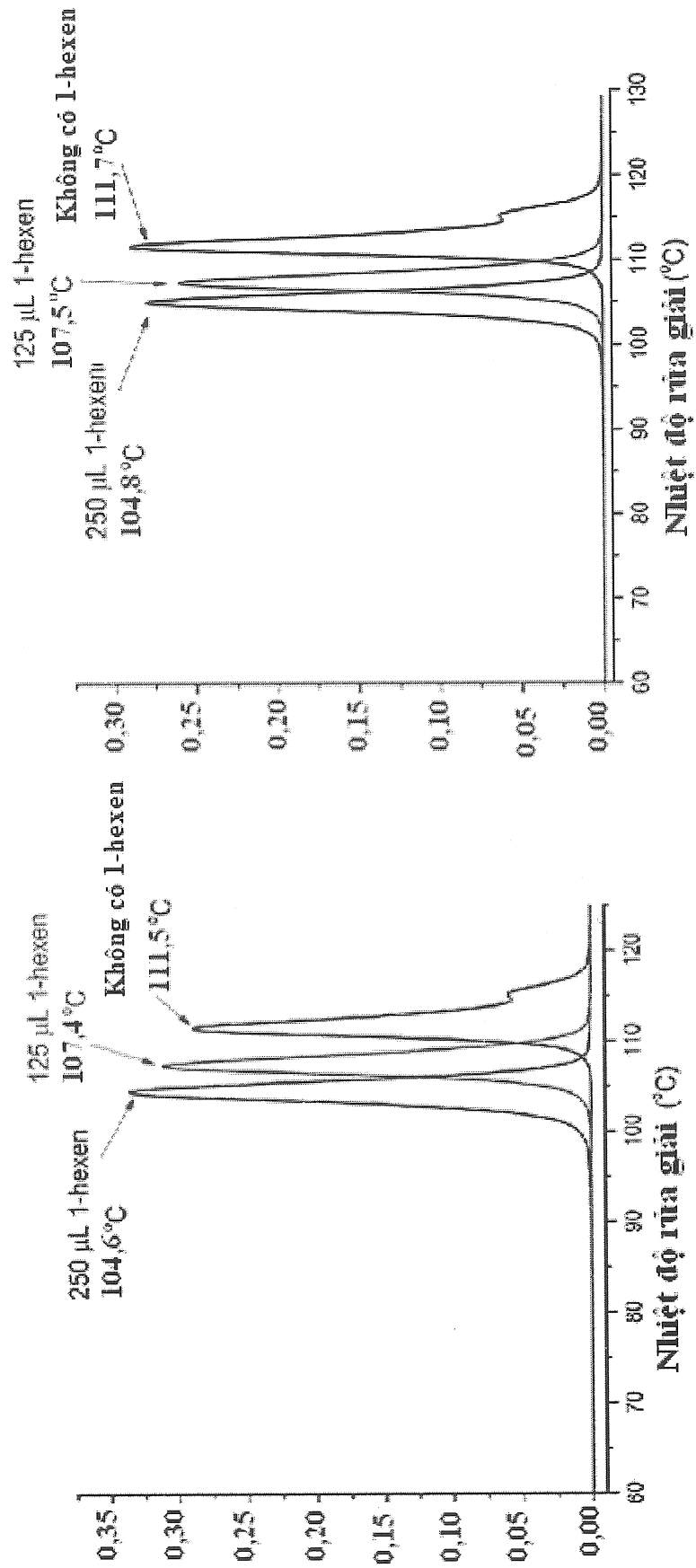
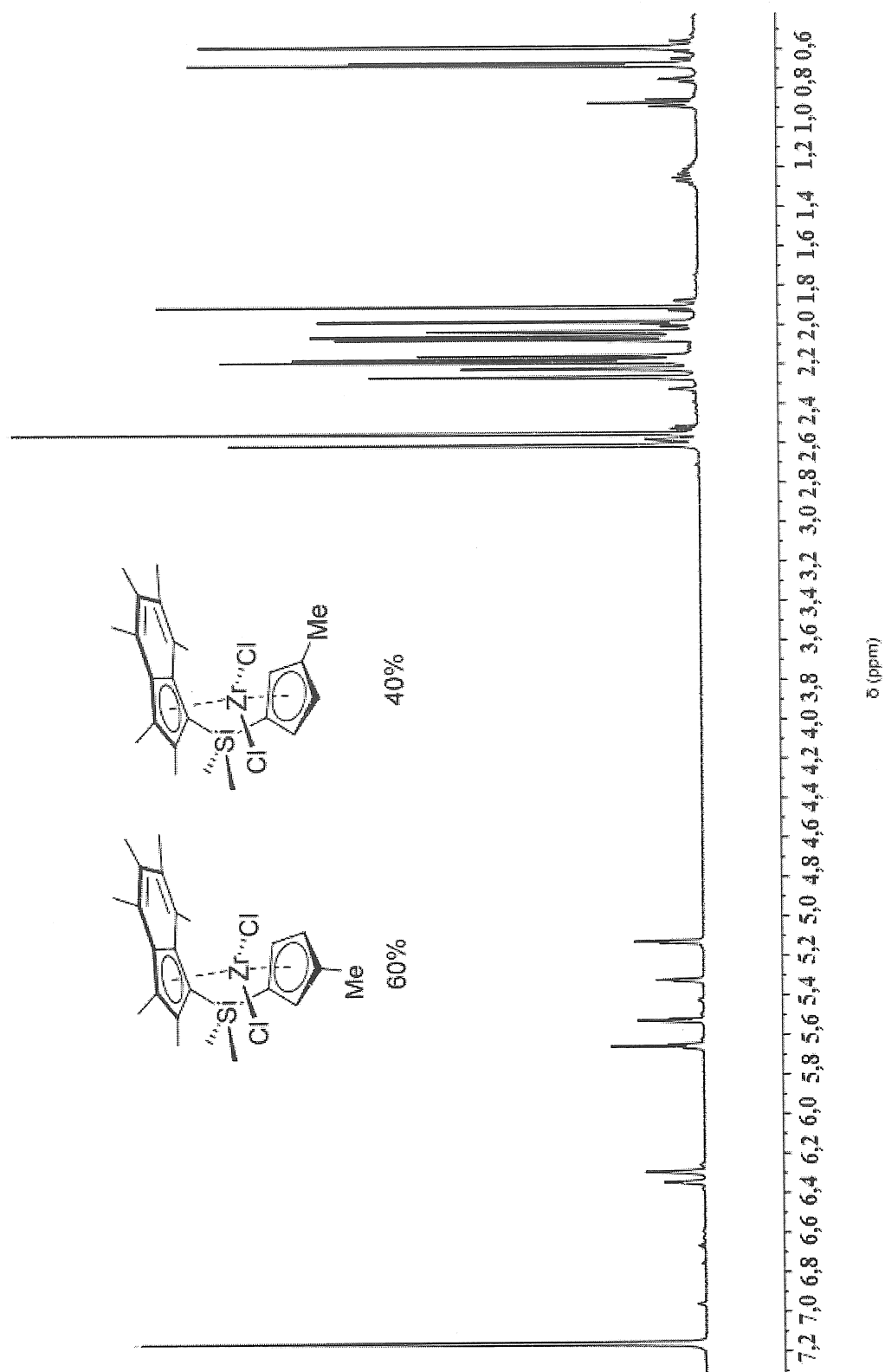
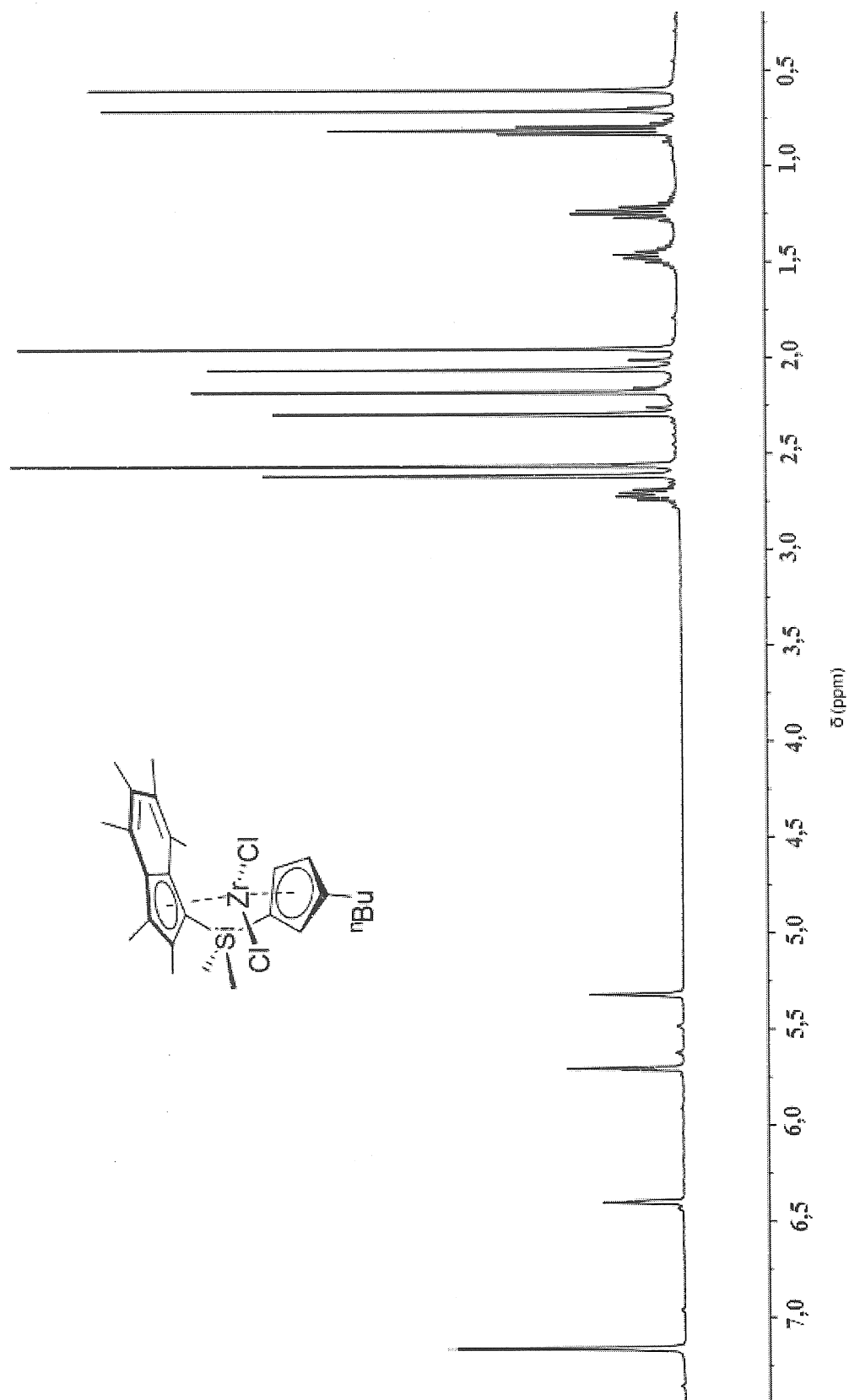


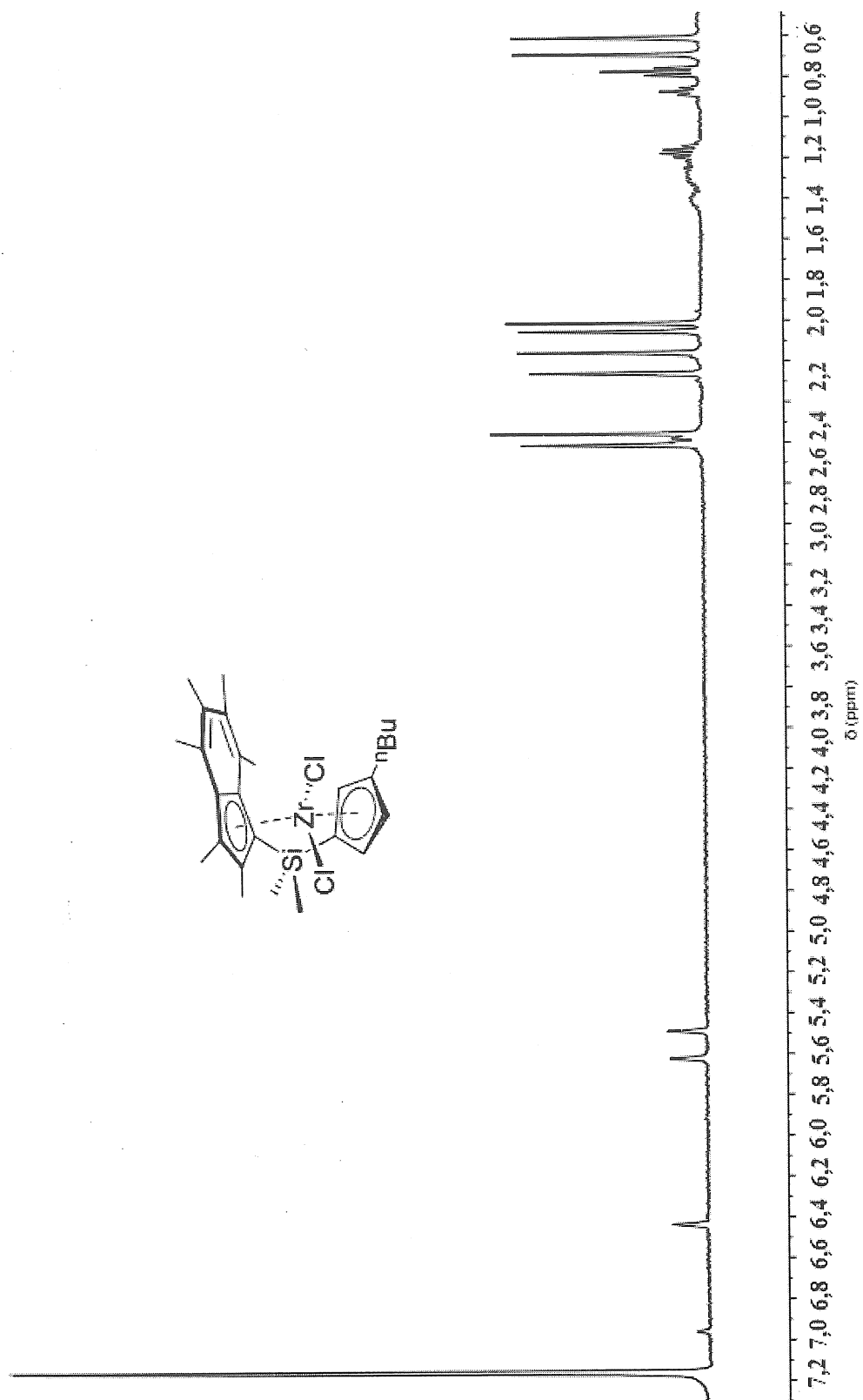
Fig.13

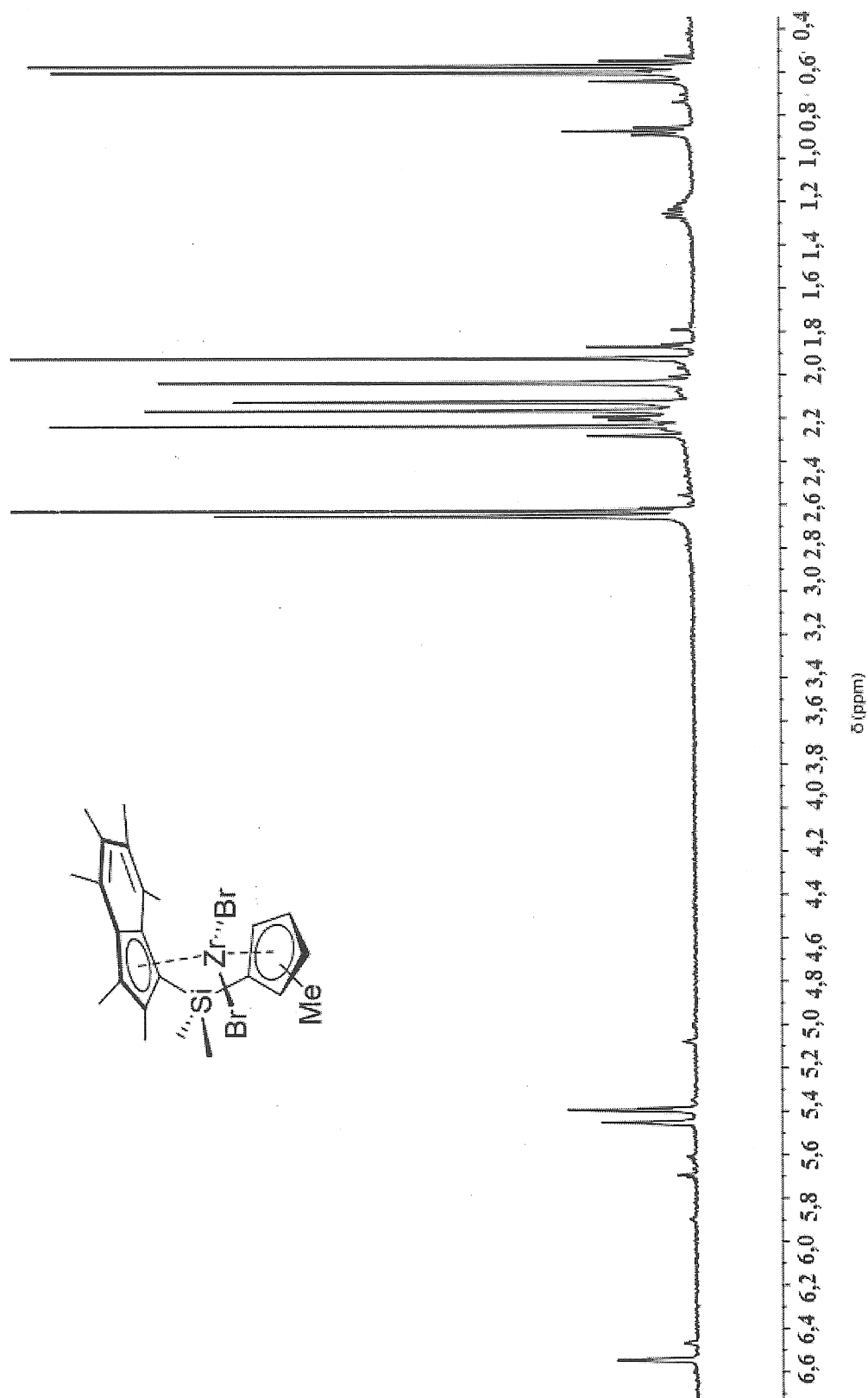
**Fig.14**

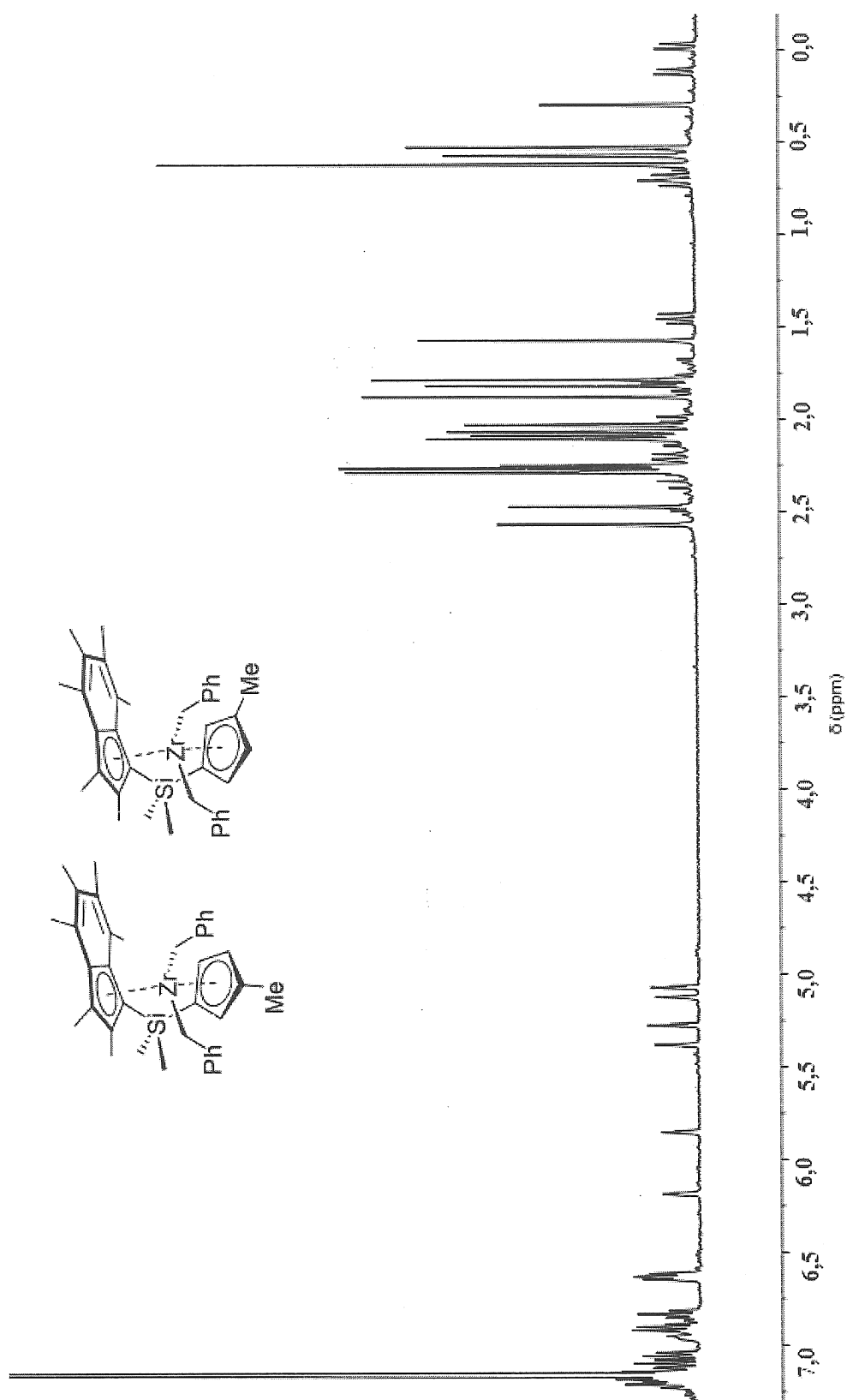
**Fig.15**

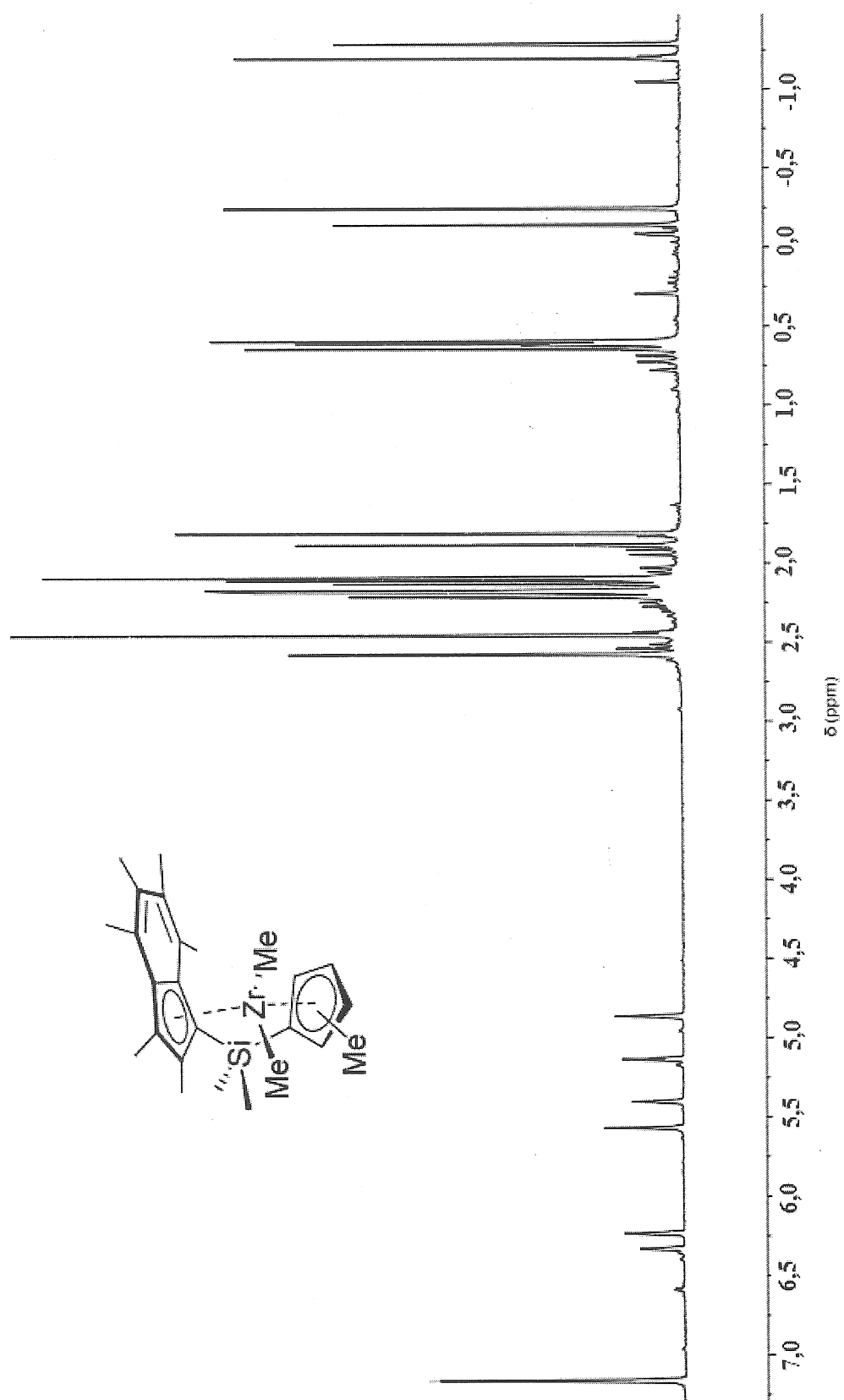
**Fig. 16**

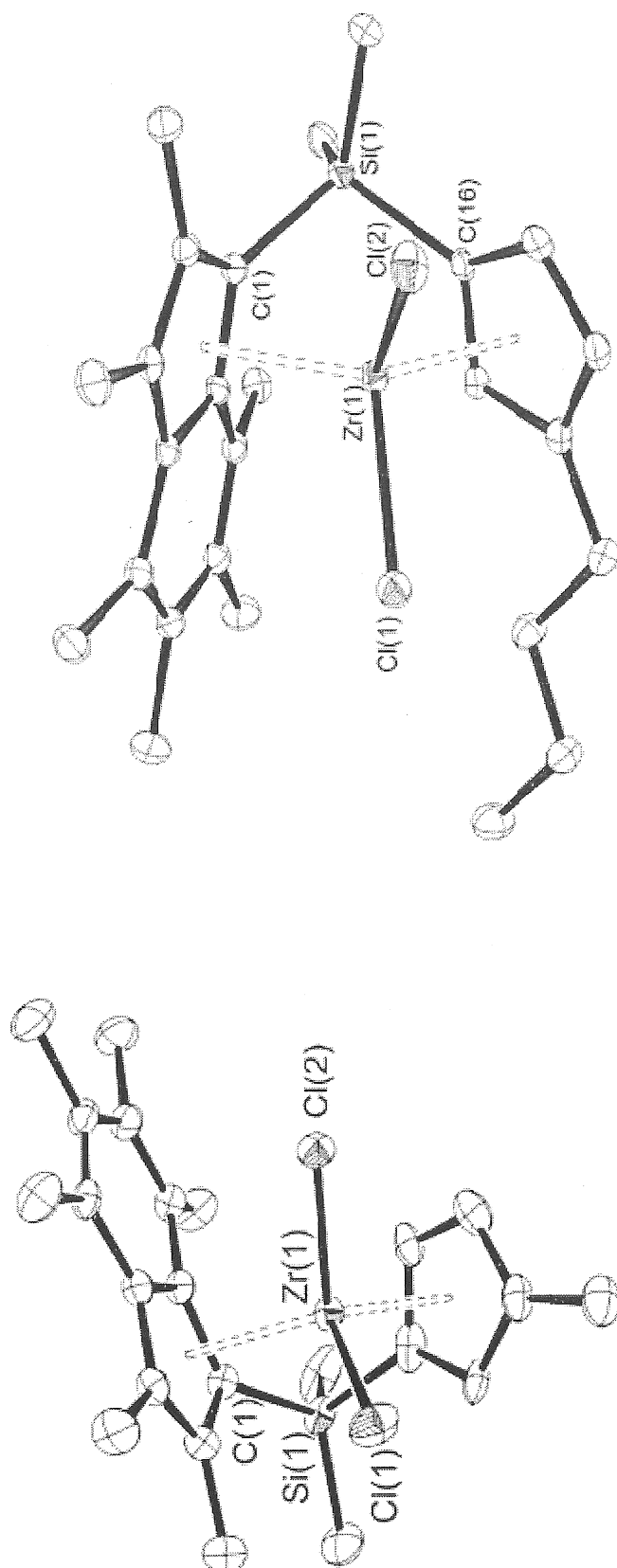
**Fig.17**

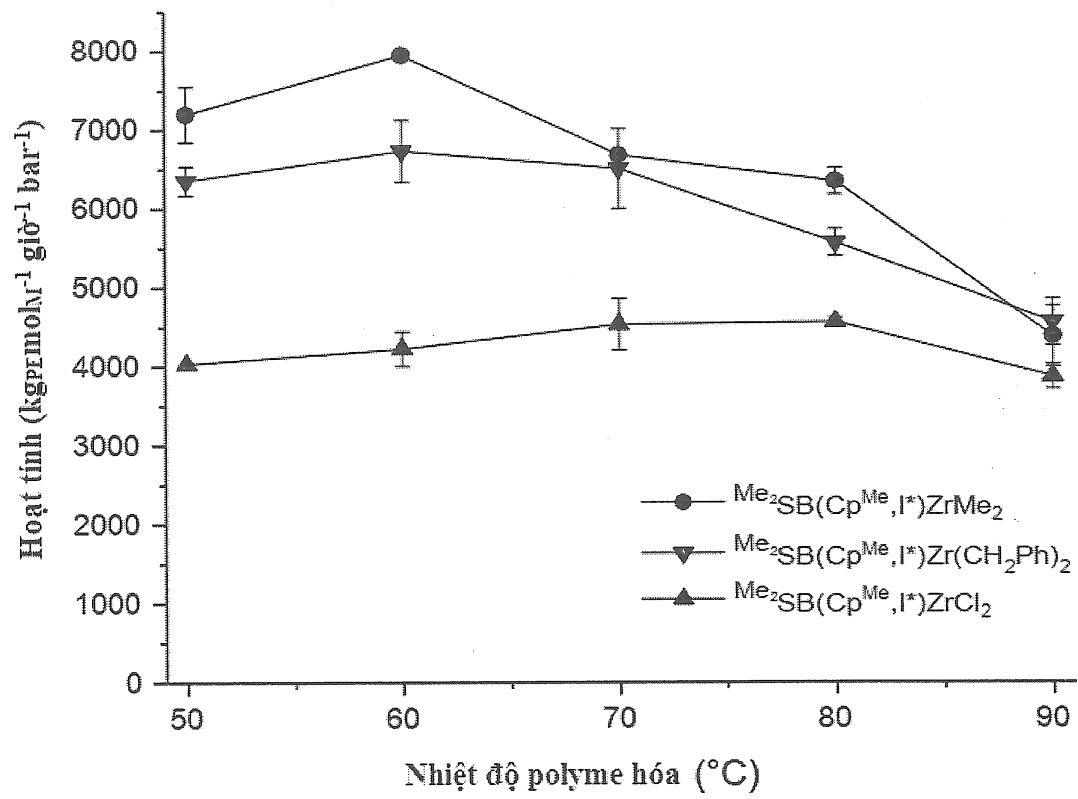
**Fig.18**

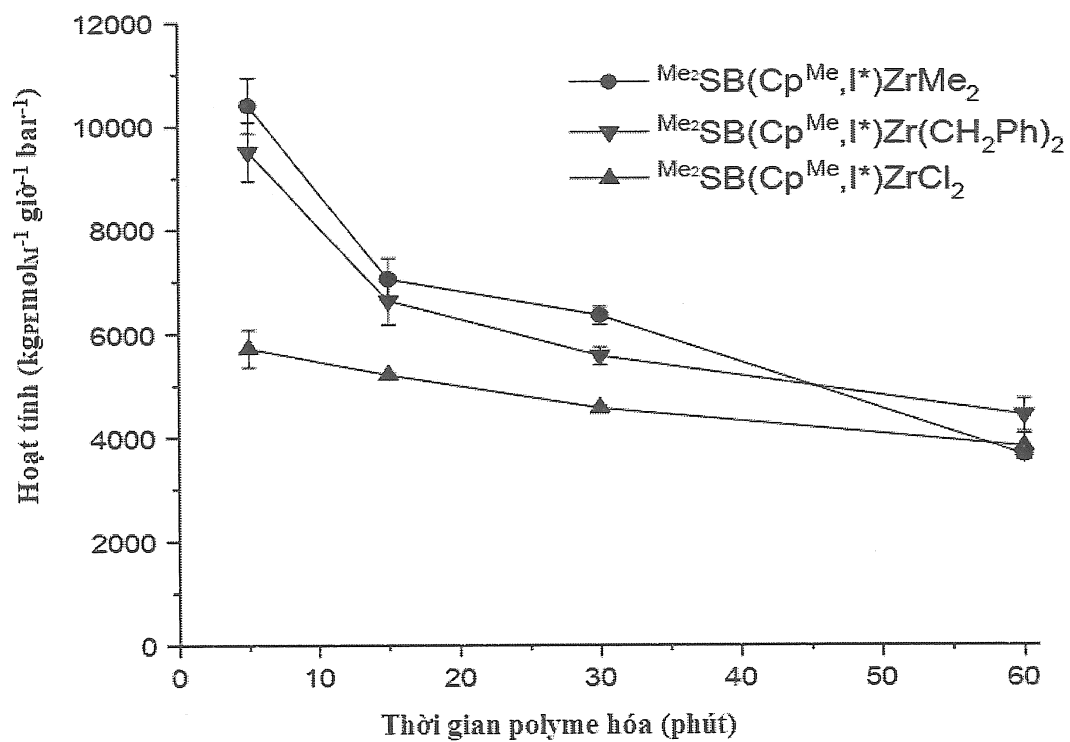
**Fig. 19**

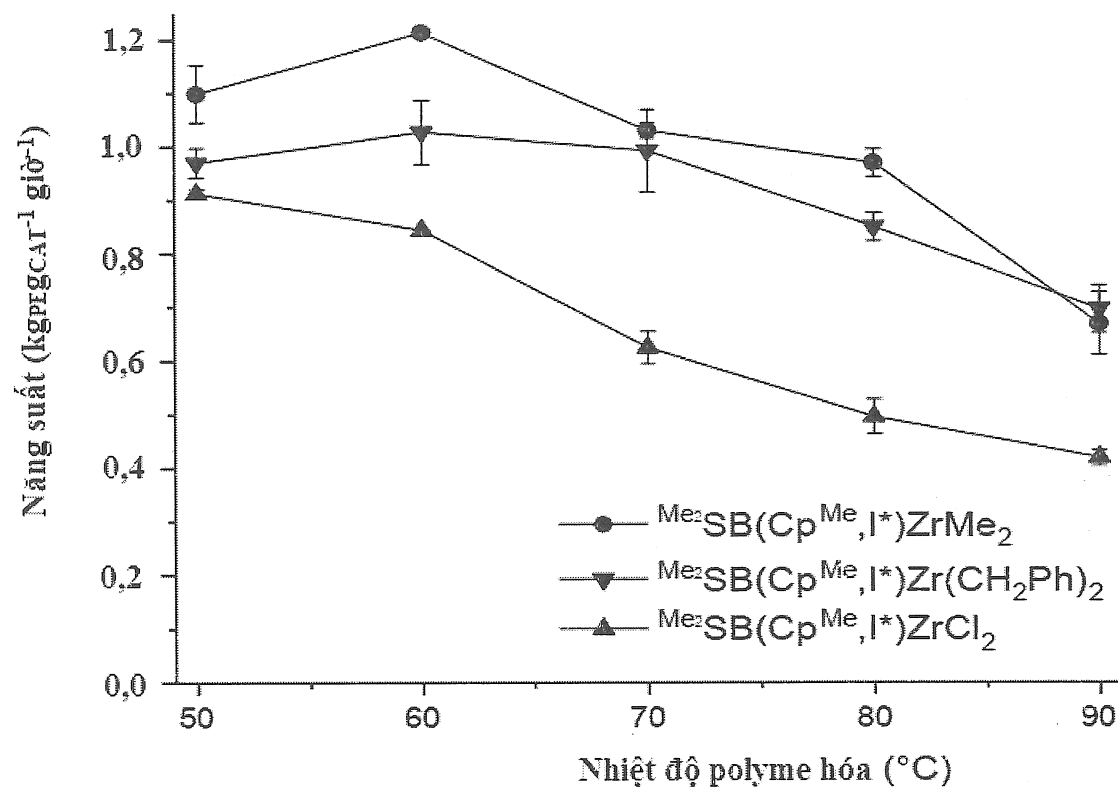
**Fig.20**

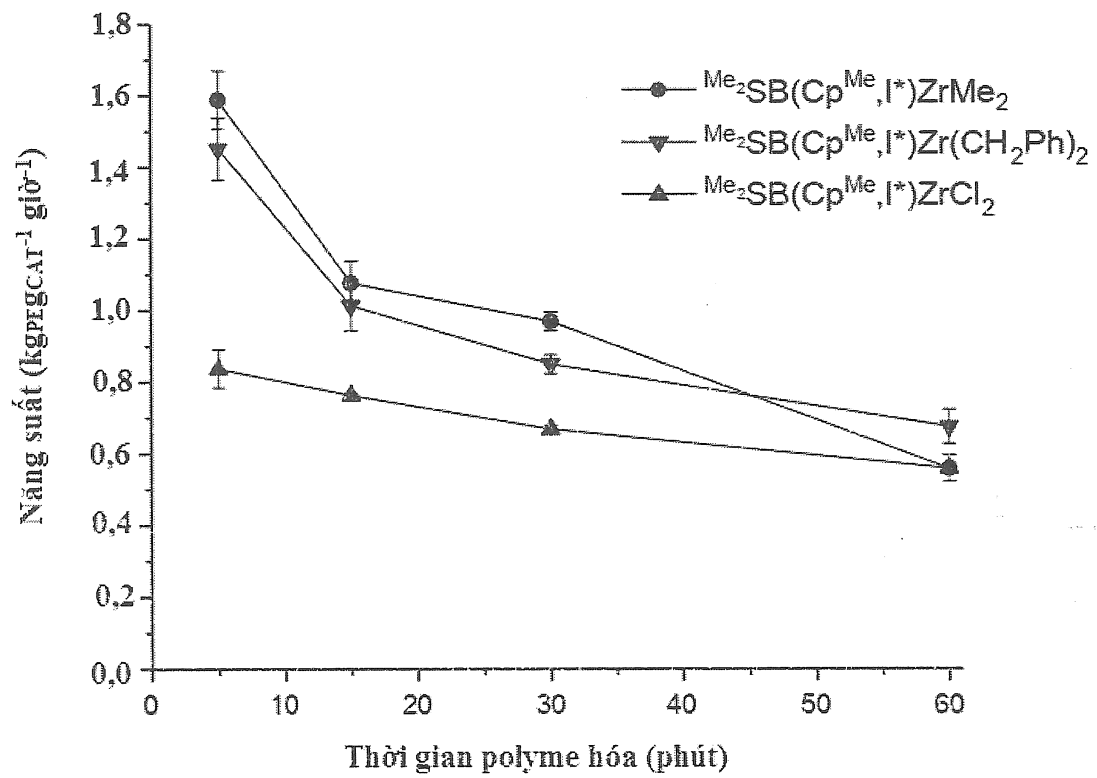
**Fig.21**

**Fig. 22**

**Fig.23**

**Fig.24**

**Fig.25**

**Fig.26**

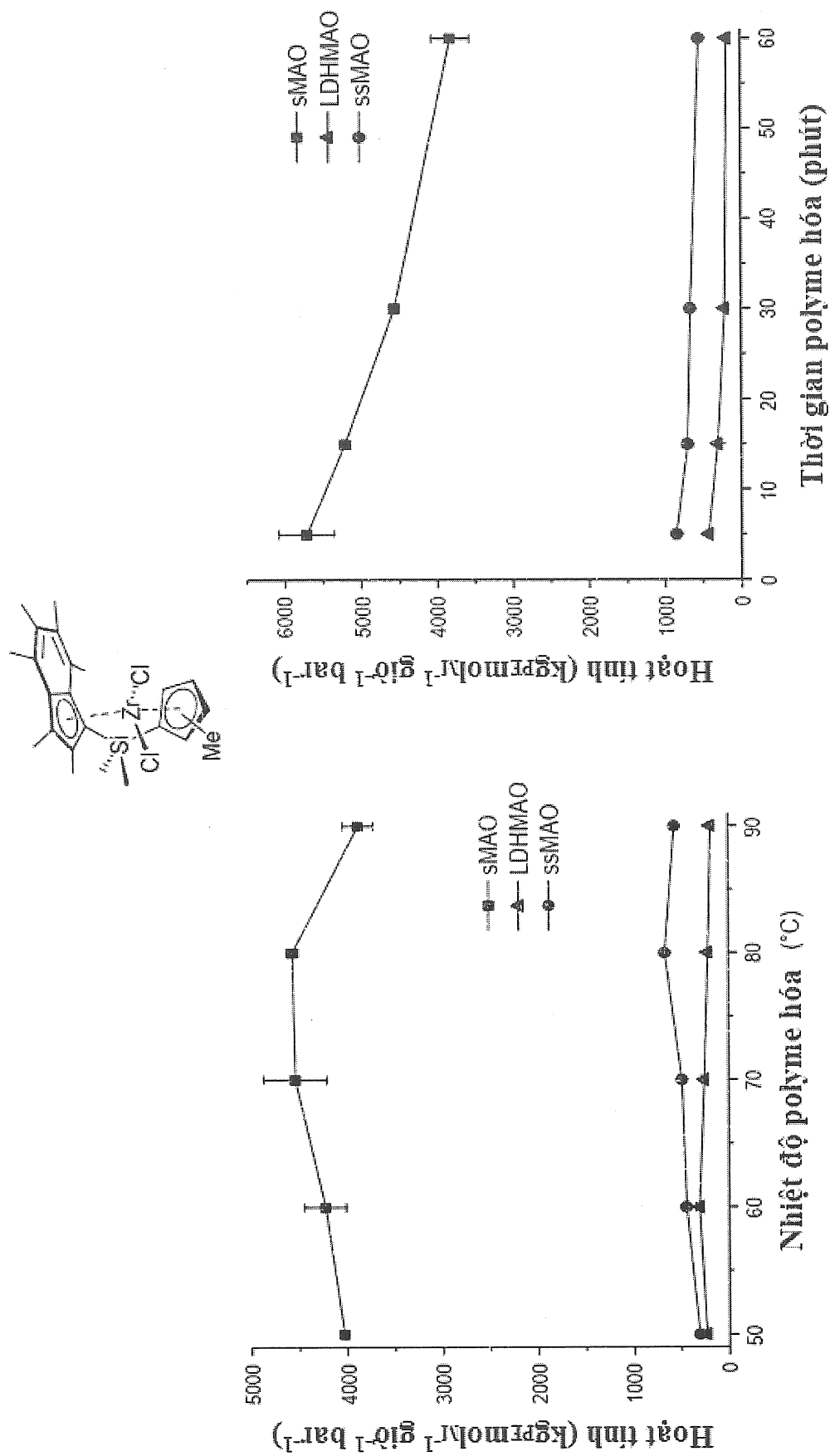


Fig. 27

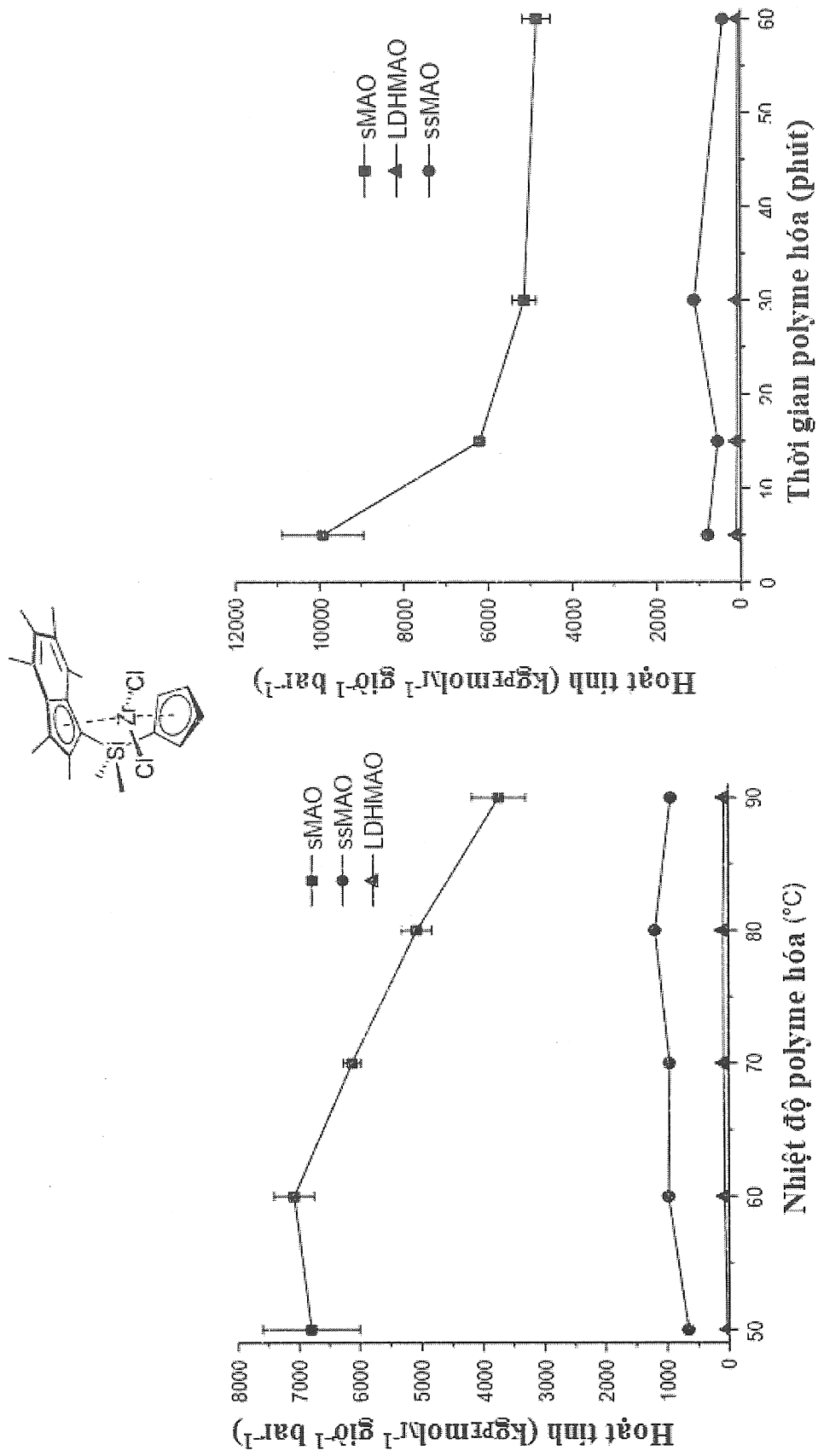
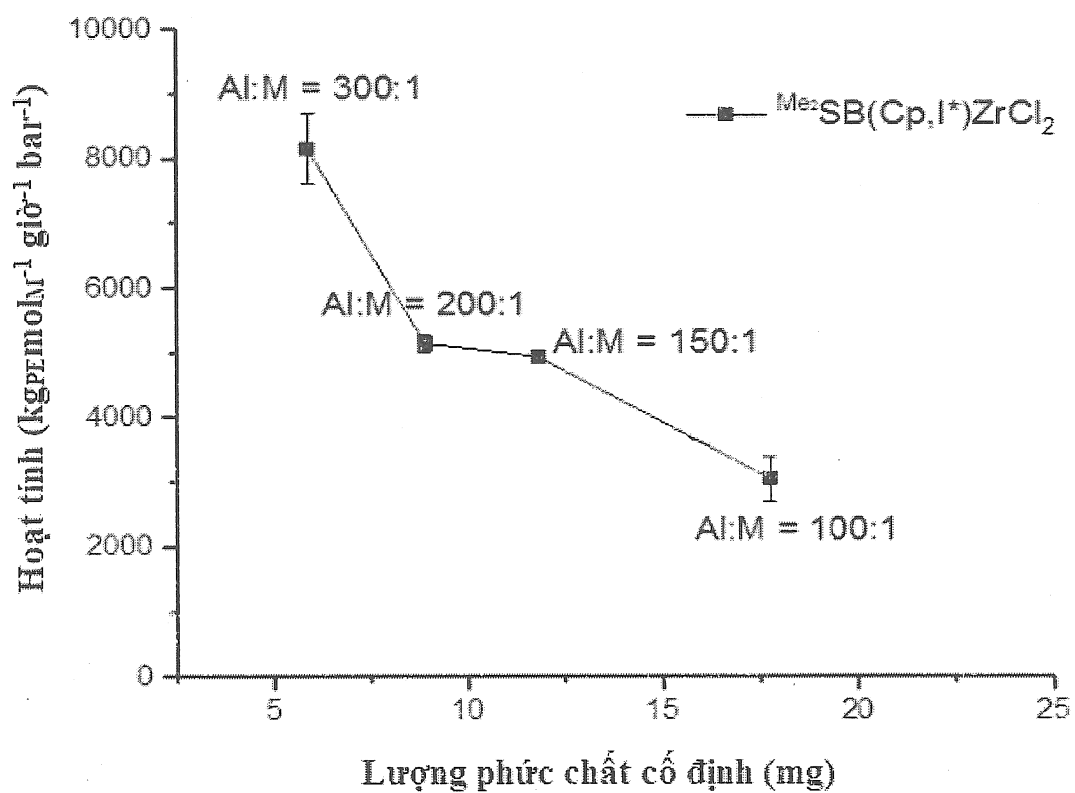
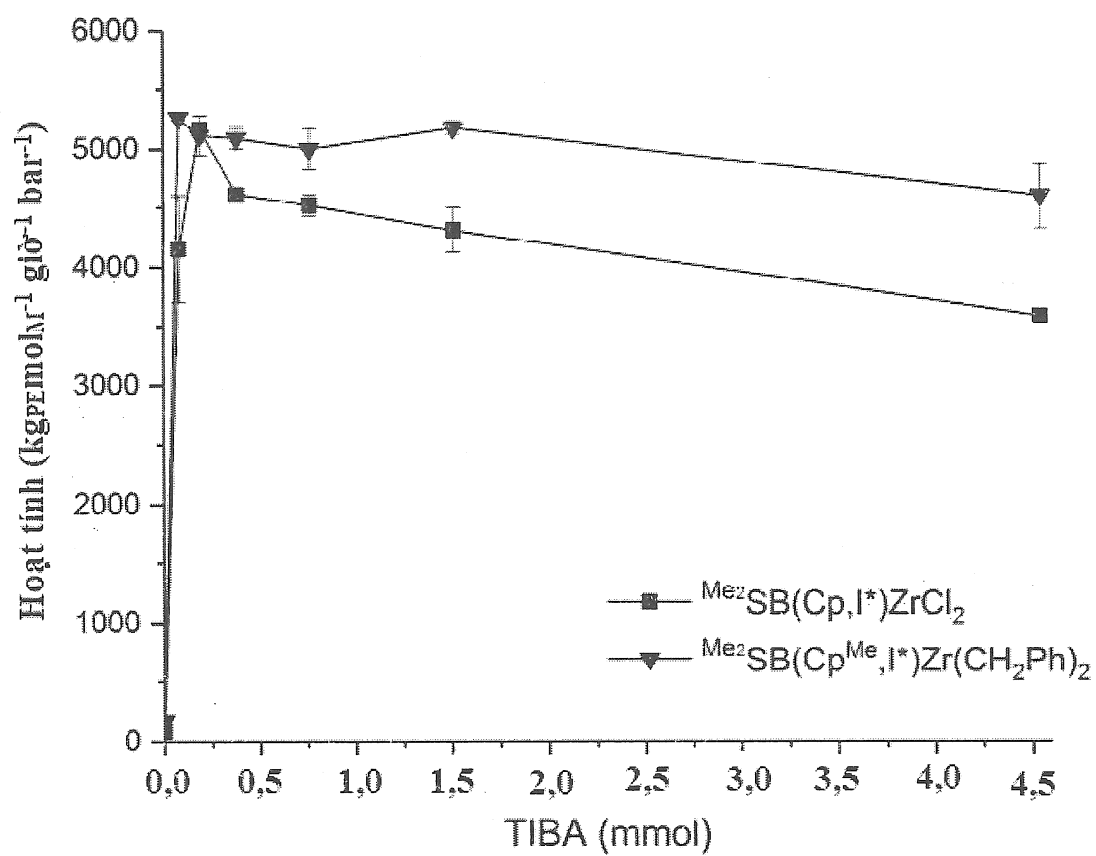
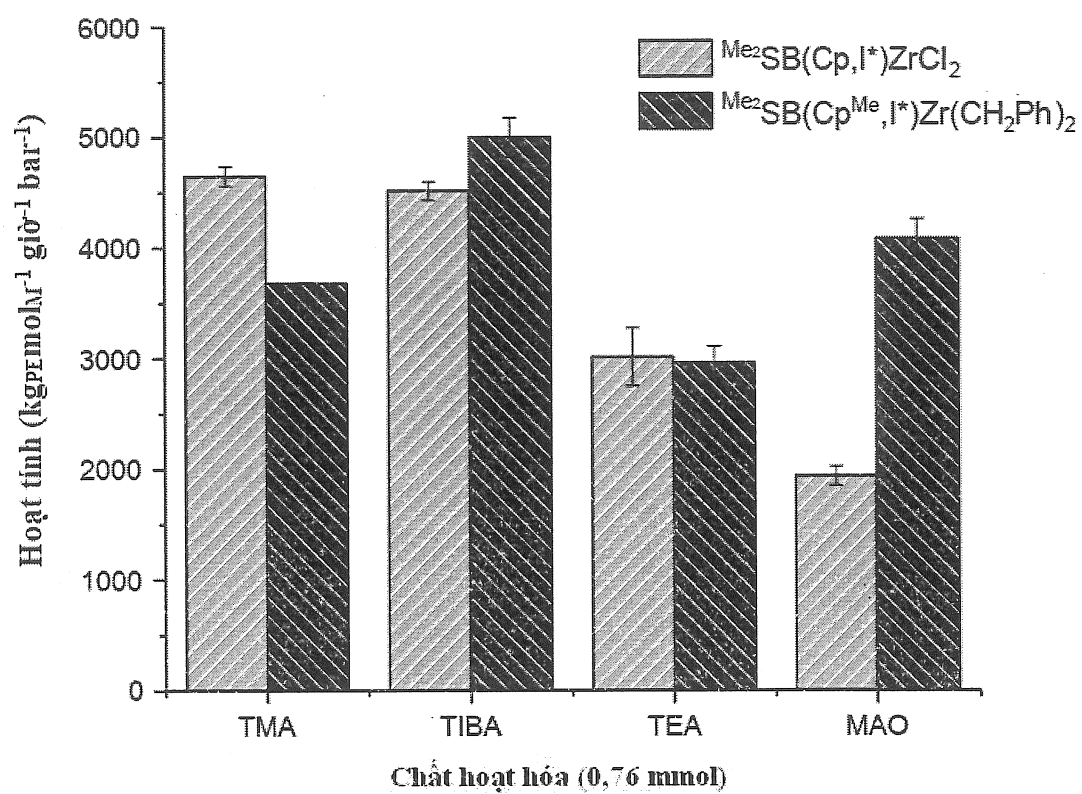


Fig. 28

**Fig.29**

**Fig.30**

**Fig.31**

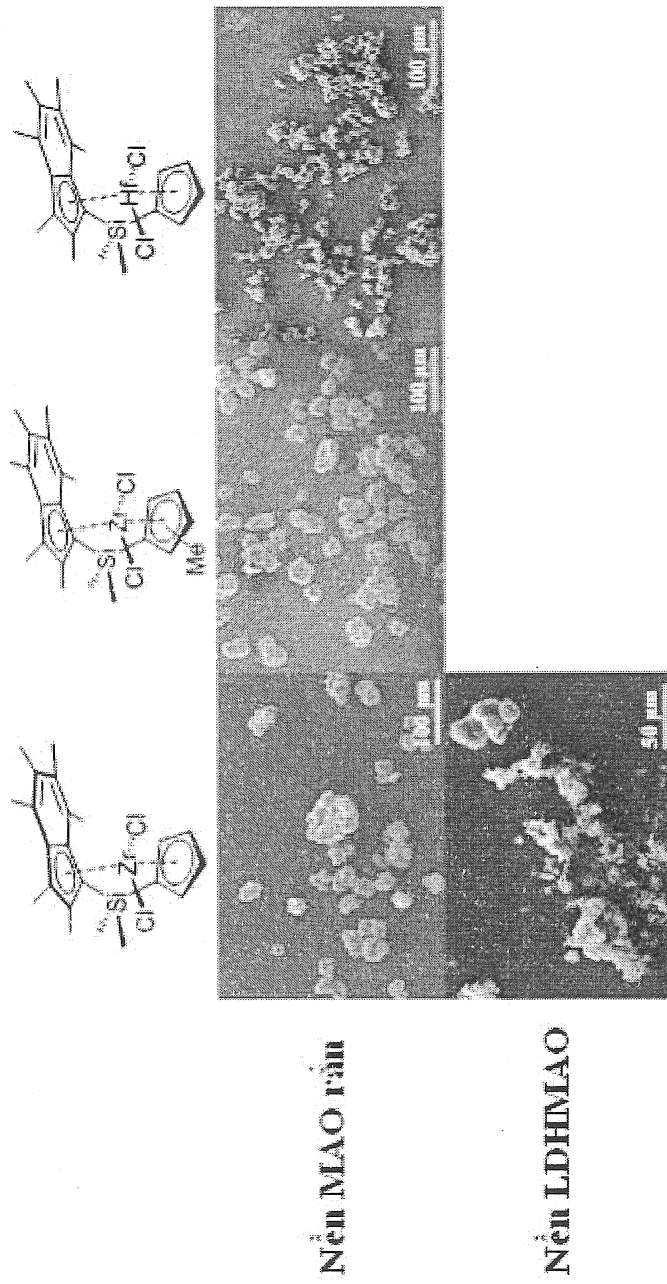
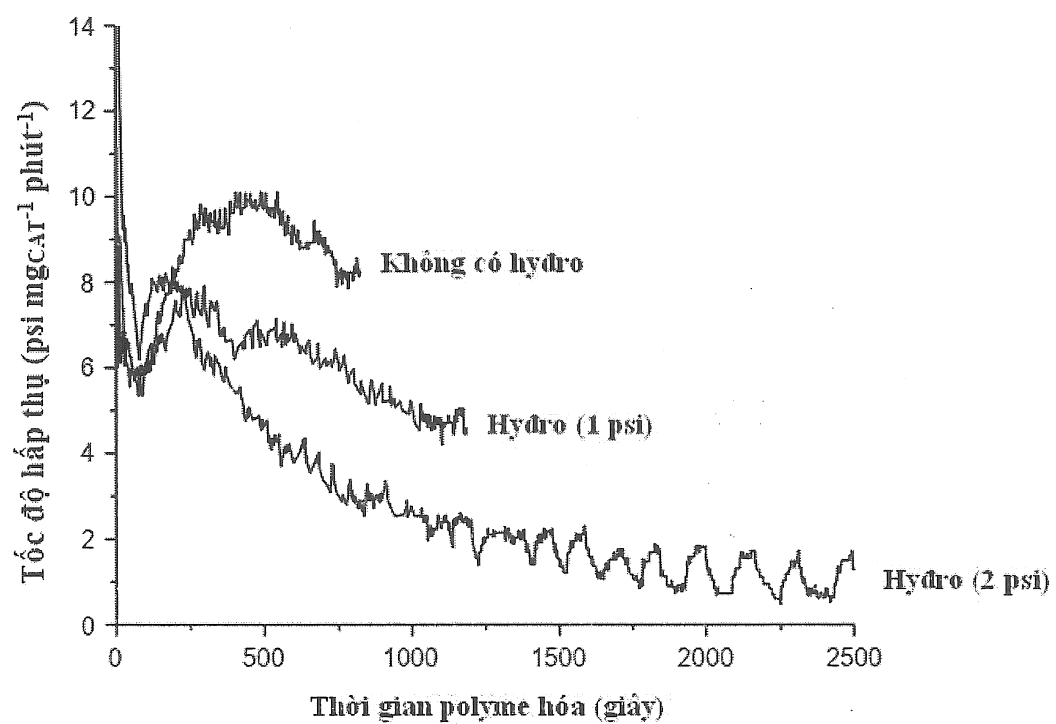
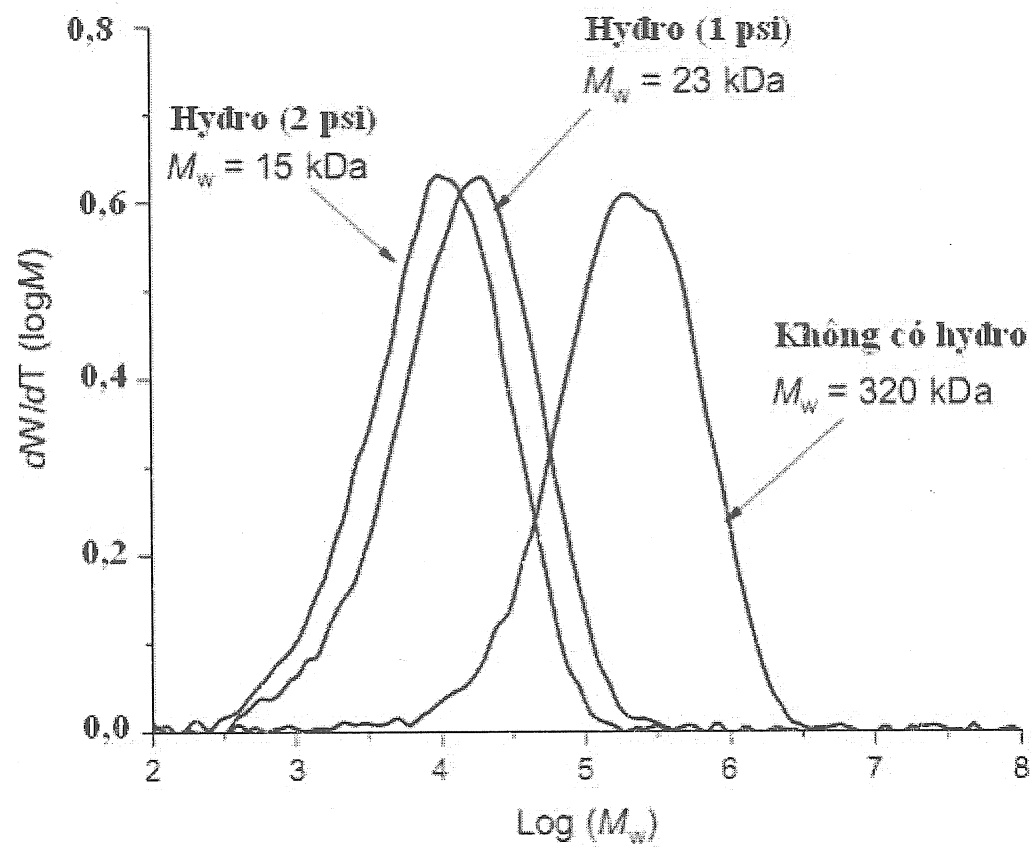
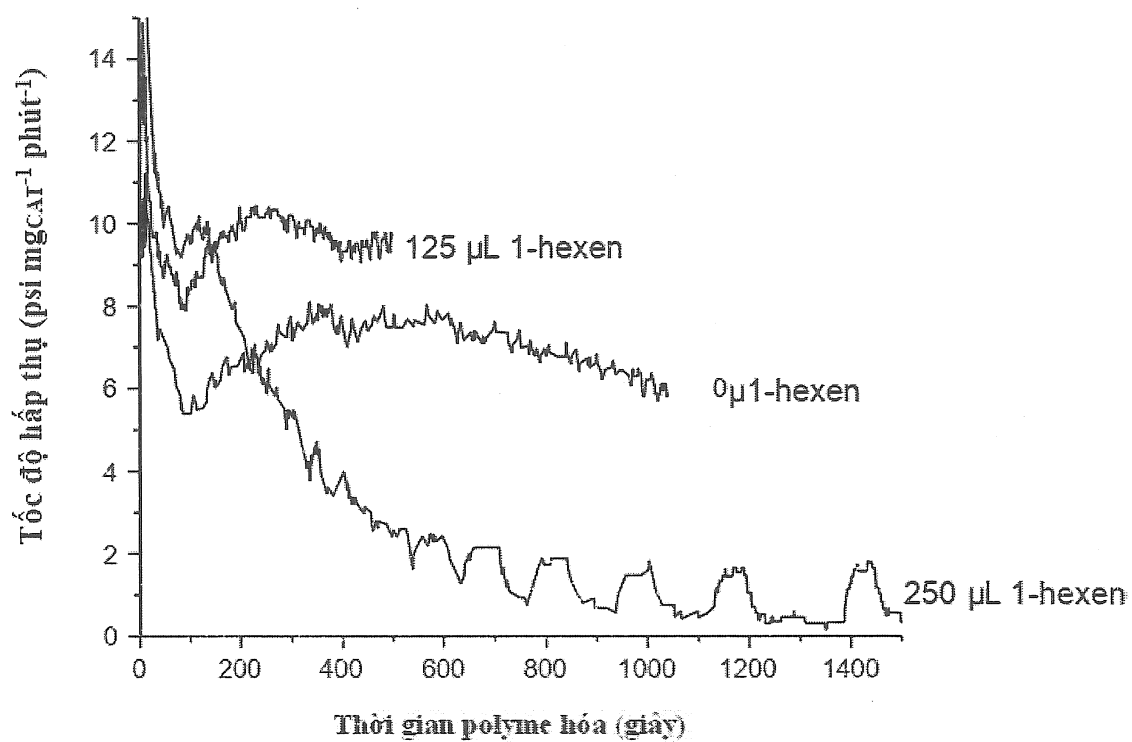
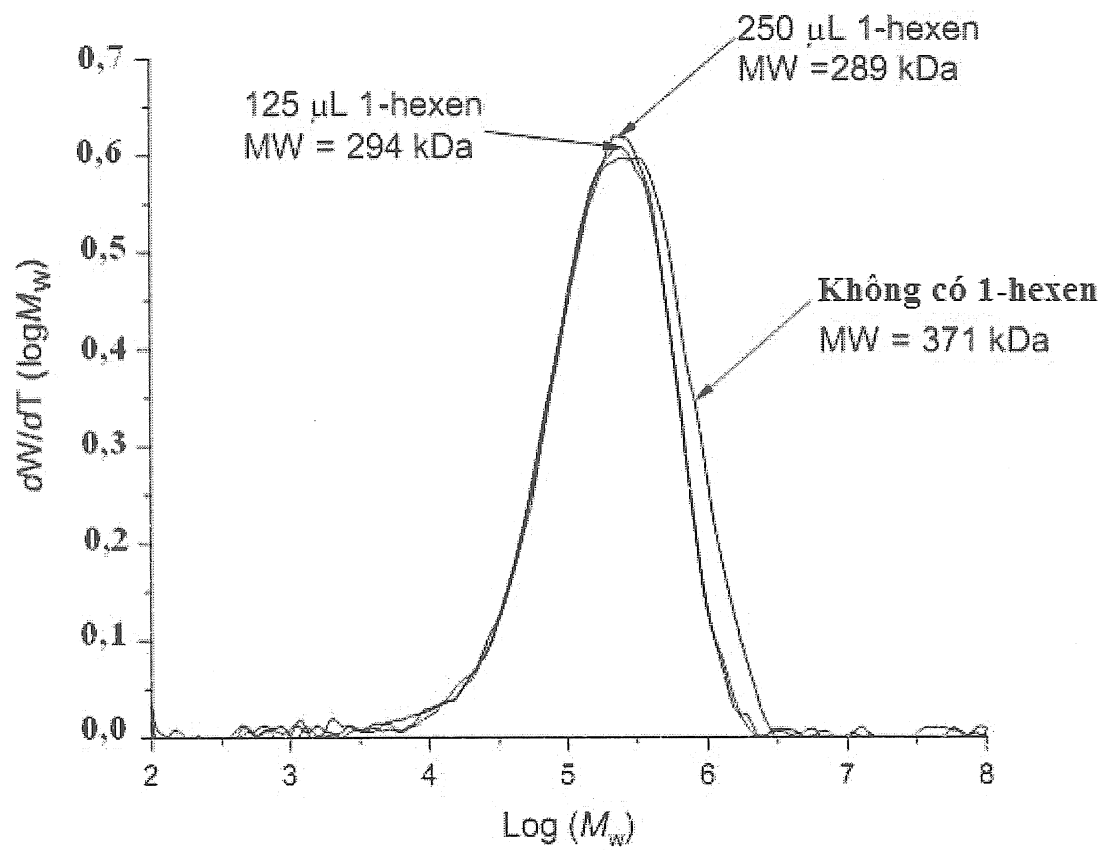


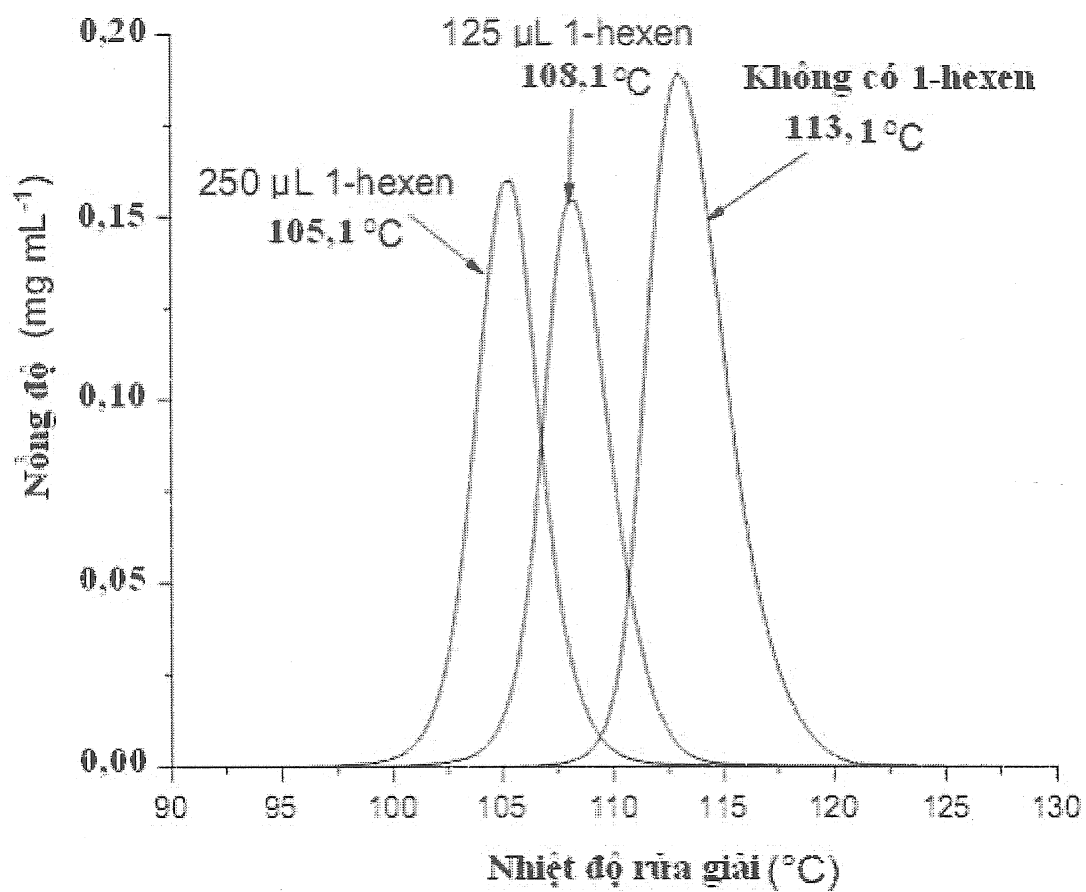
Fig.32

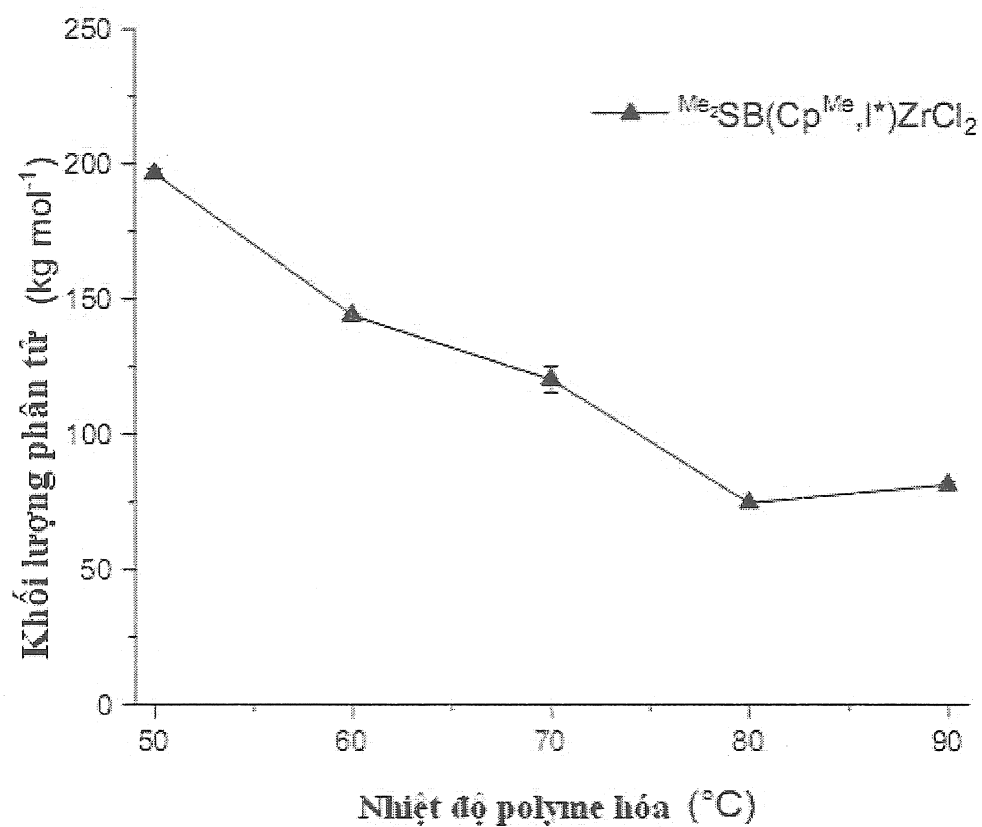
**Fig.33**

**Fig.34**

**Fig.35**

**Fig.36**

**Fig.37**

**Fig.38**