(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 895096 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 895096

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification (IPC[4])
C08F 4/626

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **26.10.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **26.10.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **28.04.1990**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

27.10.1988 US 263572

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Exxon Chemical Patents Inc.,** 1900 East linden Avenue, Linden, NJ 07036, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Chang, Main,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä trietyylialumiinin käyttämiseksi aktiivisen metalloseenikatalysaattorin alumoksaanikantajan valmistamiseksi

Förfarande för användning av trietylaluminium för framställning av en alumoxanbärare för en aktiv metallocenkatalysator

Menetelmä trietyylialumiinin hyväksikäyttämiseksi alumoksaanitukiaineen valmistuksesa aktiivista metalloseenikatalyyttiä varten - Förfarande för utnyttjandet av trietylaluminium för att framställa ett alumoxanstöd för en aktiv metallocenkatalyt

Tämä keksintö koskee menetelmää tuetun metalloseeni-alumoksaanikatalyytin valmistamiseksi käytettäväksi olefiinien kaasufaasi- tai nestefaasipolymeroinnissa. Tämä keksintö koskee erityisesti piidioksidigeelin käytöä, joka sisältää n. 6-20 p-% adsorboitunutta vettä, katalyytin tukimateriaalina. On havaittu, että tällaista piidioksidigeeliä voidaan turvallisesti lisätä trialkyylialumiinien sekaliuokseen katalyyttisysteemin alumoksaanikomponentin muodostamiseksi suoralla reaktiolla piidioksidigeelin adsorboituneen vesisisällön kanssa. Tässä keksinnössä alumoksaanikomponentti muodostetaan saattamalla dehydratoimaton piidioksidigeeli kosketukseen trimetyylialumiinin ja trietyylialumiinin sekaliuoksen kanssa. Metalloseenia voidaan lisätä näin muodostettuun alumoksaanilla päällystettyyn piidioksidigeeliin ja saatu materiaali voidaan kuivata vapaasti valuvaksi puvleriksi tuetun katalyytin saamiseksi, jonka katalyyttinen aktiivisuus on verrattavissa katalyyttiin, joka on valmistettu käyttäen pelkästään metyylialumiinia alumoksaanin muodostavana komponenttina.

Olefiinin polymerointikatalyyttejä, jotka koostuivat metalloseeni- ja alumiinialkyylikomponenteista, ehdotettiin ensimmäisen kerran n. vuonna 1956. Australialaisessa patentissa 220436 ehdotettiin käytettäväksi polymerointikatalyyttinä bis-(syklopentadienyyli)titaani-, -sirkonium- tai -vanadiinisuolaa, jonka on annettu reagoida useiden eri halogenoitujen tai halogenoimattomien alumiinialkyyliyhdisteiden kanssa. Vaikka tällaiset katalyyttiset kompleksit, erityisesti ne jotka on valmistettu reaktiolla trialkyylialumiinin kanssa, kykenevät katalysoimaan eteenin polymerointia, niillä oli riittämätön katalyttisen aktiisuuden taso käytettääväksi kaupallisesti polyeteenin tai eteenin kopolymeerien valmistukseen.

Myöhemmin havaittiin, että tietyt metalloseenit, kuten bis-(syklopentadienyyli)titaani- tai sikroniumdialkyylit yhdessä alumiinialkyyli/vesikerakatalyytin kanssa muodostivat katalyyttisysteemenä eteenin polymeroimiseksi. Tällaisia katalyyttejä on selostettu sakasalaisessa patenttihakemuksessa 2 608 863, jossa paljastetaan eteenin polymerointikatalyytti, joka koostuu bis-(syklopentadienyyli)titaanidialkyylistä, trialkyylialumiinistä ja vedestä. Saksalaisessa patenttihakemuksessa 2 608 933 paljastetaan eteenin polymerointikatalyytti, joka koostuu syklopentadienyylisirkoniumsuolasta, trialkyylialumiinikerakatalyytistä ja vedestä. Eurooppalaisessa patenttihakemuksessa n:o 0035242 paljastetaan menetelmä eteeni- ja ataktisten propeenipolymeerien valmistamiseksi syklopentadienyylisiirtymämetallisuolan ja alumoksaanin läsnäollessa. Tällaisilla katalyyteillä on riittävä aktiivisuus ollakseen kaupallisesti hyödyllisiä ja ne tekevät mahdolliseksi polyolefiinien moolimassan kontrolloinnin muilla keinoin kuin vetylisäyksellä - kuten kontrolloimalla reaktiolämpötilaa tai kontrolloimalla kerakatalyyttialumoksaanin määrää sellaisenaan tai veden ja alumiinialkyylin reaktiolla tuotettuna.

Tällaisten katalyyttisysteemien etujen toteuttamiseksi on käytettävä tai tuotettava vaadittua alumoksaanikerakatalyytikomponenttia. Alumoksaanin valmistetaan alumiinialkyylin reaktiolla veden kanssa. Alumiinialkyylin reaktio veden kanssa on hyvin nopea ja erittäin eksoterminen. Johtuen reaktion äärettömästä rajuudesta alumoksaanikerakatalyytti kompoentti on tätä ennen valmistettu erikseen toisella kahdesta yleisestä menetelmästä. Alumoksaaneja voidaan valmistaa lisäämällä erittäin hienojakoista vettä, kuten kosteaa liuotinta alumiinialkyylin liuokseen benseenissä tai muissa aromaattisissa hiilivedyissä. Alumoksaanin valmistus tällaisella menettelyllä vaatii räjähdysvarman laitteiston käyttöä ja reaktio-olosuhteiden hyvin tarkkaa kontrollointia potentiaalisten tulipalo- ja räjähdysvaarojen pienentämiseksi. Tästä syystä on ollut etusijalla valmistaa alumoksaania antamalla alumiinialkyylin reagoida hydratoidun suolan, kuten hydratoidun kuparisulfaatin kanssa. Tällaises-

sa menettelyssä muodostetaan hienojakoisen kuparisulfaatti-pentahydraatin ja tolueenin liete ja suojataan se inertillä kaasulla. Alumiinialkyyliä lisätään sitten lietteeseen hämmentäen ja reaktioseosta pidetään huoneenlämpötilassa 24-48 tuntia, jona aikana tapahtuu hidas hydrolyysi, jonka avulla muodostuu alumoksaania. Vaikka alumoksaanin valmistus hydratoidun suolan menetelmällä vähentää merkittävästi räjähdys- ja tulipalovaaraa, joka on luontaista märän liuotimen valmistusmenetelmälle, alumoksaanin valmistus reaktiolla hydratoidun suolan kanssa, joka on suoritettava erillisenä prosessina siitä, jolla tuotetaan itse metalloseeni-alumoksaanikatalyyttiä, on hidas ja tuottaa vaarallisia jätteitä, jotak synnyttävät hävitysongelmia. Edelleen ennenkuin alumoksaania voidaan käyttää aktiivisen katalyyttikompleksin valmistukseen, hydratoitu suolareagenssi on erotettava alumoksaanista, jotta estetään sitä kulkeutumasta katalyytikompleksiin ja saastuttamasta näin mitään sillä valmistettua polymeeria.

U.S. patentissa 4 431 788 paljastetaan menetelmä tärkkelystäyttteisen polyolefiinikoostumuksen valmsitamiseksi, jossa trialkyylialumiinin annetaan ensin reagoida tärkkelyshiukkasten kanssa. Tärkkelyshiukaksia käsitellään sitten (syklopentadienyyli)-kromi-,-titaani-, -vanadiini- tai -sirkonium-alkyylillä metalloseeni-alumoksaanikatalyyttikompleksin muodostamiseksi tärkkelyshiukkasten pinnalle. Olefiinia polymeroidaan sitten tärkkelyshiukkasten ympärille liuos- tai suspensiopolymerointimenettelyillä polyolefiinilla päällystettyjen tärkkelyshiukkasten vapaasti valuvan koostumuksen muodostamiseksi. Saksalaisessa patentissa 3 240 382 paljastetaan niinikään menetelmä täytetyn polyolefiinikoostumusken valmsitamiseksi, jossa käytetään hyväksi epäorgaanisen täytemateriaalin vesisisältöä sen saattamiseksi reagoimaan suoraan trialkyylialumiinin kanssa ja aktiivisen metalloseeni-alumoksaanikatalyyttikompleksin valmistamiseksi sen pinnalle. Polyemeri valmistetaan liuos- tai kaasufaasimenettelyillä täyteaineen pinnalla täyteainehiukkasten päällsytämiseksi tasaisesti ja täytetyn polymeerikoostumuksen aikaansaamiseksi.

Saksalaisessa patentissa 3 240 382 huomautetaan, että metalloseeni-alumoksaanikatalyytin aktiivisuus huononee tai häviää suuresti, kun se valmistetaan pintapäällysteenä epäorgaaniselle materiaalille. Vaikka saksalaisessa patentissa 3 240 382 ehdotetaan, että epäorgaansita materiaalia, joka sisältää absorboitunutta tai adsorboitunutta vettä, voidaan käyttää täytemateriaalina, josta alumoksaanikerakatalyyttikomponentti voidaan valmistaa suoralla reaktiolla trialkyylialumiiin kanssa, ainoita vettä sisältäviä epäorgaanisia täytemateriaaleja, joiden on tunnustettu kykenevän tuottamaan alumoksaania vaikuttamatta haitallisesti metalloseeni-alumoksaanikatalyyttikompleksin aktiivisuuteen, ovat tietyt epäorgaaniset materiaalit, jotka sisältävät kidevettä tai sidottua vettä, kuten kipsi tai kiille. Saksalaisessa patentissa 3 240 382 ei kuvata katalyytillä päällystetyn epäorgaanisen täyteaineen valmsitusta, jossa epäorgaaninen materiaali on sellainen, jossa on absorboitunutta tai adsorboitunutta vettä. Saksalaisessa patentissa 3 240 382 ei myöskään kuvata epäorgaanista täytemateriaalia, jossa on absorboitunutta tai adsorboitunutta vettä ja jonka pinta-ala- tai huokostilavuusominaisuudet sopivat käytettäväksi katalyytin tukiaineena kaasufaasipolymerointimenettelyssä.

Ratkaisemattomassa U.S. patenttihakemuksessa n:o 134 413 paljastetaan menetelmä, jolla vaadittu alumoksaanikerakatalyyttikomponentti tuettua kaasufaasipolymeroinnin metalloseenikatalyyttiä varten voidaan turvallisesti ja taloudellisesti valmistaa lisäämällä "dehydratoimatonta" piidioksidigeeliä trialkyylialumiiniliuokseen. Tässä ratkaisemattomassa patenttihakemuksessa kuvataan erittäin aktiivisen piidioksidigeeliä olevan tuetun kaasufaasimetalloseeni-alumoksaanikatalyytin valmistusta, jossa käytetään trimetyylialumiinia alumoksaanin muodostamiseen. Vaikka trietyylialumiini ja veden välisen reaktiotuotteen tiedetään muodostavan tehottoman kerakatalyytin , erittäin aktiivinen katalyyttisysteemi muodostetaan kyseisessä ratkaisemattomassa patenttihakemuksessa sarja n:o 134 413 paljastetun menetelmän mukaisesti antamalla trietyylialumiinin reagoida

hydratoimattoman piidioksidigeelin kanssa, mitä seuraa reaktio metalloseemin kanssa.

Vaikka trietyylialumiinin (TEAL) paljon alhaisempi hinta verrattuna trimetyylialumiiniin (TMA) näyttäisi tekevän TEAL:n edulliseksi käytää, näin ei kuitenkaan ole asia, kun tarkastellaan sitä katalyyttiaktiisuuksien eron valossa TMA:lla tuotetun katalyyttisysteemin ja TEAL:lla tuotetun katalyyttisysteemin välillä. Pelkällä TMA:lla valmistetun tuetun katalyytin aktiivisuus on aina vähintään n. 20 % suurempi kuin vastaavan pelkällä TEAL:lla valmistetulla katalyyttisysteemillä. Tyypillisemmin TMA:lla tuotetun katalyytin aktiivisuus voi olla n. 100% suurempi kuin TEAL:-lla valmistetulla katalyytillä. Tästä johtuen kaupallisen tuotannon kannalta katalyyttiaktiivisuuksien ero sanelee yhä käytettäväksi TMA:a alumoksaanikerakatalyytikomponentin tuotantoon riippumatta kustannussäästöistä, joita voitaisiin toteuttaa käyttämällä TEAL:a vaihtoehtona.

Olisi toivottavaa keksiä taloudellinen menettely, jolla aktiivista tuettua metalloseeni-alumoksaanikatalyyttiä voitaisiin turvallisesti valmistaa käytettäväksi kaasufaasi- tai korkeapainepolymerointikatalyyttinä. Ollakseen taloudellinen menettelyn tulisi päästä vaatimuksesta tuottaa alumoksaanikomponentti erillisenä komponenttina erillään menettelystä, jolla itse tuettu katalyytti valmistetaan. Edelleen olisi toivottavaa keksinä menettely, jossa käytetään hyväksi TEAL:a sen alumoksaanikerakatalyytin oleellisen osan valmistamiseksi, jota vaaditaan aikaansaamaan tuettu metalloseeni-alumoksaanikatalyytti, jonka aktiivisuus on verrattavissa siihen, jossa vaadittu alumoksaanikerakatalyyttikomponentti muodostetaan pelkästään TMA:sta.

Tämän keksinnön menetelmässä käytetään katalyytin tukimateriaalina piidioksidihiukkasia, joiden pinta-ala on välillä n. 10-700 m^2/g, edullisesti n. 100-500 m^2/g ja toivotusti n. 200-400 m^2/g, huokostilavuus n. 3-0,5 cm^3/g ja edullisesti 2-1 cm^3/g ja adsorboitunut vesipitoisuus n. 6-20 p-% ja edullisesti n. 9-15 p-%. Tällaisista piidioksidihiukkasista

käytetään jäljempänä nimitystä "dehydratoimaton piidioksidigeeli". Termiä "dehydratoimaton piidioksidigeeli" käytetään tässä käsittämään geelit, joiden vesipitoisuus on vakiinnutettu jollakin kuivaus- tai hydroksonivaiheella, mutta joiden vesipitoisuus on samantapainen kuin dehydratoimattomalla piidioksidigeelillä. Piidioksidigeelille tuettu metalloseeni-alumoksaanikatalyytti valmistetaan lisäämällä dehydratoimatonta piidioksidigeeliä hämmennettyyn trialkyylialumiinin liuokseen riittävä määrä trialkyylialumiinin ja veden välisen moolisuhteen n. 3:1-1:2 ja edullisesti 1,2:1-n. 0,8:1 aikaansaamiseksi; lisäämällä tämän jälkeen tähän hämmennettyyn liuoskeen metalloseenia riittävä määrä alumiinin ja siirtymämetallin välisen suhteen n. 1000:1-1:1, edullisesti n. 300:1-10:1 ja kaikkein edullisimmin n. 150:1-30:1 saamiseksi, poistamalla liuotin ja kuivaamalla kiintoaineet vapaasti valuvaksi pulveriksi. Kuivaus voidaan saavuttaa kohtuullisella lämmityksellä tai alipaineella.

Kuivattu vapaasti valuva pulveri sisältää metalloseeni-alumoksaanikatalyyttikompleksia adsorboituna piidioksidigeeliä olevien tukihiukkasten pinnalle. Tuetun katalyyttikompleksin aktiivisuus on riittävä käytettäväksi katalyyttinä olefiinien polymerointiin tavanomaisilla kaasufaasi- tai nestefaasipolymerointimenettelyillä.

Tämän keksinnön menetelmä kohdistuu lisäksi TEAL:n käyttöön sen alumoksaanikeraktalyyttikomponentin oleellisen osan valmistamiseksi, jota vaaditaan tuottamaan tuettu metalloseeni-alumoksaanikatalyytti, jonka katalyyttisen aktiivisuuden aste on verrattavissa vastaavan koostumuksen omaavaan katalyyttiin, jossa alumoksaanikerakatalyyttikomponentti on valmistettu käyttäen pelkästään TMA:a. Näin ollen tässä menetelmän toteutusmuodossa dehydratoimatonta piidioksidigeelitukimateriaalia lisätään TMA:n ja TEAL:n hämmennettyyn liuokseen, moolisuhteen TMA:TEAL yhteisessä liuoksessa ollessa n. 0,3-3,0 ja TMA:n ja TEAL:n moolisumman ollessa valittu aikaansaamaan Al:n ja siirtymämetallin väliseksi moolisuhteeksi lopullisessa katalyttikoostumuksesa n. 150:1-30:1; minkä jälkeen metalloseeni lisätään hämmennettyyn

liuokseen, jonka jälkeen liuotin poistetaan ja kiintoaineet kuivataan vapaasti valuvaksi pulveriksi. Näin saatavan tuetun metalloseeni-alumoksaanikatalyytin katalyyttiaktiivisuus on vähintään verrattavissa tuettuun katalyyttiin, jolla on vastaava metalloseenikoostumus ja Al:n ja siirtymämetallin välinen suhde, ja jonka alumoksaanikomponentti on valmistettu yksinomaan TMA:sta.

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään tuetun katalyyttisysteemin valmistamiseksi käytettäväksi olefiinien kaasufaasi- tai nestefaasipolymeroinnissa. Tuettu katalyytti on erityisen hyödyllinen eteenin kaasufaasipolymeroinnissa korkean moolimassan polyeteeneiksi, kuten lineaariseksi matalatiheyksiseksi polyeteeniksi (LLDPE) ja korkeatiheyksiseksi polyeteeniksi (HDPE). Polymeerit on tarkoitettu esineiden valmistamiseen suulakepuristamalla, ruiskuvalamalla, lämpömuovauksella, rotaatiovalulla yms. Erityisesti ko. katalyyttikompleksia käyttäen ja tämän keksinnön menetelmällä valmistetut polymeerit ovat eteenin homopolymeereja ja eteenin kopolymeereja korkeampien alfa-olefiinien kanssa, joissa on 3 - n. 10 hiiliatomia ja edullisesti 4-8 hiiliatomia. Tyypillisiä korkeampia alfa-olefiineja ovat buteeni-1, hekseeni-1 ja okteeni-1.

Tämän keksinnön menetelmässä eteeniä joko yksin tai yhdessä alfa-olefiinien kanssa, joissa on kolme tai useampia hiiliatomeja, polymeroidaan piidioksidigeelille tuetun katalyyttisysteemin läsnäollessa, joka sisältää vähintään yhtä metalloseenia ja alumoksaania.

Tämän keksinnön mukaisesti voidaan myös valmistaa olefiinipolymeereja, erityisesti eteenin ja 3-18 hiiliatomia sisältävien korkeampien alfa-olefiinien kopolymeereja.

Tämän keksinnön menetelmällä valmistettu aktiivinen katalyyttikompleksi sisältää metalloseenia ja alumoksaania, jotka on muodostettu piidioksidigeeliä olevan tukimateriaalin pinnalle. Alumoksaanit ovat oligomeerisia alumiiniyhdisteitä, joita edustaa yleinen kaava $(R\text{-}Al\text{-}O)_y$, jonka arvel-

laan olevan syklinen yhdsite, ja $R(R\text{-}Al\text{-}O)_yAlR_2$, joka on lineaarinen yhdiste. Yleisessä kaavassa "R" on C_1-C_{10}-alkyyliryhmä, kuten esimerkiksi metyyli-, etyyli-, propyyli-, butyyli- ja pentyyliryhmä ja "y" on kokonaisluku 2-n. 30 ja edustaa alumoksaanin oligomeroitumisastetta. Oligomeroitumisaste "y" on edullisesti n. 4-25 ja edullisimmin 6-25. Yleensä alumoksaanin valmistuksessa esimerkiksi trimetyylialumiinin ja veden reaktiolla saadaan lineaaristen ja syklisten yhdisteiden seos. Yleensä alumoksaani, jolla on korkeampi oligomeroitumisaste, tuottaa annetulla metalloseenilla katalyyttikompleksin, jolla on alhaisempi oligomeroitumisaste. Tästä johtuen menettelyn, jolla alumoksaania valmistetaan trialkyylialumiinin suoralla reaktiolla dehydratoimattoman piidiksidigeelin kanssa, pitäisi taata trialkyylialumiinin valtaosan konversio alumoksaaniksi, jolla on korkea oligomeroitumisaste. Tämän keksinnön mukaisesti haluttu oligomeroitumisaste aikaansaadaan seuraavassa kuvautlla reagenssien lisäysjärjestyksellä.

Metalloseeni voi olla mikä tahansa organometallisista koordinaatioyhdisteistä, jotka on saatu siirtymämetallin syklopentadienyylijohdannaisena. Metalloseeneja, jotka ovat hyödyllisiä aktiivisen katalyyttikompleksin valmistukseen tämän keksinnön menetelmän mukaisesti, ovat mono-, bi- ja trisyklopentadienyyli- tai substituoidut syklopentadienyylimetalliyhdisteet ja edullisimmin bi-syklopentadienyyliyhdisteet. Tässä keksinnössä erityisen hyödyllisiä metalloseeneja edustavat yleiset kaavat:

I. $(Cp)_mMR_nX_q$

jossa Cp on syklopentadienyylirengas, M on ryhmän 4 b tai 5 b siirtymämetlali ja edullisesti ryhmän 4 b siirtymämetalli, R on ryhmän 4 b siirtymämetalli, R on hydrokarbyyliryhmä tai hydrokarboksiryhmä, jossa on 1-20 hiiliatomia, X on halogeeniatomi ja "m" on kokonaisluku 1-3, "n" on kokonaisluku 0-3 ja "q" on kokonaisluku 0-3,

II. $(C_5R'_k)_g\ R''_s\ (C_5R'_k)MQ_{3-g}$, ja

III. $R"_n (C_5R'_k)_2 MQ'$

joissa $(C_5R'_k)_k$ on syklopentadienyyli- tai substituoitu syklopentadienyyliryhmä, ryhmät R' ovat samoja tai eri ryhmiä ja ovat vetyatomeja tai hydrokarbyyliradikaaleja, kuten alkyyli-, alkenyyli-, aryyli-, alkyyliaryyli- tai aryylialkyyliradikaaleja, jotka sisältävät 1-20 hiiliatomia, piitä sisältäviä hydrokarbyyliradikaaleja tai hydrokarbyyliradikaaleja, joissa kaksi hiiliatomia on liittynyt yhteen muodostaen C_4-C_6-renkaan, R" on C_1-C_4-alkyleeniradikaali, dialkyyligermanium- tai -piiradikaali tai alkyylifosfiini- tai -amiiniradikaali, joka yhdistää kahta $(C_5R'_k)$-rengasta, Q on hydrokarbyyliradikaali, kuten aryyli-, alkyyli-, alkenyyli-, alkyyliaryyli- tai aryylialkyyliradikaali, jossa on 1-20 hiiliatomia, hydrokarboksiradikaali, jossa on 1-20 hiiliatomia tai halogeeniatomi ja ne voivat olla keskenään samanlaisia tai erilaisia, Q' on alkylideeniradikaali, jossa on 1- n. 20 hiiliatomia, s on 0 tai 1, q on 0, 1 tai 2; kun q on 0, s on 0; k on 4, kun s on 1 ja k on 5, kun s on 0 ja M on sama kuin edellä määriteltiin.

Esimerkkejä hydrokarbyyliradikaaleista ovat metyyli-, etyyli-, propyyli-, butyyli-, amyyli-, isoamyyli-, heksyyli-, isobutyyli-, heptyyli-, oktyyli-, nonyyli-, dekyyli-, setyyli-, 2-etyyliheksyyli-, fenyyliryhmät jne. Esimerkkejä alkyleeniradikaaleista ovat metyleeni-, etyleeni-, propyleeniryhmät jne. Esimerkkejä halogeeniatomeista ovat kloori-, bromi- ja jodiatomit ja näistä halogeeniatomeista klooriatomi on etusijalla. Esimerkkejä alkylideeniradikaaleista ovat metylideeni-, etylideeni- ja propylideeniryhmät.

Metalloseeneistä hafnoseeni, sirkonoseenit ja titanoseenit ovat kaikkein edullisimpia. Tyypillisiä, mutta ei-rajoittavia esimerkkejä metalloseeneista, joita voidaan hyödyllisesti käyttää tämän keksinnön mukaisesti, ovat monosyklopentadienyylititanoseenit, kuten syklopentadienyylititaanitrikloridi, pentametyylisyklopentadienyylititaanikloridi; bis(syklopentadienyyli)titaanidifenyyli; karbeeni, jota edustaa kaava $Cp_2Ti = CH_2 \cdot Al(CH_3)_2Cl$ ja tämän rea-

genssin johdannaiset, kuten $Cp_2Ti = CH_2 \cdot Al(CH_3)_3$, $(Cp_2TiCH_2)_2$, $Cp_2TiCH_2CJ(CH_3)CH_2$, $Cp_2Ti{=}CHCH_2CH_2$, $Cp_2Ti = CH_2 \cdot AlR'''_2Cl$, joissa Cp on syklopentadienyyli- tai substituoitu syklopentadienyyliradikaali ja R''' on alkyyli-, aryyli- tai alkyyliaryyliradikaali, jossa on 1-18 hiiliatomia; substituoidut bis(Cp)Ti(IV)-yhdisteet, kuten bis(indenyyli)Ti-difenyyli tai -dikloridi, bis(metyylisyklopentadienyyli)Ti-difenyyli tai -dihalidit ja muut dihalidikompleksit; dialkyyli-, trialkyyli-, tetra-alkyyli- ja penta-alkyylisyklopentadienyylititaaniyhdisteet, kuten bis(1,2-dimetyylisyklopentadienyyli)Ti-difenyyli tai -dikloridi, bis(1,2-dietyylisyklopentadienyyli)Ti-difenyyli tai dikloridi ja muut dihalidikompleksit; silikoni-, fosfiini- amiini- tai hiilisiltaiset syklopentadieenikompleksit, kuten dimetyylisilyylidisyklopentadienyylititaanidifenyyli tai -dikloridi, metyleenidisyklopentadienyylititaanidifenyyli tai -dikloridi ja muut halidikompleksit jne.

Tyypillisiä, mutta ei-rajoittavia esimerkkejä sirkonoseeneista, joita voidaan hyödyllisesti käyttää tämän keksinnön mukaisesti, ovat syklopentadienyylisirkoniumtrikloridi, pentametyylisyklopentadienyylisirkoniumtrikloridi, bis(syklopentadienyyli)sirkoniumdifenyyli, bis(syklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi, alkyylisubstituoidut syklopentadieenit, kuten bis(etyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdimetyyli, bis(ß-fenyylipropyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdimetyyli, bis(metyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdimetyyli ja edellä mainittujen dihalidikompleksit; di-alkyyli-, trialkyyli-, tetra-alkyyli- ja penta-alkyylisyklopentadieenit, kuten bis(pentametyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdimetyyli, bis(1,2-dimetyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdimetyyli, bis-(1,3-dietyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdimetyyli ja edellä mainittujen dihalidikompleksit; silikoni-, fosfiini- ja hiilisiltaiset syklopentadieenikompleksit, kuten dimetyylisilyylidisyklopentadienyylisirkoniumdimetyyli tai dihalidi, metyylifosfiinidisyklopentadienyylisirkoniumdimetyyli tai -dihalidi ja metyleenidisyklopentadienyylisirkoniumdimetyyli tai -dihalidi, karbeenit, joita esittää kaava $Cp_2Zr = CH_2P(C_6H_5)_2CH_3$ ja näiden yhdisteiden johdannaiset, kuten $Cp_2ZrCH_2CH(CH_3)CH_2$.

Bis(syklopentadienyyli)hafniumdikloridi, bis(syklopentadienyyli)hafniumdimetyyli, bis(syklopentadienyyli)vanadiinidikloridi yms ovat tyypillisiä esimerkkejä muista metalloseeneistä.

Yleensä sellaisen metalloseenin käyttö, joka sisältää bis(subsituoitu syklopentadienyyli)sirkoniumia, saa aikaan katalyyttikompleksin, jonka aktiivisuus on suurempi kuin vastaavalla titanoseenilla tai monosyklopentadienyylimetalliyhdisteellä. Tämän vuoksi bis(susbtituoitu syklopentadienyyli)sirkoniumyhdisteet ovat etusijalla käytettäväksi metalloseenina.

Tähän saakka aktiivisen katalyyttikompleksin alumoksaanikomponentti on valmistetu erikseen ja lisätty sitten sellaisenaan katalyytin tukimateriaaliin, jota käsitellään sitten metalloseenilla aktiivisen katalyyttikompleksin muodostamiseksi. Eräs menettely, jota on tähän saakka käytetty alumoksaanin valmistukseen erikseen, on sellainen jossa saatetaan vesi kostean liuottimen muodossa kosketukseen trialkyylialumiinin liuoksen kanssa sopivassa orgaanisessa liuottimessa, kuten benseenissä tai aromaattisessa hiilivedyssä. Kuten edellä mainittiin tähän menettelyyn liittyy palo- ja räjähdysvaaroja, mikä vaatii räjähdysvarman laitteiston ja tarkasti kontrolloitujen reaktio-olosuhteiden käyttöä. Vaihtoehtoisessa menetelmässä, jota on tähän saakka käytetty alumoksaanin erilliseen valmistuksen, alumiinialkyyli saatetaan kosketukseen hydratoidun suolan, kuten hydratoidun kuparisulfaatin kanssa. Menetelmässä käsitellään alumiinialkyylin laimeaa liuosta esimerkiksi tolueenissa kuparisulfaattipentahydraatilla. Tuloksena on hitaampi, kontrolloitu alumiinialkyylin hydrolyysi alumoksaaniksi, mikä poistaa oleellisesti palo- ja räjähdysvaaran, mutta haittana on, että syntyy vaarallisia jätetuotteita, jotka on hävitettävä ja joista alumoksaani on erotettava, ennenkuin se on sopivaa käytettäväksi aktiivisen katalyyttikompleksin valmistuksessa. Alumoksaanikomponentin valmistus kummalla tahansa menetelmällä on aikaavievää ja kallista. Vastaavasti erikseen

valmistetun alumoksaanin käyttö nostaa suuresti metalloseeni-alumoksaanikatalyytin valmistuskustannuksia.

Tämän keksinnön mukaisesti katalyyttikompleksin alumoksaanikomponentti valmistetaan trialkyylialumiinin tai trialkyylialumiiniseosten suoralla reaktiolla katalyytin tukiaineena käytetyn materiaalin, nimittäin dehydratoimattoman piidioksidigeelin kanssa. Katalyytin tukiaineena hyödyllinen piidioksidi on sellainen, jonka pinta-ala on välillä n. 10-700 m^2/g, edullisesti n. 100-500 ja toivotusti n. 200-400 m^2/g, huokostilavuus on n. 3-0,5 cm^3/g ja edullisesti 2-1 cm^2/g ja adsorboituneen veden sisältö on n. 6-20 p-% ja edullisesti n. 9-15 p-%. Piidioksidin keskihiukkaskoko (APS) voi olla n. 0,3-100 µ ja kaasufaasikatalyytillä edullisesti n. 30-60 µ (1 µ = 10^{-6} m). Katalyytillä, joka on tarkoitettu korkeapainepolymerointiin, piidioksidin hiukkaskoon tulee olla välillä n. 0,3-korkeintaan n. 10 µ. Jäljempänä piidioksidista, jolla on edellä esitetyt ominaisuudet, käytetään nimitystä dehydratoimaton piidioksidigeeli.

Edellä määriteltyä dehydratoimatonta piidioksidigeeliä lisätään tietyn ajan, n. viiden minuutin aikana trialkyylialumiinin hämmennettyyn liuokseen riittävä määrä trialkyylialumiinin ja veden välisen moolisuhteen n. 3:1-1:2 ja edullisesti 1,2:1-0,8:1 aikaansaamiseksi. Yksin käytettynä edullinen trialkyylialumiini alumoksaanin muodostamiseen on trimetyylialumiini. Seuraava edullisuusjärjestyksessä yksin käytettynä on trietyylialumiini. Vaikka kun trietyylialumiinin annetaan reagoida kostean liuottimen tai hydratoidun suolan kanssa, se ei tuota alumoksaanituotetta, joka toimii kerakatalyyttinä erittäin aktiivisen, tuetun metalloseeni-alumoksaanikatalyytin valmistuksessa, sitä voidaan käyttää tämän keksinnön menettelyn mukaisesti tuottamaan alumoksaanilla päällystetty piidioksidihiukkanen, johon metalloseenia voidaan lisätä erittäin aktiivisen, tuetun metalloseeni-alumoksaanikatalyytin muodostamiseksi. Näin ollen tämän keksinnön prosessissa erittäin aktiivinen tuettu katalyytti voidaan valmistaa pelkästään TEAL:sta, vaikka TEAL:sta valmistetulla katalyytillä on yleensä pienempi

katalyyttinen aktiivisuusaste kuin samanlaisen koostumuksen omaavalla katalyytillä, jonka alumoksaanikerakatalyytti on valmistettu pelkästään TMA:sta. Liuottimet, joita käytetään katalyyttisysteemin valmistuksessa, ovat inerttejä hiilivetyjä, erityisesti hiilivetyjä, jotka ovat inerttejä katalyyttisysteemin suhteen. Tällaiset liuottimet ovat hyvin tunnettuja ja niitä ovat esimerkiksi isobutaani, butaani, pentaani, heksaani, heptaani, oktaani, sykloheksaani, metyylisykloheksaani, tolueeni, ksyleeni yms. Myrkyttömämpi alifaattinen hiilivetyliuotin on etusijalla. Alumiinitrialkyylinä käytettäväksi sopivia ovat myös tripropyylialumiini, tri-n-butyylialumiini, tri-isobutyylialumiini, tri(2-metyylipentyyli)alumiini, triheksyylialumiini, tri-n-oktyylialumiini ja tri-n-dekyylialumiini. Vaikka tällaiset trialkyylialumiiniyhdisteet ovat tehottomia, kun niitä käytetään alumoksaanikerakatalyytin valmistukseen erillään piidioksidigeelitukimateriaalista, kun niiden annetaan reagoida dehydratoimattoman piidioksidigeelin kanssa tämän keksinnön menettelyn mukaisesti, tehokas alumoksaanikerakatalyyttikomponentti muodostuu päällysteenä piidioksidigeelihiukkasen päälle. Jälleen verrattuna TMA:sta valmistettuun alumoksaaniin, vaihtoehtoiset trialkyylialumiiniyhdisteet eivät yksin käytettynä tuota katalyyttiä, joka on yhtä tehokas kuin se, joka on valmistettu pelkäätään TMA:sta.

Kun dehydratoimaton piidioksidigeeli on lisätty trialkyylialumiinin liuokseen, piidioksidigeelin vesisisältö reagoi kontrolloidusti trialkyylialumiinin kanssa tuottaen alumoksaania, joka kerrostuu piidioksdihiukkasten pinnalle. Vaikka trialkyylialumiinin reaktio piidioksidigeelin vesisällön kanssa tapahtuu suhteellisen nopeasti, ts. se on yleensä mennyt loppuun n. 5 minuutin aikana, se ei tapahdu sillä räjähtävällä nopeudella, jolla se tapahtuu vapaan veden kanssa. Reaktio voidaan turvallisesti suorittaa tavanomaisessa sekoituslaitteistossa inertin kaasuvaipan alla.

Tämän jälkeen metalloseenia lisätään hämmennettyyn alumoksaani-piidioksidigeelituotteen suspensioon riittävä määrä alumiinin ja siirtymämetallin välisen moolisuhteen n.

1000:1-1:1, edullisesti n. 300:1-10:1 ja kaikkein edullisimmin n. 150:1-30:1 aikaansaamiseksi. Seosta hämmennetään n. 30-60 minuuttia ympäristön tai korotetussa lämpötilassa, jotta metalloseenin olisi mahdollista reagoida täydellisesti adsorboituneen alumoksaanin kanssa. Tämän jälkeen liuotin poistetaan ja jäljelle jääneet kiinteät aineet kuivataan, edullisesti 25°C:n tai korkeammassa lämpötilasa vapaasti valuvaksi pulveriksi. Vapaasti valuva pulveri sisältää piidioksidigeelin tuetun metalloseeni-alumoksaanikatalyyttikompleksin, jolla on riittävän suuri katalyyttinen aktiivisuus käytettäväksi olefiinien polymerointiin tavanomaisilla kaasufaasi- tai nestefaasipolymerointimenettelyillä.

Dehydratoimattoman piidioksidigeelin ja trialkyylialumiinin välinen lisäysjärjestys on tärkeä sen tuetun katalyytin aktiivisuuden kannalta, joka saadaan lisättäessä metalloseenia. Tuettu katalyyttikoostumus, jolla on vähäinen tai ei lainkaan aktiivisuutta, saadaan kun trialkyylialumiinia lisätään dehydratoimattoman piidioksidigeelin hämmennettyyn liuotinsuspensioon. On havaittu, että tuetun katalyyttikoostumuksen valmistamiseksi, jolla on hyväksyttävä tai suuri aktiivisuus, sekoitusjärjestyksen on oltava sellainen, jossa dehydratoimaton piidioksidigeeli lisätään trialkyylialumiinin hämmennettyyn liuokseen. Arvellaan, että tämä sekoitysjärjestys pakottaa trialkyylialumiinin reaktioon ohimenevän paikallisen trialkyylialumiiniylimäärän yhteydessä verrattuna veden ohimenevään paikalliseen puutteeseen. Sekoitusolosuhteissa, joissa lisätään hitaasti dehydratoimatonta piidioksidigeeliä trialkyylialumiinin hämmennettyyn liuokseen, trialkyylialumiinin pääosa konvertoituu alumoksaaniksi, jonka oligomeroitumisaste on n. 6-25 (y = 6-25). Alumoksaanin valmistus, jolla on tämä oligomeroitumisaste, johtaa lopulliseen metalloseeni-alumoksaanikatalyyttikompleksiin, jolla on hyödyllinen tai suuri aktiivisuus. Päinvastainen sekoitusjärjestys, ts. trialkyylialumiinin lisäys dehydratoimattoman piidioksidigeelin hämmennettyyn liuotinsuspensioon johtaa katalyyttiin, jolla on alhainen katalyyttisen aktiivisuuden aste.

Sopivan sekoitusjärjestyksen tärkeyden lisäksi aktiivisuudeltaan hyödyllisen tuetun katalyytin saavuttamiseksi on myös havaittu, että dehydratoimattoman piidioksidigeelin vesipitoisuus vaikuttaa lopullisen katalyytin aktiivisuuteen. Näin ollen dehydratoimattomaan piidioksidigeeliin adsorboituneen vesipitoisuuden tulisi olla n. 6-20 p-%. Edullisesti adsorboituneen vesipitoisuuden tulisi olla n. 9-15 p-%.

Edelleen lopullisessa tuetussa katalyyttikompleksissa saavutettavaan aktiivisuusasteeseen vaikuttaa trialkyylialumiinin ja dehydratoimattoman piidioksidigeelin adsorboituneen vesipitoisuuden välinen moolisuhde. Käytetyt trialkyylialumiinin määrät verrattuna dehydratoimattoman piidioksidigeelin määrään, jolla on määrätty adsorboituneen veden pitoisuus, tulisi valita aikaansaamaan kokonaistrialkyylialumiinin ja veden välinen moolisuhde n. 3:1-1:2, edullisesti n. 1,5:1-0,8:1 ja vielä edullisemmin n. 1,2:1-0,8:1. On havaittu, että annetulla metalloseenilla maksimi katalyyttinen aktiivisuus todetaan yleensä trialkyylialumiinin ja veden välisellä moolisuhteella n. 1,2:1-0,8:1. Riippuen kulloinkin käyttöön valitusta trialkyylialumiinista kaupallisesti hyväksyttäviä katalyyttisiä aktiivisuuksia todetaan trialkyylialumiinin ja veden välisen moolisuhteen alueella n. 3:1-1:2.

Tuotantonkustannuksiin ja lopulliseen tuettuun katalyyttikompleksiin saatuun katalyyttisen aktiivisuuden tasoon vaikuttaa myös alumiinin ja siirtymämetallin välinen moolisuhde metalloseenikomponentissa. Alumoksaania adsorboineeseen kiinteään piidiksidigeeliin lisätyn metalloseenin määrä tulee valita niin, että alumiinin ja siirtymämetallin väliseksi moolisuhteeksi saadaan n. 1000:1-1:1, edullisesti n. 300:1-10:1 ja edullisimmin n. 150:1-30:1. Taloudellisten seikkojen kannalta on toivottavaa toimia alemmilla alumiinin ja siirtymämetallin välisen moolisuhteen alueilla, jotta minimoitaisiin katalyyttituotannon kustannukset. Tämän keksinnön menettely on sellainen, joka aikaansaa trialkyylialumiinikomponentin maksimikonversion kaikkein tehokkaim-

paan alumoksaanin muotoon, joten se sallii aktiivisuudeltaan hyödyllisen tuetun metalloseeni-alumoksaanikatalyytin turvallisen valmistuksen minimimäärillä kallista trialkyylialumiinikomponenttia.

Kuten edellä mainittiin, alumoksaanikerakatalyyttikomponentin valmistukseen käytetyn trialkyylialumiinin tyyppi aikaansaa katalyyttiseen aktiivisuusasteeseen vaikutuksen, joka voidaan saavuttaa lopulliseen katalyyttikoostumukseen. Tähän saakka trimetyylialumiini on ollut edullinen trialkyylialumiini, koska se tuottaa metyylialumoksaania (MAO). Metyylialumoksaanilla kerakatalysoiduilla metalloseeneilla on oleellisesti suuremmat katalyyttiset aktiivisuudet kuin kerakatalysoituna korkeammilla alkyylialumoksaaneilla, kuten etyylialumoksaanilla. Näin ollen, vaikka trimetyylialumiini maksaa noin kummenen kertaa enemmän kuin trietyylialumiini, vaikka TEAL on kustannusten kannalta toivottava, johtuen siihen liittyvästä pienemmästä kyvystä aktivoida katalyyttikoostumusta TEAL ei ole ollut käyttöön valittu trialkyylialumiini.

Tämä keksintö aikaansaa nyt menetelmän, jolla huomattavia määriä TEAL:a voidaan käyttää korvaamaan kalliimpaa TMA:a metyylialumoksaani-etyylialumoksaanisekakerakatalyyttikomponentin valmistamiseksi, joka metalloseeniin yhdistettynä tuottaa lopullisen tuetun katalyytin, jonka katalyyttinen aktiivisuusaste on verrattavissa sellaiseen, jolla on vastaava Al:n ja siirtymämetallin välinen suhde ja metalloseenikoostumus, mutta joka on kerakatalysoitu pelkästään metyylialumoksaanilla. Keksinnön tässä toteutusmuodossa trialkyylialumiiniliuos, johon dehydratoimatonta piidioksidigeeliä lisätään, koostuu TMA:n ja TEAL:n sekaliuoksesta, jossa moolisuhde TMA:TEAL on n. 0,3-3,0 ja jonka määrät aikaansaavat kokonaisalumiinimäärän, joka tarvitaan halutun Al:n ja siirtymämetallin välisen moolisuhteen saavuttamiseen lopullisessa tuetussa katalyyttikoostumuksessa.

Keksinnön menettelyn mukaisesti katalyyttikoostumuksella, jonka alumoksaanikerakatalyytti on valmistettu pelkästään

TMA:sta, on yleensä katalyyttinen aktiivisuus (mitattuna yksiköissä g polymeeria/g siirtymämetallia/h), joka on n. kaksi kertaa niin suuri kuin saman koostumuksen omaavalla katalyytillä, jonka kerakatalyyttialumoksaani on valmistettu pelkästään TEAL:sta. Tämän keksinnön menetelmän mukaisesti TMA:n ja TEAL:n välisen moolisuhteen 1:1 on havaittu tuottavan piidioksidigeeliin tuettua metyylialumoksaanin ja etyylialumoksaanin sekakerakatalyyttikomponenttia, jolla on oleellisesti sama tai parempi kyky edistää metalloseenikomponentin katalyyttistä aktiivisuutta kuin pelkällä metyylialumoksaanilla. TMA:n ja TEAL:n seoksen moolisuhteessa 1:3 on havaittu tuottavan sekametyyli-etyylialumoksaanin piidioksidiin tuettua kerakatalyyttikomponenttia, jolla on n. 85 % metyylialumoksaanin aktivointikyvystä edistää metalloseenikomponentin katalyyttistä aktiivisuutta.

Metalloseenin ja trialkyylialumiinikerakatalyyttiedeltäjäaineen tyypin ja suhteellisten määrien sopivalla valinnalla kyseisellä menetelmällä voidaan saavuttaa määrätty aktiivinen katalyyttikompleksi, joka on toivottu mihin tahansa määrättyyn sovellutukseen. Esimerkiksi alumoksaanin suuremmat pitoisuudet katalyyttisysteemissä johtavat yleensä moolimassaltaan suurempaan polymeerituotteeseen. Tämän vuoksi kun on toivottavaa valmistaa korkean moolimassan polymeeria, käytetään suurempaa trialkyylialumiinin pitoisuutta verrattuna metalloseeniin kuin haluttaessa valmistaa pienemmän moolimassan materiaalia. Useimpiin sovellutuksiin alumiinialkyylissä olevan alumiinin suhde metalloseenissa olevaan kokonaismetalliin voi olla välillä n. 300:1-20:1 ja edullisesti välillä n. 200:1-50:1.

Senjälkeen, kun metalloseeni on lisätty piidioksidikiintoaineeseen adsorboituun alumoksaaniin, katalyytti kuivataan vapaasti valuvaksi pulveriksi. Katalyytin kuivaus voidaan suorittaa suodattamalla tai haihduttamalla liuotin korkeintaan n. 85°C:n lämpötilassa. Kuivattu vapaasti valuva pulveri koostuu metalloseeni-alumoksaanikompleksista adsorboituna piidioksidigeelitukihiukkasten pinnalle. Kuivatun tilan koostumuksella on katalyyttisen aktiivisuuden aste, joka

on hyödyllinen olefiinien polymerointiin alalla tunnetulla kaasufaasi- tai nestefaasimenettelyllä.

Kuten ratkaisemattomassa patenttihakemuksessa, Serial No. 728 111, jätetty 29. huhtikuuta 1985, on paljastettu, polymeerituotteen moolimassaa voidaan kontrolloida syklopentadienyylirenkaan substituenttien järkevällä valinnalla ja käyttämällä metalloseenille tarkoitettuja liganderja. Edelleen komonomeeripitoisuutta voidaan kontrolloida metalloseenin järkevällä valinnalla. Näin ollen valikoimalla katalyyttikomponentit on mahdollista räätälöidä polymeerituote moolimassan ja tiheyden suhteen. Edelleen polymerointireaktion olosuhteita voidaan räätälöidä laajalla olosuhteiden alueella polymeerien tuottamiseksi, joilla on määrätyt ominaisuudet.

Seuraavissa esimerkeissä sulaindeksi (MI) ja sulaindeksisuhde (MIR) määritettiin ASTM-kokeen D 1238 mukaisesti.

Esimerkki 1

300 ml kuivattua ja kaasusta puhdistettua heptaania panostetaan yhden litran kolmikaulakolviin, joka on varustettu magneettisauvasekoittimella. Seos, jossa on 80 ml TMA heptaanissa (1,62-M) ja 180 ml TEAL heptaanissa (1,54-M), panostetaan sitten kolviin kirkkaan liuoksen muodostamiseksi. Tämän jälkeen 100 g "dehydratoimatonta" piidioksidigeeliä (Davison 948), joka sisältää 8,1 % vettä, lisätään hitaasti kolviin. Lisäyksen päätyttyä seosta hämmennetään ympäristön lämpötilassa yksi tunti. Tämän jälkeen 2,5 g di-(n-butyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdikloridia lietettynä 120 ml:an heptaania lisätään sitten kolviin ja seoksen annetaan reagoida ympäristön lämpötilassa 30 minuuttia. Kolvissa oleva seos lämmitetään 55°C:en öljyhauteella samalla, kun typpikaasua puhalletaan kolvin läpi liuottimen poistamiseksi. Lämmitys ja typen puhallus lopetetaan, kun kolvissa oleva seos muuttuu kiinteään muotoon. Seosta kuivataan sitten alipaineessa vapaasti valuvan pulverin muodostamiseksi.

Esimerkki 2

Noudatetaan esimerkin 1 menettelyä sillä poikkeuksella, että seos, jossa on 10 ml TMA heptaanissa (1,62-M) ja 120 ml TEAL heptaanissa (1,54-M), lisätään kolviin.

Esimerkki 3

Noudatetaan esimerkin 1 menettelyä sillä poikkeuksella, että soes, jossa on 30 ml TMA heptaanissa (1,62-M) ja 100 ml TEAL heptaanissa (1,54-M), lisätään kolviin.

Esimerkki 4

Noudatetaan esimerkin 1 menettelyä sillä poikkeuksella, että seos, jossa on 65 ml TMA heptaanissa (1,62-M) ja 65 ml TEAL heptaanissa (1,54-M), lisätään kolviin.

Esimerkki 5 (Vertaileva)

Noudatetaan esimerkin 1 menettelyä sillä poikkeuksella, että 130 ml TMA:n heptaaniliuosta (1,62-M) lisätään kolviin ja kuivauslämpötila on 75°C.

Esimerkki 6 (Vertaileva)

Noudatetaan esimerkin 1 menettelyä sillä poikkeuksella, että 130 ml TEAL:n heptaaniliuosta (1,54-M) lisätään kolviin.

Katalyyttikoe

Esimerkkien 1-6 katalyyttipulverien aktiivisuus määritettiin ympäristön lämpötilassa ja 136 kPa:n eteenipaineessa seuraavalla menettelyllä. 150 ml:n lasipullo puhdistettiin, kuumennettiin 130°C:en 6 tunniksi, jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja huuhdeltiin typellä 10 minuuttia. Lasipullo varustettiin magneettisekoitussauvalla ja 2,5 g katalyyttikoostumusta panostettiin lasipulloon. Ympäristön lämpötilassa eteeniä syötettiin lasipulloon ja 136 kPa:n eteenipainetta ylläpidettiin 1 tunnin ajan. Tämän jälkeen eteenikaasu laskettiin pois pullosta ja pullon sisällä muodostunut polyeteeni kerättiin talteen ja punnittiin. Kullakin katalyyttikoostumuksella saatu polyeteenisaanto ilmoitetaan taulukossa I.

Taulukko I

Katalyytti	Muodostunut polyeteenimäärä,g
Esimerkki 1	2,5
2	1,3
3	2,6
4	3,6
5	3,3
6	1,5

Tätä keksintöä on kuvattu viitaten sen edullisiin toteutusmuotoihin. Tästä kuvauksesta alaan normaalisti perehtynyt henkilö voi arvioida muutokset, jotka voitaisiin tehdä keksintöön ja jotka eivät poikkea keksinnön suojapiiristä ja hengestä, joita on kuvattu edellä ja joille vaatimukset esitetään seuraavassa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä tuetun metalloseeni-alumoksaanikatalyytin valmistamiseksi olefiinien polymerointia varten, t u n n e t t u siitä, että se käsittää vaiheet, joissa:

(a) lisätään dehydratoimatonta piidioksidigeeliä hämmennettyyn liuokseen, joka sisältää trimetyylialumiinia (TMA) ja trietyylialumiinia (TEAL) TMA:TEAL-moolisuhteessa 0,3:1-3:1 ja riittävät määrät aikaansaamaan kokonaistrialkyylialumiinin ja veden väliseksi moolisuhteeksi 3:1-1:2 ja antamaan seoksen reagoida;

(b) lisätään metalloseenia reagoineeseen seokseen;

(c) poistetaan liuotin;

(d) kuivataan kiintoaineet vapaasti valuvaksi pulveriksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitun dehydratoimattoman piidioksidigeelin vesipitoisuus on 6-20 p-%.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alumiinin ja siirtymämetallin välinen moolisuhde mainitussa metalloseenissa on 1000:1-1:1 ja edullisesti 300:1-10:1 ja erityisesti 150:1-30:1.

4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitun dehydratoimattoman piidioksidigeelin vesipitoisuus on 6-20 p-% ja/tai kokonaistrialkyylialumiinin ja veden välinen moolisuhde on 1,2:1-0,8:1.

5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitun dehydratoimattoman piidioksidigeelin pinta-ala on 200-400 m^2/g, huokostilavuus on 1-2 cm^3/g ja/tai hiukkaskoko on 30-60 u.

6. Menetelmä tuetun metalloseeni-alumoksaanikatalyytin valmistamiseksi eteenin tai muiden alfa-olefiinimonomeerien polymeroimiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää vaiheet joissa:

(a) lisätään dehydratoimatonta piidioksidigeeliä hämmennettyyn liukseen, joka sisältää trimetyylialumiinia (TMA) ja trietyylialumiinia (TEAL) TMA:TEAL-moolisuhteessa 0,3:1-3:1 ja riittävät määrät kokonaistrialkyylialumiinin ja veden välisen moolisuhteen 3:1-1:2 aikaansaamiseksi ja seoksen saattamiseksi reagoimaan;

(b) lisätään reaktioseokseen metalloseenia, jolla on kaava: $(Cp)_mMR_nX_q$, jossa Cp on syklopentadienyylirengas, M on ryhmän 4 b tai 5 b siirtymämetalli, R on hydrokarbyyliryhmä tai hydrokarboksiryhmä, jossa on 1-20 hiiliatomia, x on halogeeniatomi ja m on okokonaisluku 1-3, n on kokonaisluku 0-3 ja q on kokonaisluku 0-3; $(C_5R'_k)_gR"_s(C_5R'_k)MQ_{3-g}$, tai $R"_s(C_5R'_k)_2MQ'$, joissa $(C_5R'_k)$ on syklopentadienyyli- tai susbtituoitu syklopentadienyyliryhmä, ryhmät R' ovat samoja tai eri ryhmiä ja ovat vetyatomeja tai 1-20 hiiliatomia sisältäviä hydrokarbyyliradikaaleja, piitä sisältäviä hydrokarbyyliradikaaleja, joissa kaksi hiiliatomia on liittynyt yhteen muodostaen C_4-C_6-renkaan, R" on C_1-C_4-alkyleeniradikaali, dialkyyligermanium- tai -pii tai alkyylifosfiini- tai amiiniradikaali, joka yhdsitää kaksi $(C_5R'_k)$-rengasta, Q on 1-20 hiilatomia sisältävä hydrokarbyyliradikaali, 1-20 hiiliatomia sisältävä hydrokarboksiradikaali tai halogeeniatomi ja se voi olla sama tai erilainen, Q' on 1-n. 20 hiiliatomia sisältävä alkylideeniradikaali, s on 0 tai 1, g on 0, 1 tai 2; kun g on 0, s on 0; k on 4, kun s on 1 ja k on 5, kun s on 0 ja M on sama kuin edellä määritelтiin;

(c) poistetaan liuotin;

(d) kuivataan kiintoaineet vapaasti valuvaksi pulveriksi.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu metalloseeni on sirkonoseeni tai titanoseeni.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu sirkonoseeni valitaan ryhmästä, johon kuuluvat syklopentadienyylisirkoniumtrikloridi; pentametyylisyklopentadienyylisirkoniumtrikloridi; bis(syklopentadienyyli)sirkoniumdifenyyli; bis(syklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi; alkyylisubstituoidut syklopentadieenit ja niiden dihalidikompleksit; dialkyyli-, trialkyyli-, tetra-alkyyli- ja penta-alkyylisyklopentadieenit ja niiden dihalidikompleksit; ja pii-, fosfori- ja hiilisiltaiset syklopentadieenikompleksit, ja että mainittu titanoseeni valitaan ryhmästä, johon kuuluvat monosyklopentadienyylititanoseenit; bis(syklopentadienyyli)titaanidifenyyli; karbeenit, joita edustaa kaava $Cp_2Ti=CH_2$. $Al(CH_3)_2$ Cl ja niiden johdannaiset, joissa C_p on syklopnetadienyyli- tai susbtituoitu syklopentadienyyliradikaali; substituoidut bis(Cp)Ti(IV)-yhdisteet ja niiden dihalidikompleksit; dialkyyli-, trialkyyli-, tetra-alkyyli- ja penta-alkyylisyklopentadienyylititaaniyhdisteet ja niiden dihalidikompleksit; ja pii-, fosfiini-, amiini- tai hiilisiltaiset syklopentadieenikompleksit ja niiden dihalidikompleksit.

Hak.n:o 895896

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Käännä Vänd

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Allekirjoitus