



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 34 424 T2 2006.05.11**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 966 322 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 696 34 424.6

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US96/19980

(96) Europäisches Aktenzeichen: 96 944 390.2

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 97/023288

(86) PCT-Anmeldetag: 18.12.1996

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 03.07.1997

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 29.12.1999

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 02.03.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 11.05.2006

(51) Int Cl.⁸: **B01J 31/00 (2006.01)**

B01J 37/02 (2006.01)

C07F 5/06 (2006.01)

C08F 4/44 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

576892 22.12.1995 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Akzo Nobel N.V., Arnheim/Arnhem, NL

(72) Erfinder:

SMITH, M., Gregory, Danbury, US; PALMAKA, W., Stanley, Yonkers, US; ROGERS, S., Johnathan, Belvidere, US; MALPASS, B., Dennis, La Porte, US; MONFISTON, J., Daniel, Spring Valley, US

(74) Vertreter:

Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col., 50667 Köln

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR OLEFINPOLYMERISATION, DAS DIE NICHT-HYDROLYTISCHE HERSTELLUNG VON ALUMINOXAN UMFASST**

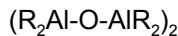
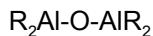
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**Hintergrund der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, das die Synthese von Aluminoxanen durch nichthydrolytische Mittel einschließt. Aluminoxane sind als Komponenten für Olefinpolymerisationskatalysatoren wohlbekannt.

[0002] Aluminoxanverbindungen sind chemische Spezies, die Al-O-Al-Reste einschließen. Obwohl ein weiter Bereich von Aluminoxanspezies bekannt ist, sind ihre exakten Strukturen nicht präzise bekannt. Die folgenden Strukturen (wobei R Alkyl und X eine ganze Zahl von etwa 1 bis etwa 40 ist) sind beschrieben worden:



[0003] Zyklische und Käfigclusterstrukturen sind ebenfalls vorgeschlagen worden. Solche Materialien sind, wie vom Durchschnittsfachmann erkannt wird, komplexe Mischungen aus verschiedenen Spezies, die leicht dynamische Austauschreaktionen und strukturelle Umlagerungen erfahren können. Eine Übersicht jüngeren Datums über diese Materialien stammt von S. Pasynkiewicz und erscheint in Polyhedron, Band 9, S. 429–453 (1990).

[0004] Methylaluminoxane, die manchmal als "Polymethylaluminoxane" (PMAO) bezeichnet werden, sind wohlbekannte Materialien mit einem weiten Nutzen in der Olefinpolymerisation unter Verwendung von Polymerisationskatalysatorsystemen mit einer Reaktionsstelle oder auf der Grundlage von Metallocen (siehe zum Beispiel Spalte 1, Zeile 14–29 des U.S.-Patents Nr. 4 960 878, C. C. Crapo et al.). PMAO werden herkömmlicherweise durch eine gesteuerte Hydrolyse von Trimethylaluminium (TMAL) hergestellt. Gewöhnlich erfolgt die Hydrolyse mit einem gewissen Verlust an Aluminium zu unlöslichen Spezies. Gewöhnlich weisen PMAO auch eine sehr geringe Löslichkeit in aliphatischen Lösungsmitteln, wodurch ihr Nutzen begrenzt wird, sowie eine schlechte Lagerbeständigkeit für Lösungen, die sie enthalten, auf. (Siehe zum Beispiel Spalte 1, Zeile 30–46 von U.S.-Patent Nr. 4 960 878). Schließlich sind es gewöhnlich Polymethylaluminoxane, die die brauchbarsten Produkte dieser Materialklasse sind: Andere Alkylaluminoxane funktionieren nicht so gut. Weil TMAL ein teures Ausgangsmaterial ist, ist das resultierende PMAO teuer.

[0005] Die Probleme einer niedrigen Ausbeute, schlechten Löslichkeit, schlechten Lagerbeständigkeit und teurer Reagenzien bei der Herstellung von PMAO sind zuvor auf mehrere Arten und nur mit beschränktem Erfolg angegangen worden. Eine Methode bestand darin, hauptsächlich PMAO herzustellen, aber einige Komponenten der Hydrolyse von anderen Aluminiumalkylen einzuschließen, wodurch das so genannte "modifizierte Methylaluminoxan" (MMAO) gebildet wurde. Dadurch werden hauptsächlich methylhaltige Aluminoxane in verbesserten Ausbeuten mit einer verbesserten Lagerbeständigkeit in Lösung sowie einer verbesserten Löslichkeit in aliphatischen Lösungsmitteln mit niedrigeren Kosten erhalten. Weil aber von Methyl verschiedene Alkylgruppen vorhanden sind, sind diese Materialien nicht immer so wirksam wie herkömmliches PMAO.

[0006] Der Stand der Technik enthält bestimmte Offenbarungen, die als nicht besonders zur vorliegenden Erfindung gehörig erachtet werden, einschließlich einer Reihe von verwandten Veröffentlichungen von T. Mole und Mitarbeitern (E. A. Jeffrey et al., Aust. J. Chem. 1970, 23, 715–724; A. Meisters et al., Journal of the Chemical Society, Chem. Comm. 1972, 595–596; D. W. Harney et al., Aust. J. Chem. 1974, 27, 1639–1653; A. Meisters et al., Aust. J. Chem. 1974, 27, 1655–1663 und A. Meisters et al., Aust. J. Chem. 1974, 27, 1665–1672), die die erschöpfende Methylierung von sauerstoffhaltigen organischen Substraten mit Trimethylaluminium (hiernach zur Vereinfachung als "TMAL" abgekürzt) beschreiben. Einige der Reaktionen, über die diese Veröffentlichungen berichten, sind hiernach aufgeführt:



Überschüssiges TMAL, 19 h, 80°C



Überschüssiges TMAL, 20 h, 85°C



Überschüssiges TMAL, 18 h, 110°C



Überschüssiges TMAL, 42 h, 120°C



Überschüssiges TMAL, Benzoesäurespuren, 2 h, 170°C



Überschüssiges TMAL, 65 h, 122°C



Überschüssiges TMAL, 80 h, 175°C



Überschüssiges TMAL, 24 h, 130–150°C



Überschüssiges TMAL, 23 h, 130°C

[0007] Diese Arbeit konzentriert sich auf die Umwandlung der organischen Substrate und spekuliert nur gelegentlich über die gebildeten aluminiumhaltigen Produkte. Einige der abgegebenen Kommentare umfassen z.B. Gleichung (6) von Meisters et al. (Aust. J. Chem. 1974, 27, 1655–1663), die $[\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2]$ als spekulatives Produkt aufführt, sowie Gleichung (6) von Meisters et al. (Aust. J. Chem. 1974, 27, 1665–1672), die ebenfalls $[\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2]$ als spekulatives Produkt aufführt. Ein weiterer relevanter, in diesen Offenbarungen gemachter Kommentar besteht darin, dass diese Reaktionen nicht homogen bleiben (siehe die Fußnote auf Seite 1643, Harney et al., Aust. J. Chem. 1974, 27, 1639–1653).

[0008] Ein weiterer relevanter Kommentar erscheint in Comprehensive Organometallic Chemistry II, E. W. Abel et al., Hrsg., New York NY, Pergamon, 1995, Band 1, S. 452, wo mehrere Präparationen für Aluminoxane aufgeführt sind, einschließlich derjenigen, die in den Gleichungen (54)–(57) und in Schema 8 aufgeführt sind. Es wird jedoch aufgeführt, dass Aluminoxane dieser präparativen Methoden als Kokatalysatoren für Katalysatoren mit einer Reaktionsstelle ungeeignet sind.

[0009] Ein weiteres, im Fachgebiet wohlbekanntes Problem ist die unvermeidbare Gegenwart von Trimethylaluminium (TMAL) im Polymethylaluminoxan-(PMAO-)Produkt. Insbesondere zeigen L. Resconi et al., Macromol. 1990, 23, 4489–4491, und die darin aufgeführten Literaturstellen, dass auf die übliche Weise hergestelltes PMAO sowohl Methylaluminoxanspezies als auch TMAL-Spezies enthält. Diese Forscher zogen ihren Schluss unter anderem aus dem Vorhandensein von zwei Signalen im $^1\text{H-NMR}$ von PMAO. [Fig. 1](#), die einen Teil der vorliegenden Spezifikation bildet, veranschaulicht das $^1\text{H-NMR}$ von kommerziell erhältlichem PMAO, wobei das Spektrum sowohl aus einem breiten, der Methylaluminoxanspezies zugeordneten Peak als auch einem separaten, der Trimethylaluminiumspezies zugeordneten zweiten Peak besteht. M. S. Howie, "Methylaluminoxane and Other Aluminoxanes – Synthesis, Characterization and Production", Proceedings, MetCon '93, S. 245–266, Catalyst Consultants Inc., Houston, TX 1993, hat auch festgestellt, dass PMAO immer TMAL enthält. Zum Beispiel wird auf Seite 247 festgestellt, dass "MAO eine gewisse Menge an TMA enthält". Weiterhin stellt Howie fest, dass "die gesamte Entfernung von TMA aus MAO nicht gezeigt worden ist und eine Verminderung auf niedrige Konzentrationen andere Probleme hervorruft".

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0010] Die vorliegende Erfindung betrifft in einer Ausführungsform ein Verfahren, umfassend die Synthese einer katalytisch brauchbaren, Alkylaluminoxan umfassenden Zusammensetzung, die im Wesentlichen frei von einem Trialkylaluminiumgehalt ist. Im $^1\text{H-NMR}$ des Produkts ist TMAL als darin vorhandene Spezies nicht getrennt erkennbar.

[0011] Die Aluminoxane können aus einem bestimmten Typ einer Aluminoxan-Vorstufenzusammensetzung hergestellt werden, der unten ausführlicher beschrieben wird, wobei nichthydrolytische Mittel (zum Beispiel mittels thermischer und/oder katalytischer Mittel) verwendet werden. Die intermediäre Aluminoxan-Vorstufenzusammensetzung, die schließlich durch die oben erwähnten nicht hydrolytischen Mittel zum gewünschten Aluminoxanprodukt umgewandelt werden kann, wird durch die Behandlung einer Trialkylaluminiumverbindung oder Mischungen davon mit einem eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung enthaltenden Reagenz gebildet. Diese Behandlung zur Bildung der intermediären Aluminoxan-Vorstufenzusammensetzung ist von der oben erwähnten nichthydrolytischen Umwandlung der intermediären Aluminoxan-Vorstufenzusammensetzung unter Erhalt einer katalytisch brauchbaren Aluminoxanzusammensetzung gefolgt. Es muss klar verstanden werden, dass das hier beschriebene Verfahren zur Bildung des Alkylaluminoxans, auf das sich im ersten Absatz dieses Abschnitts der Beschreibung bezogen wird, sowie von herkömmlichen Polymethylaluminoxanzusammensetzungen, die nicht im Wesentlichen frei von TMAL als darin vorhandener Spezies sind, wie durch ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produkts gemessen wird, verwendet werden kann. Es muss auch erkannt werden, dass das hier beschriebene Verfahren zur Bildung von Alkylaluminoxanen im Allgemeinen sowie zur Bildung von Polymethylaluminoxan brauchbar ist. In den meisten Fällen kann es wünschenswert sein, ein Polymethylaluminoxanprodukt mit einem niedrigen Gehalt an freiem TMAL zu erhalten. Die Menge des in der Aluminoxanzusammensetzung verbleibenden freien TMAL kann von sehr niedrigen Konzentrationen auf über 50% eingestellt werden, indem die Stöchiometrie und die Reaktionsbedingungen des Verfahrens geregelt werden.

[0012] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die vorliegende Erfindung die Synthese von Polymethylaluminoxanzusammensetzungen mit einer verbesserten Lösungsbeständigkeit, die auch die wünschenswerte Eigenschaft einer Verträglichkeit mit aliphatischen Kohlenwasserstofflösungsmittern wie Hexan, Heptan, Octan oder Decan haben. Das Methylaluminoxanprodukt ergibt bei der Polymerisation von Olefinmonomer(en) hohe Aktivitäten.

Beschreibung der Zeichnungen

[0013] Die Zeichnungen, die einen Teil dieser Beschreibung bilden, werden zusammen damit bereitgestellt, um bestimmte Attribute der vorliegenden Erfindung weiter zu veranschaulichen. [Fig. 1](#) veranschaulicht das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von kommerziell erhältlichem PMAO, wobei das Spektrum sowohl aus einem breiten Peak, der der Methylaluminoxanspezies zugeordnet wird, als auch einem getrennten zweiten Peak, der der Trimethylaluminiumspezies zugeordnet wird, besteht. [Fig. 2](#) zeigt ein PMAO-Produkt, das leicht handhabbar ist und gut funktioniert, aber im Wesentlichen frei von TMAL als getrennt mittels $^1\text{H-NMR}$ unterscheidbarer Spezies ist.

Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen

[0014] Wie gerade erwähnt wurde, betrifft eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Verfahren, umfassend einen Schritt der Bildung von katalytisch brauchbaren Methylaluminoxan-Zusammensetzungen durch die nicht hydrolytische Umwandlung von auf geeignete Weise konstituierten Alkylaluminoxan-Vorstufenzusammensetzungen.

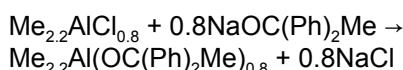
[0015] Bei der Alkylaluminoxan-Vorstufenzusammensetzung handelt es sich um eine Organoaluminium-Zusammensetzung, die so beschaffen ist, dass sie Alkylgruppen enthält, die anfänglich an Aluminium gebunden sind und zur Alkylierung von ebenfalls in der Vorstufe vorhandenen, eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung enthaltenden Gruppen fähig sind. Wenn die Alkylierung solcher Kohlenstoff-Sauerstoff enthaltender Gruppen erfolgt, werden während des Teils des vorliegenden Verfahrens, bei dem die Zwischenstufe zum gewünschten Aluminoxanprodukt umgewandelt wird, die in solchen Gruppen in der Vorstufe enthaltenen Sauerstoffatome in Alkylaluminiumreste eingearbeitet.

[0016] Für einen Durchschnittsfachmann ist ersichtlich, dass es viele Methoden zur Bildung der Alkylaluminoxan-Vorstufenzusammensetzung gibt, die eine gewisse Menge an Alkylaluminiumgruppen sowie etwas Kohlenstoff enthalten muss, der an Sauerstoff chemisch gebunden und gegenüber einer Alkylierung durch eine Alkylaluminiumgruppe anfällig ist. Für die Zwecke der Veranschaulichung der Beschaffenheit dieser Vorstufen-

zusammensetzungen macht die folgende Diskussion Beispiele für Verfahren zur Bildung von geeigneten Zusammensetzungen dieses Typs verfügbar. Diese Diskussion darf aber nicht dahingehend aufgefasst werden, dass sie die vorliegende Erfindung, die einen weiten Bereich von chemischen Spezies einschließen kann, ohne dass deren chemische Struktur genau bekannt ist, auf die speziellen, hier beispielhaft aufgeführten Methoden zum Beispiel zur Herstellung der bevorzugten Alkylaluminoxan-Vorstufenzusammensetzung einschränkt. Zum Beispiel erfolgt, wie aus der folgenden Beschreibung offensichtlich wird, wenn ein Keton wie Benzophenon mit einer Trialkylaluminiumverbindung wie Trimethylaluminium umgesetzt wird, eine Additionsreaktion. Beim Ergebnis handelt es sich um eine Zusammensetzung, die Alkylaluminiumgruppen (in diesem Fall Methylaluminium) und funktionelle Gruppen enthält, in denen Kohlenstoff auch an Sauerstoff gebunden ist (in diesem Fall eine funktionelle 1,1-Diphenylethoxygruppe):

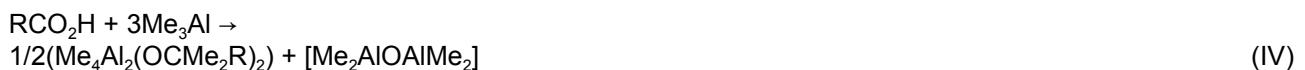


[0017] Analoge Vorstufenzusammensetzungen können auf alternative Arten gebildet werden, wie unten ausführlicher diskutiert wird. Als anderes Beispiel kann eine Salz-Metathesereaktion wie folgt dargestellt werden:



[0018] Wie zuvor erwähnt wurde, kann die Vorstufen-Zwischenzusammensetzung unter Verwendung eines Reagenz gebildet werden, das eine chemische Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung enthält. Geeignete Reagenzien, die verwendet werden können, können aus den Alkoholen, den Ketonen und den Carbonsäuren als repräsentative Beispiele ausgewählt sein. Ein besonders geeignetes anorganisches Reagenz, von dem gefunden wurde, dass es funktioniert, ist Kohlendioxid.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Vorstufenzusammensetzung genutzt, die durch eine Behandlung von Trimethylaluminium mit einer sauerstoffhaltigen organischen Verbindung wie einem Alkohol, Keton, einer Carbonsäure oder Kohlendioxid gebildet wird. Im Fall von Carbonsäuren oder Kohlendioxid bilden sich einige Aluminoxanreste (siehe zum Beispiel die anhängige Anmeldung U.S. Serial Nr. 08/651 290, eingereicht am 22. Mai 1996). In all diesen Fällen werden, wie im Fachgebiet wohlbekannt ist (siehe zum Beispiel die oben aufgeführten Literaturstellen zur erschöpfenden Methylierung und die darin aufgeführten Literaturstellen), Alkoxyaluminium- oder Arylalkoxyaluminiumreste gebildet. Die folgenden Gleichungen stellen mögliche, nicht einschränkende Beispiele für die Umsetzungen von Trimethylaluminium mit sauerstoffhaltigen organischen Molekülen zur Bildung von Aluminoxan-Vorstufenzusammensetzungen auf der Grundlage von Alkoxyaluminium oder Arylalkoxyaluminium dar (wobei R und R' gleich oder verschieden sind und aus Alkyl und/oder Aryl ausgewählt sind und TMAL Trimethylaluminium bedeutet):



[0020] Die am meisten bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Verwendung einer Carbonsäure oder von Kohlendioxid, weil beide eine Methylaluminoxan-Vorstufe bilden, die Alkoxyaluminium- oder Arylalkoxyaluminiumreste und die gewünschten Methylaluminoxanprodukte enthält.

[0021] Sobald diese bevorzugte Methylaluminoxan-Vorstufenzusammensetzung gebildet ist, ist die Schlüsselkomponente der vorliegenden Erfindung die thermische und/oder katalytische Umwandlung dieser Vorstufe unter Bildung der gewünschten, katalytisch baruchbaren Methylaluminoxan-Zusammensetzung. Obwohl der Stand der Technik lehrt, dass diese Vorstufenzusammensetzungen unter Bildung von erschöpfend methylierten organischen Derivaten umgewandelt werden können, offenbart er weder die Bildung von katalytisch aktiven Aluminoxan-Zusammensetzungen noch lehrt er die richtigen Bedingungen zur Bildung einer solchen katalytisch brauchbaren, Methylaluminoxan umfassenden Zusammensetzung. Eine kürzlich erschienene Übersicht im Stand der Technik (Comprehensive Organometallic Chemistry II, Band 1, S. 452) schlägt tatsächlich vor, dass Polymethylaluminoxan-Verfahren auf der Grundlage von Carbonsäurereagenzien "nicht zur Bildung von für katalytische Anwendungen geeigneten Aluminoxanen führen". Darüber hinaus erkennt der Stand der

Technik nicht die Löslichkeit in aliphatischen Lösungsmitteln und die verbesserte Lagerbeständigkeit der bevorzugten Produkte des Verfahrens sowie die Möglichkeit zur Herstellung des neuen Produkts mit einem niedrigen TMAL-Gehalt bestimmter Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung. Der Stand der Technik schweigt sich über die erschöpfende Methylierung von Kohlendioxid aus. Weiterhin haben wir, wie in den unten angegebenen Beispielen veranschaulicht wird, Bedingungen gefunden, unter denen diese Reaktion im Gegensatz zu den heterogenen Beispielen des Standes der Technik homogen bleibt.

[0022] Mit der vorliegenden Erfindung ist auch gefunden worden, dass die Bildung beispielsweise von PMAO mittels der vorliegenden Erfindung in bestimmten Ausführungsformen ein Produkt ergibt, das im Wesentlichen frei von TMAL ist, weil getrennt Signale für PMAO und TMAL im ^1H -NMR-Spektrum des Produkts nicht beobachtet werden.

[0023] Das Verfahren erzeugt im Vergleich zu hydrolytischen Verfahren zur Herstellung von Aluminoxanen, wie sie herkömmlicherweise im Fachgebiet bekannt sind, eine hohe Aluminiumausbeute. Das Verfahren ist auch dazu fähig, im Vergleich zu hydrolytischen Verfahren zur Herstellung von Aluminoxanen, wie sie herkömmlicherweise im Fachgebiet bekannt sind, Polymethylaluminoxan mit einer verbesserten Lagerbeständigkeit zu erzeugen. Schließlich ist das Verfahren dieser Erfindung anders als hydrolytische Verfahren zur Herstellung von Aluminoxanen, wie sie herkömmlicherweise im Fachgebiet bekannt sind, dazu fähig, Polymethylaluminoxan mit hoher Ausbeute in Gegenwart von aliphatischen Lösungsmitteln zu erzeugen.

[0024] Das bevorzugte Verfahren zur Umwandlung der Methylaluminiumoxan-Vorstufe besteht darin, gegebenenfalls eine katalytisch wirksame Menge von Methylaluminoxan mit der Vorstufe zuzugeben oder in situ zu bilden und das Material bei der geringsten Temperatur zu erwärmen, die ausreichend ist, um in einem vernünftigen Zeitraum eine Umwandlung zur gewünschten Methylaluminoxan-Zusammensetzung zu bewirken. Diese Reaktion kann auch durch die Erhöhung der Konzentration von organometallischen Spezies durch die Entfernung oder Einschränkung auf andere Arten der Lösungsmittelmenge erleichtert werden, sofern Lösungsmittel, bei dem es sich an diesem Punkt im Verfahren um einen optionalen Bestandteil handelt, vorhanden ist.

[0025] Ein bevorzugtes Verfahren zur Bildung von katalytisch brauchbaren Polymethylaluminoxanen, wobei die resultierende Polymethylaluminoxan-Zusammensetzung in bestimmten Ausführungsformen eine Polymethylaluminoxan-Zusammensetzung ist, die im Wesentlichen frei von Trimethylaluminium ist, umfasst die thermische und/oder katalytische Umwandlung einer zweckmäßig konstituierten Vorstufenzusammensetzung gemäß der obigen Beschreibung. Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der Vorstufenzusammensetzung ist eine Behandlung von Trimethylaluminium mit einer Carbonsäure oder mit Kohlendioxid. Wie von einem Durchschnittsfachmann jedoch anerkannt wird, gibt es viele andere Verfahren, die zur Herstellung der Vorstufenzusammensetzung, die in das gewünschte Endprodukt umgewandelt wird, verwendet werden können.

[0026] Gewünschtenfalls können trägergestützte Polyalkylaluminoxan-Zusammensetzungen hergestellt werden, indem die oben erwähnte Reaktion in Gegenwart eines geeigneten Trägermaterials durchgeführt wird. Alternativ können trägergestützte Alkylaluminoxane auch hergestellt werden, indem die Alkylaluminoxane dieser Erfindung in einem diskreten, getrennten Schritt gebildet und anschließend das Alkylaluminoxan mit dem Trägermaterial umgesetzt wird. Oxidische Trägermaterialien wie Siliciumdioxid sind besonders bevorzugt. Es ist bevorzugt, das Alkylaluminoxan in einem geeigneten, erwärmten Lösungsmittel bei einer Temperatur vorliegen zu haben, die hoch genug ist (z.B. wenigstens 85°C, vorzugsweise etwa 100°C), damit das Alkylaluminoxan in einer löslichen Form vorliegt und nach der Vereinigung mit dem Trägermaterial aus der Lösung austritt und den Träger berührt, wenn das gesamte System abkühlen gelassen wird.

[0027] Es ist jetzt gefunden worden, dass das nicht hydrolytische PMAO ("PMAO-IP") gegenüber herkömmlichem, hydrolytisch hergestelltem PMAO bei der Herstellung der oben erwähnten, trägergestützten Methylaluminoxane ("SMAO") überraschende Vorteile aufweist. Die PCT-Patentanmeldung Nr. WO 96/16092 beschreibt eine trägergestützte Katalysatorkomponente, die hergestellt wird, indem ein trägergestütztes, Aluminoxan enthaltendes Material unter einer Inertatmosphäre und bei einer Temperatur erwärmt wird, die ausreichend ist, um Aluminoxan am Trägermaterial zu fixieren. Bei dieser Veröffentlichung werden das Aluminoxan und der Träger zunächst in einem Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel, das vor dem Wärmebehandlungsschritt entfernt wird, in Kontakt gebracht. Diese Offenbarung beruht auf der Verwendung eines Aluminoxans, das durch die kontrollierte Hydrolyse von Trimethylaluminiumspezies hergestellt wird. Die vorliegende Anmeldung offenbart nicht hydrolytische Wege zu Aluminoxanen, die zuvor nicht auf das Problem der Herstellung einer trägergestützten Katalysatorkomponente angewandt worden sind. Überraschend ist gemäß der vorliegenden Erfindung gefunden worden, dass die Verwendung von nicht hydrolytischem Polymethylaluminoxan (PMAO-IP) statt herkömmlichem hydrolytischen Polymethylaluminoxan (PMAO) die Herstellung einer träger-

gestützten Aluminoxan-Katalysatorkomponente mit einer hohen Aluminiumausbeute, mit wenig extrahierbarem Aluminium, mit einer überlegenen Fähigkeit zur Bindung einer Übergangsmetallkomponente, und die zu einem Katalysator mit einer überlegenen Polymerisationsaktivität umgewandelt werden kann, ermöglicht. Wenn eine entsprechende trägergestützte Aluminoxankatalysatorkomponente aus herkömmlichem, hydrolytisch hergestelltem PMAO hergestellt wird, wurde eine schlechte Wiedergewinnung von Aluminium beobachtet, und die resultierende, trägergestützte Aluminoxan-Katalysatorkomponente wies eine unterlegene Fähigkeit zur Bindung beispielsweise von Zirkonium auf.

[0028] Wie von einem Durchschnittsfachmann anerkannt wird, sind die Aluminoxanprodukte, die mit dem vorliegenden Verfahren hergestellt werden können, als Cokatalysatoren in denjenigen Katalysatorsystemen mit einer Reaktionsstelle (auf der Grundlage von Metallocen) brauchbar, die bei der Polymerisation von Olefinmonomeren auf eine Weise, die zu derjenigen der gegenwärtigen Verwendung mit den gegenwärtig bekannten und auf diese Weise verwendeten Aluminoxan-Zusammensetzungen analog ist, brauchbar.

[0029] Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter veranschaulicht.

BEISPIELE

[0030] Es wurden standardmäßige Techniken, eine luftfreie Glovebox und Schlenk-Leitungen, eingesetzt. Polymerisationstests wurden in Hexan bei 85°C unter einem Gesamtdruck von 150 psig (Ethylen + Hexan + Wasserstoff) durchgeführt, wobei rac-Ethylenbisindenylzirconiumdichlorid:Trimethylaluminium 1:30 als Katalysatorvorstufenkomponenten verwendet wurden, wobei das Aluminoxan mit 1000:1 Al:Zr vorhanden war. Trimethylaluminium (37,2 Gew.-% Al) und Polymethylaluminoxan (PMAO) in Toluol (9,0 Gew.-% Al) wurden von Akzo Nobel Chemicals Inc., Deer Park, TX, erhalten und im erhaltenen Zustand eingesetzt. Benzophenon und Benzoësäure wurden von der Aldrich Chemical Co. erhalten, unter einer Stickstoffatmosphäre gehalten und ansonsten im erhaltenen Zustand eingesetzt.

BEISPIEL 1

[0031] Eine Lösung von Trimethylaluminium (2,00 g Trimethylaluminium, 15,6 g Toluol) wurde mit einer Benzophenonlösung (4,02 g Benzophenon, 15,6 g Toluol) behandelt, und die resultierende Mischung wurde für 1,5 h auf 60°C erwärmt, wodurch eine Lösung von Alkylaluminiumarylalkoxiden mit der Gesamtzusammensetzung $((C_6H_5)_2MeCO)_{0,8}AlMe_{2,2}$ erhalten wurde. Die Analyse dieses Produkts mit 1H -Analyse zeigte, dass es sich um eine Mischung der diskreten Verbindungen $((C_6H_5)_2MeCO)_1AlMe_2$ und $((C_6H_5)_2MeCO)_1Al_2Me_5$ handelte. Dieses Produkt konnte im vorliegenden Zustand für viele Stunden auf 60°C erwärmt werden und blieb nach dem 1H -NMR unverändert.

[0032] Eine katalytische Menge PMAO (0,35 g, 9,0 Gew.-% Al) wurde zur Alkylaluminiumarylalkoxid-Lösung gegeben, und die Mischung wurde für 3,2 h auf 60°C erwärmt. Am Ende dieses Zeitraums zeigte eine Analyse mittels 1H -NMR, dass Alkoxyaluminium-Spezies nicht mehr vorhanden waren und dass Aluminoxanreste vorhanden waren. Ein Ethylen-Polymerisationstest, der mit herkömmlichem, von Akzo Nobel Chemicals Inc. hergestellten PMAO normalerweise etwa 700 kg PE/g Zr/h ergibt, ergab, wenn stattdessen dieses Polymethylaluminoxan verwendet wurde, 1380 kg PE/g Zr/h.

BEISPIEL 2

[0033] Eine Lösung von Trimethylaluminium (2,00 g Trimethylaluminium, 3,10 g Toluol) wurde mit einer Lösung von Benzoësäure (1,35 g Benzoësäure in 18,4 g Toluol) bei 0°C behandelt. Methangas entwickelte sich. Eine 1H -NMR-Analyse zeigte, dass diese Mischung PhMe₂COAl- und Me-Al- und Al-O-Al-Reste enthielt. Wenn diese Mischung für 24 h auf 80°C erwärmt wurde, trat keine Änderung auf.

[0034] Eine katalytische Menge PMAO (0,83 g, 9,0 Gew.-% Al) wurde zur Alkylaluminiumalkoxid- und Aluminoxan-Lösung gegeben, und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, wodurch eine klare, leicht viskose Flüssigkeit erhalten wurde. Diese Flüssigkeit wurde für 1 h 55 min auf 80°C erwärmt, wodurch ein klarer, amorpher, in Toluol löslicher Feststoff erhalten wurde. Eine 1H -NMR-Analyse zeigte, dass Alkoxyaluminumspezies nicht mehr vorhanden waren und dass Aluminoxanreste vorhanden waren. Weil keine unlöslichen Aluminium enthaltenden Nebenprodukte gebildet wurden, ergab dieses Präparat eine quantitative Ausbeute eines katalytisch brauchbaren Polymethylaluminoxans. In einem bei 50°C durchgeführten Test einer beschleunigten Alterung blieb das mittels dieses Beispiels hergestellte Polymethylaluminoxan für bis zu 10 Tage klar, homogen und frei von Gelen, während ein herkömmliches, hydrolytisch hergestelltes, kommerzielles PMAO innerhalb

von drei bis fünf Tagen bei derselben Temperatur eine Gelbildung ergab. Ein Ethylenpolymerisationstest unter Verwendung dieses Polymethylaluminoxans ergab 680 kg PE/g Zr/h.

BEISPIEL 3

[0035] TMAL (15,00 g) wurde mit Toluol (9,25 g) vermischt und dann mit Kohlendioxid (3,74 g) bei Raumtemperatur umgesetzt, wodurch eine Alkoxyaluminium und Alkylaluminoxan enthaltende PMAO-Vorstufenzusammensetzung erhalten wurde. Diese Mischung wurde für 24 h bei 100°C erwärmt, wodurch eine klare, viskose Flüssigkeit erhalten wurde, deren $^1\text{H-NMR}$ zeigte, dass sie zu PMAO umgewandelt worden war. Alkoxyaluminiumspezies waren mittels NMR-Analyse nicht mehr nachweisbar. Weil keine unlöslichen, aluminiumhaltigen Nebenprodukte gebildet wurden, ergab dieses Präparat eine quantitative Ausbeute an katalytisch brauchbarem Polymethylaluminoxan. Ein Polymerisationstest unter Verwendung dieses Materials ergab in einem 30-min-Test 2400 kg PE/g Zr/h.

BEISPIEL 4

[0036] Unter Verwendung desselben, in Beispiel 2 beschriebenen Verfahrens wurde TMAL (8,00 g) in 9,51 g Toluol mit unverdünnter Benzoesäure (5,40 g) behandelt, wodurch eine Arylalkoxyaluminium enthaltende Methylaluminoxan-Vorstufe erhalten wurde. Eine Erwärmung dieser Mischung bei 80°C für 5 h ergab eine Umwandlung zu PMAO. Weil keine unlöslichen Aluminium enthaltenden Nebenprodukte gebildet wurden, ergab dieses Präparat eine quantitative Ausbeute an katalytisch brauchbarem Polymethylaluminoxan.

[0037] [Fig. 1](#) zeigt den Me-Al-Bereich eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von herkömmlichem PMAO, das aus einer kommerziellen Quelle erhalten wurde. Das Spektrum enthält klar zwei Signale, ein breites Signal aufgrund der Methylaluminoxanspezies und ein schärferes Signal aufgrund der Trimethylaluminiumspezies. [Fig. 2](#) zeigt denselben Bereich des Spektrums von PMAO, das in diesem Beispiel hergestellt wurde. Anders als beim kommerziell erhältlichen PMAO zeigt das Material dieser Erfindung im dargestellten Bereich nur ein breites Signal. Das Produkt ist im Wesentlichen dahingehend frei von TMAL, dass kein getrenntes ^1H -Signal von TMAL unterscheidbar ist.

BEISPIEL 5

[0038] Eine Lösung von Trimethylaluminium (8,0 g in 4,94 g Decan) wurde in einem Zeitraum von 8 h mit Kohlendioxid (1,9 g Kohlendioxid) behandelt. Eine Analyse mittels $^1\text{H-NMR}$ zeigte, dass diese Mischung $(\text{CH}_3)_3\text{CO-Al}$, $\text{CH}_3\text{-Al}$ - und Al-O-Al -Reste enthielt. Das Erwärmen dieser Probe für 24 h bei 100°C bewirkte keine Änderung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums. Wenn die Reaktionsmischung aber für 5 h bei 120°C erwärmt wurde, wurde die Reaktionsmischung leicht trübe, wobei sich nach dem Abkühlen eine viskose Flüssigkeit bildete. Weil es nicht möglich war, feste, Aluminium enthaltende Nebenprodukte von diesem Produkt abzutrennen, ergab dieses Präparat eine quantitative Ausbeute von katalytisch brauchbarem Polymethylaluminoxan. Eine $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte Signale des Decanlösungsmittels, Signale von Spuren restlichen t-Butoxys und ein breites Signal aufgrund der Methylaluminoxan-Spezies.

[0039] Ein Ethylenpolymerisationstest unter Verwendung des in diesem Beispiel hergestellten Polymethylaluminoxans ergab 1100 kg PE/g Zr/h.

BEISPIELE 6–15

[0040] Alle Handhabungen in diesen Beispielen wurden mit den besten verfügbaren luftfreien Techniken einschließlich Schlenkleitungsmanipulationen und Inertatmosphären-Glovebox-Techniken durchgeführt. Eine online erfolgende Überwachung der Atmosphäre in der Box zeigte gewöhnlich 0,1–1,5 ppm Sauerstoff (mit kurzen Ausreißern von 2–6 ppm, wenn die Vorkammerklappe geöffnet wurde) und 0,5–3 ppm Wasser (mit Ausreißern von etwa 6 ppm). Polymerisationstests wurden in einem ummantelten 1-l-ZIPPERCLAVE-Autoklav aus rostfreiem Stahl von Autoclave Engineers durchgeführt. Die Polymerisationsreaktionen wurden mit 10,3 bar g (150 psig) Ethylen durchgeführt, das bei Bedarf einem Reaktor zugeführt wurde, der mit 25–50 mg des Katalysators (der in Abhängigkeit von der erwarteten Aktivität und der geplanten Testdauer 1–2 μmol Zr enthielt), 500 ml Hexan und 2 mmol TEAL (als Radikalfänger vorhanden) befüllt war. Vor jedem Polymerisationstest wurde der Reaktorkörper entfernt und für 1 h bei 100°C–120°C im Ofen getrocknet (wobei Wasser aus dem Heiz-/Kühlmantel abgelassen wurde). Der Reaktor wurde immer montiert, wenn der Körper noch offenwarm war, und für 15–30 min mit Stickstoff gespült, während der Reaktor etwas abkühlte. Nach dem Spülen wurde das Umlaufbad wieder angeschlossen und der Reaktor auf 50°C erwärmt. Der Reaktor wurde mit TEAL (0,2

mmol) in Hexan (300 ml) vorbehandelt.

[0041] Vor der Verwendung wurde in Form von Mikrokügelchen vorliegendes Kieselgel, DAVISON 948, durch Kalzinieren in einem Stickstoff-Wirbelbett dehydratisiert. Das in dieser Arbeit verwendete Siliciumdioxid ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

[0042] Nicht hydrolytisch hergestelltes Polymethylaluminoxan (PMAO-IP) wurde nach den allgemeinen Lehren des hier enthaltenen Beispiels 3 hergestellt.

Kalzinierungsergebnisse

	Kalzinierungstemperatur, °C	Gewichtsverlust (%)	Rest-OH mmol/g
Siliciumdioxid A	200 °C	3,9	1,52
Siliciumdioxid B	400 °C	6,2	1,06
Siliciumdioxid C	400 °C	5,5	1,06
Siliciumdioxid D	600 °C	7,1	0,65
Siliciumdioxid E	600 °C	6,2	0,71

Allgemeines Verfahren zur Herstellung von SMAO:

[0043] Hierbei handelt es sich um das Verfahren, das für alle Proben in den Tabellen 2 und 3 verwendet wurde. Ein Dreihals-Glasreaktor (250 ml), der mit einem Gaseinlass, einem Gasauslass mit einer Barriere aus gefrittetem Glas, einem Temperatursensor und einem Überkopfrührer (halbmondförmiges Paddel) ausgestattet war, wurde unter eine Stickstoffatmosphäre gesetzt und mit 10,11 g Siliciumdioxid (Siliciumdioxid D) befüllt. Toluol (45 g) wurde zugegeben, wodurch eine Aufschämmung gebildet wurde, und das Rühren wurde begonnen. Ein Aliquot einer PMAO-IP-Lösung (14,91 g, 14,8 Gew.-% Al) wurde dann über 0,5 h unter Rühren bei 23–24°C tropfenweise zugegeben. Nach Abschluss der Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf 100°C erwärmt, um die Lösung des PMAO-IP zu gewährleisten, und für 1 h auf dieser Temperatur gehalten. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie mittels einer Kanüle aus einem Polyethylenrohr mit einem Außendurchmesser von 0,635 cm (1/4 inch) in einen Dreihals-Glasreaktor (250 ml) mit einer Bodenfritte übertragen, der mit einem Gaseinlass, einem Gasauslass mit einer Barriere aus gefrittetem Glas und einem Temperatursensor ausgestattet war. Der Überstand wurde entfernt, und das SMAO-Produkt wurde durch Filtration durch die Bodenfritte entfernt. Das Filtrat wurde aufgefangen und zur Analyse zur Seite gestellt. Das SMAO wurde dann in einem Bad bei 50°C unter Vakuum getrocknet, wodurch ein fließfähiges Pulver erhalten wurde. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen 2 und 3 zusammengefasst:

Tabelle 2. Zusammenfassung der Daten zur Herstellung von SMAO

	SiO ₂	SiO ₂ (g)	PMAO	PMAO (Gew.-% Al)	Toluol (g insgesamt)	SMAO (g)	SMAO (Gew.-% Al)
Vergl. Bsp. A	Siliciumdioxid B	5,0	Üblich	9,0	60,2	5,5	9,7
Beispiel 6	Siliciumdioxid A	10,0	PMAO-IP	14,8	89,41	13,2	12,2
Beispiel 7	Siliciumdioxid C	20,0	PMAO-IP	15,1	186,7	20,97	11,4
Beispiel 8	Siliciumdioxid D	10,0	PMAO-IP	14,8	90,2	12,83	12,3
Beispiel 9	Siliciumdioxid E	10,0	PMAO-IP	13,3	66,2	14,1	14,1
Beispiel 10	Siliciumdioxid E	100	PMAO-IP	13,3	801	144	13,3

Tabelle 3. Zusammenfassung der SMAO-Präparate

Probe	Al:SiO ₂ ¹ (g/g)	Al (Gew.-%)	% Al als SMAO ²	Al in Lösung ³ (Gew.-%)	Lösliche % Al ⁴
Vergl. Bsp. A	0,18	9,7	60	0,43	16
Beispiel 6	0,18	12,2	91	0,13	8
Beispiel 7	0,18	11,4	68 ⁵	0,28	6
Beispiel 8	0,18	12,3	88	<0,01	0
Beispiel 9	0,22	14,1	90	<0,01	0
Beispiel 10	0,22	13,3	87	<0,01	0

¹ Zugegebene Gramm Aluminium, dividiert durch die zugegebenen Gramm dehydratisiertes Siliciumdioxid.

² Anteil des im SMAO zurückgewonnenen Aluminiums, ausgedrückt in Prozent

³ Aluminiumkonzentration im Überstand, der vom SMAO-Präparat abdekantiert oder abfiltriert wurde.

⁴ Anteil des im Filtrat oder abdekantierten Material zurückgewonnenen Aluminiums, ausgedrückt in Prozent.

⁵ In dieser Probe traten einige unübliche Handhabungsverluste auf.

Umwandlung zum Katalysator:

[0044] Die SMAO-Proben in Tabelle 3 wurden in Ethylen-Polymerisationskatalysatoren auf der Grundlage einer Stelle umgewandelt, indem bis zu 1 Zr:100 Al mit dem SMAO aus einer Lösung eines Bisindenylidimethylzirkoniums (BIZ-M) in Toluol verbinden gelassen wurden. Ein 250-ml-Katalysatorherstellungskolben (Dreihalskolben mit Bodenfritte) mit einem Gaseinlassadapter mit Ace-Gewinde, der ein Thermoelement, einen Stopfen und einen Gasadapter mit Fritte umfasste, wurde zusammengestellt und auf Dichtigkeit im Vakuum getestet. Die Vorrichtung wurde in der Glovebox mit 5 g der ausgewählten SMAO-Probe befüllt, und der mittlere Stopfen wurde durch die Welle eines Überkopfrührers ersetzt. Gleichzeitig wurden eine 10-g- und drei 15-g-Portionen trockenes Toluol in verschlossenen Serum-Probeampullen eingerichtet. Zu diesem Zeitpunkt wurde auch eine 50-ml-Septumflasche mit BIZ-M (gewöhnlich etwa 100 mg) und einem kleinen Rührstab vorbereitet. Es wurde genug Toluol (normalerweise 30 g) zugegeben, um eine vollständige Auflösung zu bewirken.

[0045] Die erste 10-g-Portion Toluol wurde, wobei mit einer Schlenk-Leitung gearbeitet wurde, verwendet, um das Siliciumdioxid aufzuschmelzen. Dann wurde mit einem gelinden Rühren begonnen. Dann wurde genug BIZ-M-Lösung zugegeben, um in der SMAO-Probe 1 Zr:100 Al zu erhalten, und die Mischung wurde für 1 h bei 50°C erwärmt und dann filtriert. Der Katalysator wurde dann mit zwei der 15-g-Toluolportionen gewaschen. Alle Filtrate wurden vereinigt.

[0046] Der Rührer wurde durch einen Stopfen ersetzt, und der Katalysator wurde bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet, bis kein Aufspritzen des Katalysators in Fontänen (aufgrund eines Ausgasens von Lösungsmitteldämpfen) mehr beobachtet wurde (gewöhnlich nach weniger als 30 min). Danach wurde der Katalysator für weitere 30 min bei Raumtemperatur und dann für weitere 30 min bei 35°C getrocknet. In den folgenden Tabellen 4–6 ist eine Zusammenfassung der Katalysatorpräparate und der Leistungswerte aufgeführt:

Tabelle 4. Zusammenfassung der Katalysatorherstellung.⁶

SMAO-Probe	Katalysator-probe	Al ⁷ Gew.-%	Al ⁸ Rück-gewinnung	Lösliches Al ⁹ Gew.-%	Zr ¹⁰ Gew.-%	Zr ¹¹ Rück-gewinnung	Lösliches Zr ¹² ppm	Al/Zr-Verhältnis	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)
Vgl. A	Vgl. B	8,3	81	0,13	0,21	47	74	133	15	56	83
Bsp. 6	Bsp. 11	11,9	96	0,03	0,39	90	<8	103	25	51	76
Bsp. 7	Bsp. 12	11,4	74	<0,01	0,38	96	<8	101	30	53	80
Bsp. 8	Bsp. 13	11,9	88	<0,01	0,40	96	<8	101	20	49	73
Bsp. 9	Bsp. 14	13,9	93	<0,01	0,43	85	<8	109	22	48	72
Bsp. 10	Bsp. 15	13,3	95	<0,01	0,44	92	<8	102	17	51	79

- 6 Verwenden Sie Tabelle 3 als "Schlüssel" für die Proben in dieser und den folgenden Tabellen.
- 7 Aluminiumkonzentration im isolierten Katalysator.
- 8 Anteil des im isolierten Katalysator zurückgewonnenen Aluminiums, ausgedrückt als Prozent.
- 9 Aluminiumkonzentration im vom Katalysatorpräparat abdekantierten oder abfiltrierten Überstand.
- 10 Zirkoniumkonzentration im isolierten Katalysator.
- 11 Im isolierten Katalysator zurückgewonnener Zirkoniumanteil, ausgedrückt als Prozent.
- 12 Aluminiumkonzentration im vom Katalysatorpräparat abdekantierten oder abfiltrierten Überstand.

Tabelle 6. Zusammenfassung der Leistungsergebnisse.

SMAO-Probe	Kat.-probe	Aktivität kg PE/g/h	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	PBD g/ml
Vgl. A	Vgl. B	0,5	-	-	-	0,39
Bsp. 6	Bsp. 11	0,6	306	388	468	0,32
Bsp. 7	Bsp. 12	0,7	-	-	-	0,34
Bsp. 8	Bsp. 13	0,65	-	-	-	0,34
Bsp. 9	Bsp. 14	1,6	432	507	573	0,36
Bsp. 10	Bsp. 15	1,3	392	451	492	0,36

[0047] Die obigen Daten zeigen, dass PMAO-IP vollständiger an kalziniertes Siliciumdioxid statt an herkömmliches PMAO-IP bindet, wodurch die Herstellung von SMAO mit einer höheren Aluminiumbeladung ermöglicht wird und ein SMAO erhalten wird, das vollständiger an Zirkoniumspezies bindet, wodurch ein aktiverer Katalysator gebildet wird.

[0048] Weil die obigen Beispiele nur bestimmte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung veranschaulichen, dürfen sie nicht in einem einschränkenden Sinn aufgefasst werden. Der beantragte Schutzmfang ist in den folgenden Ansprüchen aufgeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren, umfassend die Schritte der

- i) Bildung einer Aluminoxan-Vorstufe durch die Umsetzung einer Trialkylaluminiumverbindung oder einer Mischung von Trialkylaluminiumverbindungen mit einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung enthaltenden Verbindung,
- ii) nichthydrolytischen Umwandlung der Vorstufe gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels mittels einer thermischen und/oder katalytischen Umwandlung zur Bildung einer katalytisch brauchbaren Aluminoxan-Zusammensetzung,
- iii) gegebenenfalls der Fixierung des Aluminoxans von Stufe ii) auf einem Träger und der
- iv) Verwendung des gegebenenfalls trägergestützten Aluminoxans von Stufe ii) oder Stufe iii) bei der Polymerisation eines Olefinmonomers (von Olefinmonomeren).

2. Verfahren nach Anspruch 1; wobei die Aluminoxan-Vorstufenzusammensetzung durch die Umsetzung einer Trialkylaluminiumverbindung oder einer Mischung von Trialkylaluminiumverbindungen mit Kohlendioxid gebildet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Aluminoxan-Vorstufenzusammensetzung durch die Umsetzung einer Trialkylaluminiumverbindung oder einer Mischung von Trialkylaluminiumverbindungen mit einer Verbindung, die aus der aus Alkoholen, Ketonen und Carbonsäuren bestehenden Gruppe ausgewählt ist, erhalten wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Vorstufenzusammensetzung thermisch umgewandelt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei eine Mischung von Trialkylaluminiumverbindungen genutzt wird, die Trimethylaluminium und eine oder mehr Trialkylaluminiumverbindungen mit einer Alkylgruppe mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen umfasst.

6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das gegebenenfalls trägergestützte, katalytisch brauchbare Aluminoxan in der Zusammensetzung von Schritt ii) bei der Polymerisation eines Olefinmonomers (von Olefinmonomeren) als Cokatalysator in einem Katalysatorsystem mit einer Reaktionsstelle (auf Metallocen-Grundlage) verwendet wird.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

FIG. I

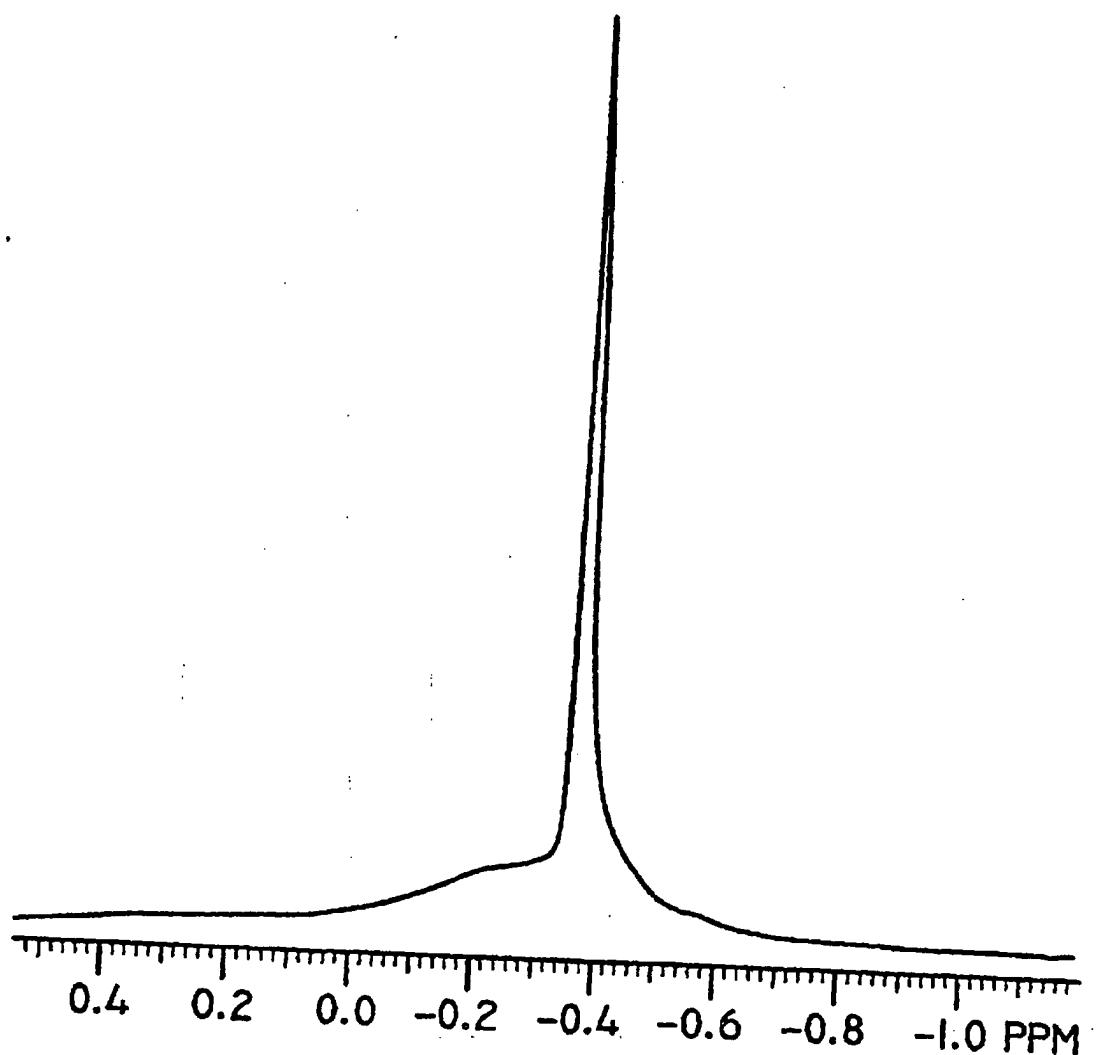


FIG. 2

