

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 942993 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **942993**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07F 5/06
C08F 4/646
C08F 10/00
C08F 4/64 (2006.01)

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **21.06.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **21.06.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **23.12.1994**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

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

22.06.1993 US 080899

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Phillips Petroleum Company, Fifth and Keeler, Bartlesville, OK 74006, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Geerts, Rolf Leonard, Bartlesville, OK 74006, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Organoaluminoksidituote ja sen käyttö

Organo-aluminoxyprodukt och användning av densamma

Organoaluminoksituote ja sen käyttö - Organo-aluminoxipro-
dukt och användning av densamma

- 5 Tämä keksintö koskee aluminoksituotteita. Tässä käytettynä
termi organo-aluminoksi viittaa orgaanisiin yhdisteisiin,
joissa on lukuisia alumiiniatomeja, jotka ovat sitoutuneet
vähintään kahteen happiatomiin. Toisessa kohdassaan tämä
10 keksintö kohdistuu menetelmään orgaanisten aluminoksaanien
modifioimiseksi niiden tekemiseksi sopiviksi käyttää hiuk-
kasmuotoisessa polymeroinnissa. Vielä muussa kohdassaan
tämä keksintö koskee metalloseenikatalyyttiä, joka sisältää
modifioitua orgaanista aluminoksaania. Vielä muussa kohdas-
15 saan tämä keksintö koskee menetelmää olefiinin polymeroimi-
seksi käyttäen modifioitua orgaanista aluminoksaania.

Orgaaniset aluminoksaanit ovat eräs aluminoksiyhdisteen
muoto. Orgaanisia aluminoksaaneja voidaan valmistaa hydro-
lysoimalla osittain hydrokarbyyli-alumiiniyhdisteitä. Täl-
20 laisten aluminoksaanien on havaittu olevan hyödyllisiä use-
issa eri kemiallisissa reaktioissa mukaanluettuna käyttö
polymerointikatalyytteihin tarkoitettuina katalyyttikom-
ponentteina, erityisesti korkea-aktiivisissa metal-
loseenikatalyyttisysteemeissä.

25

Tällaisten aluminoksaanien ja metalloseenien yhdistelmän on
osoitettu olevan hyödyllisiä tietyn tyyppisiin olefiinien
polymerointeihin. Eräs varhaisimmista patenteista, joka
sisältää tällaisen paljastuksen, on U.S. patentti 3 242
30 099, jonka paljastukset liitetään viitteenä tähän esityk-
seen. Tällaisia metalloseenikatalyyttejä on käytetty homo-
geenisessa liuospolymeroinnissa. Koska tällaiset homogeeni-
set katalyyttisysteemit ovat liukoisia polymerointiväliai-
neeseen, havaitaan yleensä, että tuloksena olevalla poly-
35 meerilla on alhainen irtopainotiheys.

30

35

Edelleen yritysten käyttää metalloseeni/aluminoksaanikatalyyttejä liete- tai hiukkasmuototyyppisessä polymeroinnissa ei ole tähän saakka havaittu olevan kaupallisesti mahdollisia. Liete- tai hiukkasmuotoisessa polymeroinnissa polymerointiolosuhteet valitaan siten, että polymeerista muodostuu erillisiä hiukkasia, jotka ovat liukenemattomia polymerointireaktion väliaineeseen polymeroinnin aikana. On havaittu, että kun tällaisia hiukkasmuotoisia polymerointeja suoritetaan metalloseeni/aluminoksaanikatalyyttisysteemien läsnäollessa, suuria määriä polymeerimateriaalia muodostuu polymerointiastian pinnoille. Tämä karstoittuminen on erityisen vahingollista hiukkasmuotoisessa prosessissa, sillä se saa aikaan haitallisen vaikutuksen lämmönsiirtoon ja johtaa myös tarpeeseen puhdistaa reaktori ajoittain ellei jatkuvasti. Jotta metalloseeni/aluminoksaanikatalyytti olisi hyödyllinen kaupallisessa jatkuvatoimisessa, hiukkasmuotoisessa prosessissa, kuten niissä, joissa käytetään silmukkareaktoria, on välttämätöntä käyttää katalyyttisysteemiä, joka ei aiheuta merkittäviä määriä reaktorin karstoittumista.

On tunnettua, että aluminoksaanin kiiteä muoto voidaan saada käsittelemällä kaupallista organoaluminoksaaniliuosta vastaliuottimella; kuitenkin myös tämän kiinteän aineen on havaittu aiheuttavan reaktorin karstoittumista lietepolymeroinneissa. Silloinkin, kun vastaliuotinta käytetään aluminoksaanin saostamiseen liukenemattomalle hiukkasmaiselle kantoaineelle, reaktorin karstoittuminen on yhä ongelma liete-, ts. hiukkasmuotoisessa polymeroinnissa.

Tämän keksinnön tavoitteena on saada aikaan uusi organoaluminoksikoostumus, joka samalla, kun se on yhä aktiivinen siirtymämetallia olevan polymerointikatalyytin kerakatalyyttinä, se ei aiheuta merkittävää reaktorin karstoittumista hiukkasmuotoisessa prosessissa.

Tämän keksinnön muu kohta koskee menetelmää tämän uuden organoaluminoksoostumuksen valmistamiseksi.

5 Vielä muu tämän keksinnön kohta koskee polymerointikatalyyttisysteemejä, jotka sisältävät siirtymämetalliyhdistettä ja uutta organoaluminoksoostumusta.

10 Yhä edelleen muuna kohtana on aikaansaada kiinteä organoaluminoksoostumus, jonka pinta-ala on suurempi kuin kiinteällä aineella, joka saadaan alipainetislaamalla aluminoksaaniliuosta. On valmistettu tämän keksinnön kiinteitä aineita, joiden pinta-ala on jopa 300 m²/g BET-kokeella määritettynä.

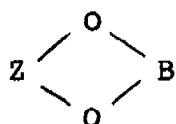
15 Muuna tavoitteena on saada aikaan stabiili, kiinteä metalloseenipolymerointikatalyytti, joka koostuu metalloseenin ja tämän keksinnön kiinteän aluminoksaanin yhdistelmästä.

20 Yhä edelleen muu tämän keksinnön kohta koskee olefiinien polymerointia käyttäen kerakatalyyttinä uutta organoaluminoksoostumusta, erityisesti hiukkasmuotoisissa polymeroinneissa.

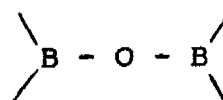
25 Muut tämän keksinnön kohdat, tavoitteet ja edut käyvät ilmi tekniikkaan perehtyneille, joilla on etunaan seuraava selostus.

30 Kuvio 1 on graafinen esitys, joka kuvaa sen kiinteän aineen ¹³C-NMR-spektriä, joka saadaan kaupallisen metyyli-aluminoksaanin reaktiosta katekoliboraanin kanssa.

35 Tämän keksinnön mukaisesti kiinteä organoaluminoksoituote valmistetaan antamalla orgaanisen aluminoksaanin reagoida happamasta vedystä vapaan orgaanisen boraaniyhdisteen kanssa, jossa on



tai



5 funktionaalisuutta. (Tässä käytettynä sanonnan "happamasta vedystä vapaa" tarkoitetaan viittaavan boraaniyhdisteisiin, jotka ovat vapaita funktionaalisuudesta, jossa on aktiivista hapanta vetyä, esim. hydroksivetyjä, happovetyjä ja fenolisia vetyjä).

10

Tämän keksinnön muun kohdan mukaisesti katalyyttisysteemi, joka soveltuu olefiinien polymerointiin, valmistetaan yhdistämällä ko. uusi organoaluminoksoostumus siirtymämetallipohjaiseen olefiinipolymerointikatalyyttiin.

15

Vielä muuna tämän keksinnön tavoitteena on saada aikaan suhteellisen stabiili kiinteä olefiinin polymerointikatalyytti, joka sisältää metalloseenia ja tämän keksinnön kiinnittää aluminoksoostumusta.

20

Vielä muun tämän keksinnön kohdan mukaisesti aikaansaadaan menetelmä polyolefiinien valmistamiseksi, jossa menetelmässä saatetaan vähintään yksi olefiini sopivissa olosuhteissa kosketukseen katalyyttisysteemin kanssa, joka sisältää sopivaa katalyyttiä ja tämän keksinnön organoaluminoksoostumusta. Vielä muun tämän keksinnön kohdan mukaisesti aikaansaadaan uusi organoaluminoksoostumus, joka on peräisin aluminoksaanin reaktiosta boraaniyhdisteen kanssa.

30

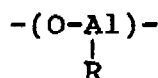
Tämän keksinnön mukaisesti orgaanisia aluminoksaaneja modifioidaan uuden kiinteän organoaluminoksoostumuksen tuottamiseksi, jota voidaan käyttää kerakatalyyttinä olefiinin polymeroinnissa.

35

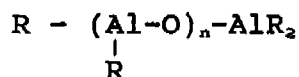
Tunnetaan erilaisia tekniikoita orgaanisten aluminoksaanien valmistamiseksi. Erääseen tekniikkaan kuuluu veden hallittu

lisäys trialkyyli-alumiiniin. Toiseen tekniikkaan kuuluu trialkyyli-alumiinin ja hiilivedyn yhdistäminen yhdisteeseen, joka sisältää adsorptiovetä, tai suolaan, joka sisältää kidevetä. Tämän keksinnön katsotaan soveltuvan mille tahansa kaupallisesti saataville orgaanisille aluminoksaaneille, jotka liukenevat hiilivetyyn.

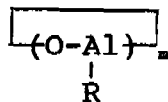
Orgaanisten aluminoksaanien tarkka rakenne on usein suuren keskustelun aiheena tiedemiesten kesken. Yleisesti on hyväksytty, että aluminoksaanit ovat oligomeerisia, lineaarisia, ja/tai syklisiä hydrokarbyyli-aluminoksaaneja, joissa on toistuvia yksiköitä, joilla on kaava



Tyypillisesti lineaaristen aluminoksaanien sanotaan sisältävän oligomeereja, joilla on kaava:



Oligomeerisilla, syklisillä aluminoksaaneilla katsotaan yleensä olevan kaava:



Edellä esitetyissä kaavoissa R on hydrokarbyyliryhmä, tyypillisesti C₁₋₈-alkyyli-ryhmä ja n on tyypillisesti 2-50, edullisesti 4-40, m on tyypillisesti 3-50, edullisesti 4-40. Yleensä aluminoksaanit ovat aktiivisempia polymerointikatalyytteinä, kun m ja n ovat yli 4, edullisemmin vähintään noin 10. Tyypillisesti aluminoksaaneissa, joita käytetään olefiinien polymeroinnissa, R on pääasiassa metyyli- tai etyyli-ryhmä. Edullisesti vähintään noin 30 mooliprosen-

tissa toistuvista yksiköistä on ryhmä R, joka on metyyli-ryhmä ja edullisemmin vähintään 50 mooliprosentissa ja vielä edullisemmin vähintään 70 mooliprosentissa toistuvista yksiköistä ryhmä R on metyyli-ryhmä.

5

Jotkut asiantuntijat arvelevat, että tuloksena oleviin oligomeerisiin aluminoksaanituotteisiin on liittynyt merkittäviä määriä reagoimattomia, mutta kuitenkin jollakin tavoin voimakkaasti sitoutuneita trialkyyli-alumiineja. Joillakin tutkijoilla on ollut jopa teoria, että ehkä aluminoksaaniin liittyneet trialkyyli-alumiinit ovat itse asiassa se materiaali, joka tekee aluminoksaanista tehokkaan kerakatalyyttinä metalloseenien ja muiden siirtymämetallia olevien olefiinien polymerointikatalyyttien kanssa. Kts. L. Resconi et al., Macromolecules, 1990 (23), 4489-4491.

15

Katsotaan, että tätä keksintöä voidaan soveltaa mihin tahansa edellä selostetuista aluminoksaaneista. Aluminoksaaneja saadaan yleensä kaupallisesti hiilivetyliuosten, yleensä aromaattisten hiilivetyliuosten muodossa, sillä aktiivisemmat korkean moolimassan aluminoksaanit ovat yleensä liukenemattomia alifaattisiin hiilivetyihin. Ellei näitä näytteitä ole saatettu erikoiskäsittelyyn, ne sisältävät tyypillisesti trialkyyli-alumiinia samoin kuin oligomeerista aluminoksaania. Trialkyyli-alumiineihin kuuluvat yleisesti ne, joissa alkyyliryhmät sisältävät 1-8 hiiliatomia, yleisimmin 1-2 hiiliatomia.

20

25

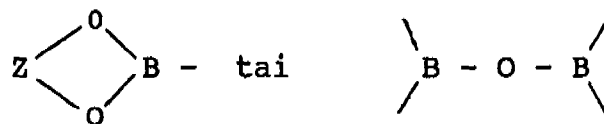
30

35

Esillä oleva keksintö on erityisen hyödyllinen aluminoksaaniliuosten modifioinnissa, jotka sisältävät sekä trialkyyli-alumiineja että aluminoksaaneja, erityisesti aluminoksaaneja, joissa edellä esitetyn kaavan n on vähintään noin 2 ja m on vähintään noin 3 ja vieläkin edullisemmin joissa n ja m ovat molemmat yli 4. Esillä olevassa keksinnössä käytettäviä edullisia aluminoksaaneja ovat ne, joissa R edellä esitetyissä kaavoissa on metyyli- tai etyyli-ryhmä,

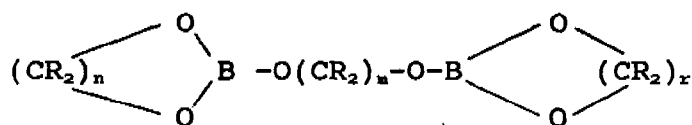
edullisesti metyyliiryhmä.

Tämän keksinnön menetelmässä kiinteän organoaluminoksykoos-
tumuksen valmistamiseksi saatetaan organoaluminoksaanin
5 liuos kosketukseen sopivan määrän kanssa happamasta vedystä
vapaata orgaanista boraaniyhdistettä, joka sisältää

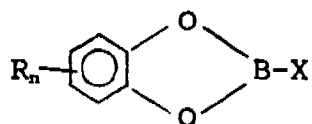


funktionaalisuutta, sopivissa olosuhteissa, joissa kaavois-
sa Z on sillan muodostava yksikkö kahden happiatomin välilil-
15 lä.

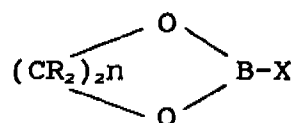
Esimerkkejä tällaisista yhdisteistä ovat yhdisteet, joilla
on kaava



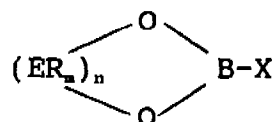
ja



ja



ja



ja R_2BOBR_2 , joissa R on riippumattomasti valittu vety- ja hydrokarbyyliradikaaleista, edullisesti aryyli- tai alkyy-
 liradikaaleista, joissa on 1-20 hiiliatomia; n, m ja r ovat
 kokonaislukuja, edullisesti välillä 1-10; jokainen E on
 riippumattomasti valittu atomeista C, Si, Ge, Sn, B, Ga,
 In, P, As ja Sb edellyttäen, että ainakin yksi E ei ole C;
 ja X on valittu vety-, hydrokarbyyliradikaaleista, joissa
 on 1-20 hiiliatomia, halideista, hydrokarbyylioksiradika-
 leista, joissa on 1-20 hiiliatomia ja $-NR_2$ -radikaaleista.
 Eräitä erikoisesimerkkejä ovat katekoliboraani, difenyyli-
 boriinianhydridi, dibutyyliboriinianhydridi, trimety-
 leeniboraatti, metyylikatekoliboraani yms.

Boraanin reaktio aluminoksaanin kanssa voidaan suorittaa
 millä tahansa sopivalla tavalla. Eräässä erityisen toivot-
 tavassa tekniikassa nämä kaksi reagenssia saatetaan yksin-
 kertaaisesti kosketukseen sopivassa nestemäisessä laimentii-
 messa. Eräässä edullisessa tekniikassa saatetaan aluminok-
 saanin hiilivetyliuos kosketukseen boraaniyhdisteen hiili-
 vetyliuoksen kanssa. Toisessa tekniikassa saatetaan alu-
 minoksaanin hiilivetyliuos kosketukseen vastaliuottimen
 kanssa lietteen valmistamiseksi, joka sisältää liukoista
 aluminoksaania ja liuikenematonta, hiukkasmaista aluminok-
 saania ja saatetaan sitten tuloksena oleva liete kosketuk-
 seen boraaniyhdisteen liuoksen kanssa. Tämän keksinnön suo-
 japiiriin kuuluu myös suorittaa boraaniyhdisteen ja alu-
 minoksaanin reaktio hiukkasmaisen laimentimen läsnäollessa
 niin, että liukenematon tuote kerrostuu hiukkasmaisen lai-
 mentimen pinnalle. Tyypillisiä hiukkasmaisia laimentimia
 olisivat sellaiset epäorgaaniset materiaalit kuin piidiok-
 sidi, alumiinioksidi, alumiinifosfaatti, piidioksidi-alu-
 miinioksidi, titaaniidioksidi, kaoliini, höyrystetty pii-
 dioksidi yms.

Esillä olevan keksinnön suojapiiriin kuuluu myös valmistaa

keksinnön hiukkasmainen organoaluminoksoostumus ja yhdistää se sitten trialkyyli-alumiiniyhdisteen, ts. trimetyyli-alumiinin tai muiden edellä mainittua tyyppiä olevien yhdisteiden liuoksen kanssa ja saattaa sitten tuloksena oleva liete kosketukseen boraaniyhdisteen lisämäärien kanssa. Arvellaan, että tämä prosessi voi saada aikaan menetelmän sen hiukkasmaisen aluminoksoostumuksen moolimassan edelleen nostamiseksi, joka on alunperin valmistettu antamalla aluminoksaanin reagoida boraaniyhdisteen kanssa. On ilmeistä, että tällainen prosessi voitaisiin toistaa useita kertoja moolimassan, hiukkaskoon, irtopainotiheyden tai muiden ominaisuuksien halutun tason saavuttamiseksi, jota kulloinkin sovellutukseen halutaan.

Boraaniyhdisteen määrä, jota käytetään suhteessa aluminoksaaniin, voi vaihdella laajalla alueella riippuen kulloinkin toivotuista tuloksista. Erääseen tekniikkaan, jota on käytetty tässä keksinnössä boraanin ja aluminoksaanin välisen suhteen peilaamiseen, liittyy lasketun määrän käyttö aluminoksialumiinin määrälle aluminoksaaniliuoksessa. Tässä käytettynä termi "laskettu alumiini" on arvo, joka saadaan käyttämällä alipainetta liuottimen tislaukseen pois tunnetusta tilavuudesta aluminoksaaniliuosta, punnitsemalla talteen saatu kiinteä aine ja jakamalla kiinteän aineen paino millilitraa kohti aluminoksiyksiköiden keskimääräisellä moolimassalla (ts. luvulla 58 metyyli-aluminoksaanin osalta) niin, että saadaan laskettu arvo sille alumiinin moolien lukumäärälle tilavuusyksikköä kohti aluminoksaaniliuosta, jonka on määrä antaa reagoida boraaniyhdisteen kanssa. On esitetty teoria, että oleellinen osa kaikesta vapaasta trihydrokarbyyli-alumiinista aluminoksaaniliuoksessa poistuu, kun liuotin tislataan pois. Mahdollisella trihydrokarbyyli-alumiinilla, jota on läsnä alipainetislauksen jälkeen talteen saadussa kiinteässä aineessa, ei katsota olevan merkittävää vaikutusta laskettuun alumiiniarvoon. Tätä menetelmää käyttäen boraaniyhdisteessä olevan boorin ja käy-

tetyn aluminoksaanin aluminoksiyksiköissä olevan lasketun alumiinin välinen atomisuhde on yleensä välillä noin $1/20 - 1/3$, edullisemmin noin $1/15 - 1/5$ ja vielä edullisemmin noin $1/7$.

5

Kuten edellä mainittiin kaupalliset aluminoksaaniliuokset sisältävät yleensä ainakin jonkin verran trihydrokarbyylialumiinia aluminoksiyksiköiden lisäksi. Yleensä trihydrokarbyylialumiini vastaa noin 0,1 - 35 paino-% liuoksessa olevasta alumiinista. Yleensä on edullista käyttää boraaniyhdistettä sellainen määrä, että boraaniyhdisteen ja trihydrokarbyylialumiinin välinen moolisuhde on vähintään noin 0,3334/1.

10

15

Ottaen huomioon tämän keksinnön boraanisaostettujen organoaluminoksituotteiden osoitetun aktiivisuuden katsotaan, että tällaiset kiinteät organoaluminoksituotteet ovat sopivia liukoisten aluminoksituotteiden korvikkeina polymerointireaktioissa. Näin ollen keksinnön kiinteiden aluminoksaanien tulisi olla sopivia katalyyttikomponentteina minkä tahansa lukumäärän kanssa siirtymämetallia sisältäviä olefiinien polymerointikatalyyttejä, joita on ennen käytetty liukoisten aluminoksaanien kanssa. Joitakin esimerkkejä tällaisista siirtymämetallia sisältävistä katalyyteistä on selostettu aikaisemmin mainitussa U.S. patentissa 3 242 099, jonka paljastukset liitetään viitteenä tähän esitykseen. Useamman kuin yhden tällaisen katalyytin käyttö on myös tämän keksinnön suojapiirin puitteissa. Edullisessa toteutusmuodossa katalyyttisysteemin katalyyttiosa on valittu ryhmien IVB, VB ja VIB metallien siirtymämetalliyhdisteistä. Esimerkkejä siirtymämetalleista ovat näin ollen sirkonium, titaani, hafnium ja vanadiini. Tällaisia yhdisteitä voidaan esittää kaavalla MX_n , jossa M esittää siirtymämetalliatomia ja X esittää halogeeniatomia tai organoryhmää ja n on siirtymämetallin valenssitila. Eräitä tyypillisiä esimerkkejä tällaisista siirtymämetalliyhdisteistä ovat

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

75

80

85

90

95

vanadiinidikloridi, vanadiinitrikloridi, vanadiinitetrakloridi, vanadiinipentafluoridi, vanadiinitrijodidi, titaanidibromidi, titaanitetrakloridi, titaanitrikloridi, titaanitetrafluoridi, titaanitetrajodidi, titaanitetrabromidi, sirkoniumtrikloridi, sirkoniumtetrakloridi, kromikloridi, titaanitetraetoksidi, titaanitetrabutoksidi, sirkoniumtetrabutoksidi, disyklopentadienyylititaanidikloridi, disyklopentadienyylisirkoniumdikloridi, kromi(III)-2-etyyliheksanoaatti yms.

Erityisen edullisessa toteutusmuodossa siirtymämetallikatalyyttikomponentti koostuu metalloseenista. Esimerkkejä metalloseeeneista ovat yhdisteet, joilla on kaava ML_x , jossa M on siirtymämetalli, vähintään yksi L on ligandi, joka on koordinoitu siirtymämetalliyhdisteeseen, jossa on alkyylidienyyilirunko, muut ryhmät L voi olla valittu ligandeista, joissa on alkyylidienyyilirungot, hiilivetyradikaaleista, joissa on 1 - 12 hiiliatomia, alkoksiradikaaleista, joissa on 1 - 12 hiiliatomia, arylioksiradikaaleista, joissa on 6 - 12 hiiliatomia, halogeeni- tai vetyatomeista, ja x on siirtymämetallin valenssi. Muita esimerkkejä ovat heteroatomien sisältävät metalloseenit, kuten ne, joita on selostettu U.S. patentissa nro 5 057 475.

Termin "alkyylidienyyilirunko" on tarkoitettu sisältävän sellaiset ligandit kuin syklopentadienyylisubstituoitunut syklopentadienyliyhdisteet, kuten metyylisyklopentadienyylin, etyylisyklopentadienyylin, n-butyylisyklopentadienyylin, dimetyylisyklopentadienyylin, pentametyylisyklopentadienyylin yms. Muita esimerkkejä tällaisista sykloalkyylidienyyyliligandeista ovat substituoidut ja substituomattomat indenyyli- tai fluorenyyli-, tetrahydroindenyyli- yms. Esimerkkejä tällaisista metalloseeeneista on selostettu U.S. patentissa 5 091 352, jonka paljastukset liitetään viitteenä tähän esitykseen. Eräitä erikoisesimerkkejä ovat bis-syklopentadienyylisirkoniumdikloridi, bis(metyyli-

syklopentadienyylisirkoniumdikloridi, ja bis(n-butyylisyklopentadienyylisirkoniumdikloridi).

Tämän keksinnön suojapiiriin kuuluu myös, että kaksi ryhmistä L on sykloalkyylidienyylytyyppejä ryhmiä, joita sitoo yhteen sopiva sillan muodostava ryhmä. Eräistä tällaisista metalloseeneista käytetään tässä nimitystä kerrossidotut metelloseenit. Termiä "kerrossidotut metalloseenit" käytetään tässä osoittamaan, että metalloseenin metalli on kerrostettu siltasidotun ligandin kahden vastakkaisen sykloalkyylidienyylioson väliin. Eräitä esimerkkejä siltakerrossidotuista metalloseeneista ovat 1-(9-fluorenyyli)-1-(syklopentadienyli)metaanisirkoniumdikloridi, fluorenyylisyklopentadienyylimetyylimetaanisirkoniumdikloridi, 1,2-bis-indesyylietaanihafniumdikloridi yms. Metalloseeneihin kuuluvat myös niin kutsutut "puolikerrossidotut", ts. ne, joissa vain toinen kahdesta sykloalkyylidienyyliosasta on sidottu metalliin. Eräs esimerkki olisi (1-fluorenyyli-1-syklopentadienyylimetaani)sirkoniumtrikloridi.

Tämän keksinnön suojapiiriin kuuluu myös käyttää keksinnön kiinteää aluminoksituotetta yhdessä kolmannen sukupolven tuettujen, erittäin aktiivisten, siirtymämetallia sisältävien olefiinin polymerointikatalyyttien kanssa. Eräitä esimerkkejä tyypillisistä erittäin aktiivisista, kiinteistä siirtymämetallia sisältävistä olefiinin polymerointikatalyyteista ovat ne, joita on selostettu U.S. patenteissa nrot 4 326 988 ja 4 394 291, joiden paljastukset liitetään viitteenä tähän esitykseen.

Tämän keksinnön suojapiiriin kuuluu myös valmistaa esipolymeroitu kiinteä katalyyttikoostumus yhdistämällä siirtymämetallikomponenttia ja keksinnön kiinteää aluminokisikoostumusta ja suorittamalla olefiinin esipolymerointi aktiivisen, esipolymeroidun kiinteän aineen valmistamiseksi, jota käytetään myöhemmin polymerointiväyhykkeessä.

Kulloisetkin polymerointiolosuhteet, joissa keksinnön koostumuksia käytetään, voivat vaihdella riippuen kulloinkin halutuista tuloksista. Katsotaan, että keksinnön kiinteää organoaluminoksituotetta voidaan käyttää useiden eri olefiinisesti tyydyttymättömien monomeerien liuos-, suspensio- ja kaasufaasipolymeroinnissa. Siirtymämetallikatalyytin ja keksinnön kiinteän aluminoksituotteen välinen suhde voi vaihdella laajasti riippuen kulloinkin valitusta katalyytistä ja halutuista tuloksista. Typillisesti keksinnön aluminoksituotteessa olevan alumiinin ja siirtymämetallin välinen atomisuhde on välillä noin $1/1 - 5000/1$, edullisesti noin $15/1 - 1000/1$ ja edullisemmin noin $100/1 - 1000/1$. Tietyllä siirtymämetallikatalyytillä katsotaan, että polymerointeja voidaan suorittaa samoissa olosuhteissa kuin olisi sopivaa aikaisemman tekniikan aluminoksaaneilla.

Esimerkkejä eräistä polymerointiin soveltuvista monomeereista ovat eteeni ja alfa-olefiinit, joissa on 3 - 20 hiiliatomia, kuten propeeni, 1-buteeni, 1-hekseeni, 4-metyyli-1-penteeni, 1-okteeni, 1-heksadekeeni, syklopenteeni, norborneeni, styreeni, 4-metyylistyreeni, vinyylisykloheksaani, butadieeni yms ja niiden seokset.

Tämä keksintö on erityisen hyödyllinen lietetyyppisissä polymeroinneissa, sillä se tekee mahdolliseksi suorittaa tällaiset polymeroinnit tehokkaammin kuin tähän saakka on ollut mahdollista. Erityisen edulliseen lietepolymeroinnin tyyppiin liittyy jatkuvatoiminen silmukkareaktortyyppinen polymerointi, jossa monomeerisyöttöä, katalyyttiä ja laimentamista, mikäli sitä käytetään, lisätään jatkuvasti reaktoriin tarpeen mukaan ja polymeerituotetta poistetaan jatkuvasti tai ainakin jaksottaisesti. Yleensä tällaisissa prosesseissa eteeniä polymeroidaan sopivan nestemäisen laimentimen, korkeamman alfa-olefiinikomoneerin ja valinnaisesti vedyn läsnäollessa. Polymerointilämpötila voi vaihdella alueella, joka tekee mahdolliseksi lietepolymeroin-

nin. Usein lietepolymerointi suoritettaisiin lämpötilavälillä noin 60-100 °C, vaikka korkeampia ja matalampia lämpötiloja voidaan käyttää. Vedyn käyttö tällaisessa jatkuva-

5 toimisessa silmukkapolymeroinnissa, jossa käytetään keksinnön kerakatalyyttiä, voi joissakin tapauksissa saada aikaan hyvin mielenkiintoisia vaikutuksia, erityisesti leveän moolimassajakautuman. Polyeteenejä, joilla on leveämpi moolimassajakautuma, valmistetaan syöttämällä vain tarpeeksi vetyä halutun sulaindeksin tuottamiseksi pienentämättä moolimassajakautumaa.

10 Tämä on erityisen hämmästyttävää, koska aikaisemmin metalloseenipolymeroinnit, joissa käytetään yhtä ainoaa metalloseenikatalyyttiä, ovat yleensä tuottaneet kapean moolimassajakautuman tuotteita, esimerkiksi tuotteita, joilla on moolimassajakautuma, jossa painokeskimääräisen moolimassan suhde lukukeskimääräiseen moolimassaan on välillä noin 2 - 3. Vaikka tällainen kapea moolimassajakautuma voidaan valmistaa tämän keksinnön materiaalia käyttäen, on myös mahdollista käyttäen oikeita olosuhteita yhdessä tämän keksinnön kiinteän aluminoksituotteen

15 kanssa lietepolymeroinnissa valmistaa polyeteeniä, jossa painokeskimääräisen moolimassan suhde lukukeskimääräiseen moolimassaan on jopa 21 tai suurempi riippuen kulloinkin käytetystä metalloseenista.

25 Tarkempi käsitys tästä keksinnöstä ja sen tavoitteista ja eduista aikaansaadaan viittaamalla seuraaviin esimerkkeihin.

30 Esimerkki I

Tämän keksinnön kiinteä aluminoksaani valmistettiin metyyli-aluminoksaanin tolueeniliuoksesta, joka oli saatu Schering-yhtiöltä ja jonka ilmoitettiin sisältävän noin 10 paino-% metyyli-aluminoksaania. Prosessissa lietettiin 10 ml liuosta (0,0113 mol laskettua aluminoksaania) 50 ml:aan hekseeniä. Samalla, kun tätä seosta sekoitettiin, 0,135 g

(0,00113 mol) katekoliboraania lisättiin tipoittain. Liuos höyrysi hieman, kun muodostui runsaita sakkoja. Lietettä sekoitettiin vielä 3 tuntia ja se kerättiin suodattimelle ja kuivattiin. Saatiin 0,4 g kiinteää tuotetta.

5

Tuloksena olevaa kiinteää aluminoksaania käytettiin sitten metalloseenikatalyyttisysteemin valmistamiseen. Katalyytti valmistettiin liettämällä 0,13 g kiinteää aluminoksaania 30 ml:aan heksaania ja sen jälkeen lisättiin 1 ml 3 mg/ml bis-
 10 (syklopentadienyyli)sirkoniumdikloridia sisältävää tolueeniliuosta. Seosta sekoitettiin yli yön. Tämän jälkeen kiinteät aineet kerättiin talteen suodattimelle ja kuivattiin.

15

Tuloksena olevan kiinteän metalloseenikatalyyttisysteemin aktiivisuutta arvioitiin sitten eteenin polymeroinnissa hiukkasmuotoisissa olosuhteissa. Polymerointi suoritettiin käyttäen noin 0,1046 g kiinteää katalyyttisysteemiä noin 70 °C:ssa 2 litrassa isobutaania vedyn läsnäollessa auto-
 20 klaavireaktorissa. Isobutaanin ja vedyn osapaine oli 1207 kPa ja kokonaispaine oli noin 2351 kPa. Polymerointia suoritettiin 1 tunnin ajan ja se tuotti 78,9 g kuivaa polymeeria. Se vastaa aktiivisuutena 780 g polymeeria grammaa kohti katalyyttisysteemiä tunnissa. Tässä käytettynä termi "katalyyttisysteemi" viittaa sekä metalloseenin että kiinteän aluminoksaanin yhdistelmään. Sirkoniumin suhteen ilmoitettu aktiivisuus olisi ilmeisesti paljon suurempi.

25

Esimerkki II

30

Tässä tapauksessa arvioitiin Ethyl Corporation -yhtiöltä saatua metyyliialuminoksaania. Kaupallinen metyyliialuminoksaani oli 1,7-molaarinen tolueeniliuos. 10 ml:n erään metyyliialuminoksaanin tolueeniliuosta, jossa toisin sanoen oli 0,017 mol MAO, lisättiin 50 ml heksaania huoneenlämpötilassa. Sameasta liuoksesta tuli läpinäkymättömän valkoinen. Tähän sekoitettuun lietteeseen lisättiin sitten ti-
 35 poittain 2 ml katekoliboraanin tolueeniliuosta, joka sisäl-

35

0,255 g (0,002125 mmol) katekoliboraania. Läpinäkymättömäs-
tā valkoisesta suspensiosta tuli nopeasti viskoosimpi, kun
lisää kiintoaineita muodostui. Katekoliboraanin lisäys suo-
ritettiin 15 minuutin aikana. Sen jälkeen lietettä sekoi-
tettiin vielä tunnin ajan. Tuloksena oleva liete suodatet-
tiin sitten kiinteiden aineiden talteenottamiseksi ja kui-
vattiin kuivauslaatikossa. Saatiin 1,1 g kiinteää aluminok-
saania.

Osalle saadusta kiinteästä katekoliboraani/aluminok-
saanireaktiotuotteesta suoritettiin NMR-analyysi. Kopio ^{13}C
NMR-spektristä on esitetty kuviossa 1. Tämän keksinnön kiin-
teän aineen hiili-NMR-spektri on aivan erilainen kuin spe-
ktri, joka saadaan kiinteästä aineesta, joka on seurausta
pelkästä liuottimen haihdutuksesta kaupallisesta MAO:sta.
Tällaisella kaupallisella kiinteällä MAO:lla on yleensä
vain yksi pääpiikki. Kuvion 1 piikit 100 ppm:n yläpuolella
heijastelevat kotekolifunktionaalisuuden läsnäoloa kiin-
teässä tuotteessa. Tämä varmistettiin myös lisä ^{-13}C NMR-
analyysillä, johon liittyi dipolaarista vaihesiirtoa. Myös
jäännöstolueeni on näkyvissä. Kiinteälle aluminoksaanille
suoritettiin myös ^{11}B NMR-analyysi. Spektrit paljastivat sen
seikan, että kiinteä tuote sisältää itse asiassa merkittä-
viä määriä booria. Samoin suoritettiin ^{27}Al NMR-analyysi
eikä ole hämmästyttävää, että kiinteä aine sisälsi huomat-
tavia määriä alumiinia.

Tämän keksinnön kiinteää aluminoksaania, joka oli valmis-
tettu Ethyl-yhtiön kaupallisesta materiaalista, käytettiin
sitten polymerointikatalyyttisysteemin valmistukseen. Tässä
tapauksessa 0,5 g kiinteää aluminoksaania lisättiin 30 ml:-
aan heksaania ja sen jälkeen lisättiin 2 ml 3,5 mg/ml
bis(n-butyylisyklopentadienyli)sirkoniumkloridia sisältä-
vää heksaaniliuosta. Tuloksena olevaa olennaisesti väritön-
tä lietettä sekoitettiin 2 tuntia huoneenlämpötilassa kui-
valaatikossa. Sen jälkeen kiinteät aineet otettiin talteen

suodattimelle ja kuivattiin vakiopainoon.

5 Tätä katalyyttiä arvioitiin sitten eteenin hiukkasmuotoisen
polymeroinnin suhteen. Käytetty kiinteän katalyyttisysteemin
10 määrä oli 0,0224 g. Polymerointi suoritettiin jälleen
noin 70 °C:ssa 2 litrassa isobutaania autoklaavissa vedyn
läsnäollessa. Isobutaanin ja vedyn osapaine oli noin 1014
kPa. Kokonaispaine oli noin 2351 kPa. Polymerointia suori-
tettiin 1 tunnin ajan ja se tuotti 69,7 g kuivaa polymee-
ria, jonka sulaindeksi oli 10,1 ja suuren kuormituksen su-
laindeksi 268. Reaktori oli helppo puhdistaa ja polymeeril-
la oli suhteellisen suuri hiukkaskoko.

15 Samoissa olosuhteissa suoritettiin toinen 1 tunnin polyme-
rointi käyttäen 0,0223 g kiinteää aluminoksaani-metal-
loseenikatalyyttisysteemiä ja se tuotti 95,5 g kiinteää
polyeteeniä, jonka sulaindeksi oli 1,22 ja suuren kuormi-
tuksen sulaindeksi 41.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kiinteään organo-aluminoksituotteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että saatetaan organoaluminoksaanin liuos kosketukseen happaman, vedyttömän orgaanisen boraaniyhdisteen kanssa, joka sisältää funktionaalisen ryhmän



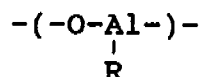
jossa on sillan muodostava yksikkö kahden happiatomin välillä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu boraaniyhdiste saatetaan kosketukseen liuoksen kanssa, joka sisältää hydrokarbyylialuminoksaania ja trialkyyli-alumiinia.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu hydrokarbyylialuminoksaani muodostaa vähintään 50 mol-% mainitun liuoksen kokonaisalumiinista.

4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu trialkyyli-alumiini muodostaa korkeintaan 35 mol-% mainitun liuoksen alumiinista.

5. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 2 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu hydrokarbyylialuminoksaani sisältää toistuvia yksiköitä, joilla on kaava

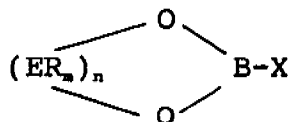
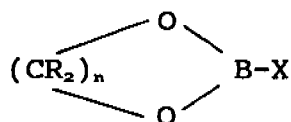
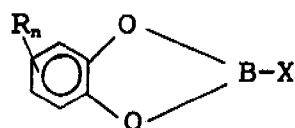
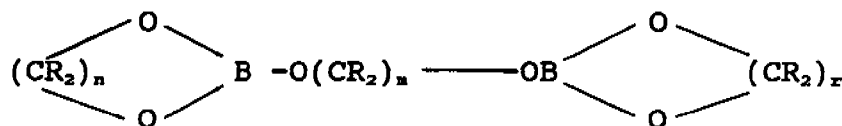


jossa R on 1 - 8 hiiliatomia sisältävä alkyyliradikaali.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu hydrokarbyyli-aluminoksaani on metyyli-aluminoksaani.

5 7. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 2 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu trialkyyli-alumiini on trimetyyli-alumiini.

10 8. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu orgaaninen boraaniyhdiste valitaan yhdisteistä, joilla on kaavat



ja R_2BOBR_2 , joissa kukin R on toisista riippumatta valittu vety- ja hydrokarbyyliradikaaleista, edullisesti aryyli- tai alkyyliradikaaleista, joissa on 1 - 20 hiiliatomia; n, m ja r ovat kokonaislukuja, jotka ovat edullisesti välillä 1 - 10;

kukin E on toisista riippumatta valittu atomeista C, Si, Ge, Sn, B, Ga, In, P, As edellyttäen, että vähintään yksi ryhmistä E ei ole C ja Sb; ja X on valittu vetyatomista, hydrokarbyyliradikaaleista, joissa on 1 - 20 hiiliatomia, halidiato-

5 meista, hydrokarbyylioksidiradikaaleista, joissa on 1 - 20 hiiliatomia, ja -NR₂-radikaaleista.

9. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että boraaniyhdiste on

10 katekoliboraani.

10. Patenttivaatimuksen 1, 8 tai 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuos, joka sisältää metyyliälu-

15 minoksaania ja trimetyyliäluumiinia, saatetaan kosketukseen metyyliäluuminoksaanin vastaliuottimen kanssa, jolloin saadaan liete, joka sisältää kiinteää metyyliäluuminoksaania, ja mainittu liete saatetaan sitten kosketukseen boraaniyhdisteen kanssa kiinteän aluminoksituotteen tuottamiseksi.

20 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että boraaniyhdisteen alifaattinen nestemäinen liuos lisätään mainitun metyyliäluuminoksaanin ja trialkyyliäluumiinin mainittuun lietteeseen.

25 12. Patenttivaatimuksen 10 tai 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hiukasmaista laimenninta on läsnä, kun boraaniyhdiste saatetaan kosketukseen mainitun metyyliäluuminoksaanin ja trimetyyliäluumiinin kanssa.

30 13. Patenttivaatimuksen 9 ja 10 tai 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katekoliboraania käytetään sellainen määrä, että boraaniyhdisteessä olevan boorin ja aluminoksaanin aluminoksiyksiköissä olevan lasketun alumiinin välinen atomisuhde on välillä 1:20 - 1:3.

35 14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u

t u siitä, että metyyliialuminoksaania ja trimetyyliialumiinia sisältävä liuos saatetaan kosketukseen metyyliialuminoksaanin vastaliuottimen kanssa, jolloin saadaan liete, joka sisältää kiinteää metyyliialuminoksaania ja mainittu kate saatetaan sitten kosketukseen katekoliboraanin kanssa mainitun kiinteän aluminoksaanituotteen tuottamiseksi.

15. Kiinteä aluminoksituote, t u n n e t t u siitä, että sillä on edullisesti kuviossa 1 esitetty ^{13}C NMR-spektri, joka heijastelee katekolioksifunktionaalisuuden läsnäoloa, tai mainittu aluminoksituote, joka sisältää booria.

16. Olefiinin polymerointikatalyyttisysteemi, t u n n e t t u siitä, että se sisältää kiinteää ainetta, joka on saatu yhdistämällä patenttivaatimuksen 1 mukaisella menetelmällä valmistettua kiinteää alkyylialuminoksituotetta ja vähintään yhtä siirtymämetallia sisältävää olefiinin polymerointikatalyyttiä, edullisesti metalloseenia.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen katalyyttisysteemi, t u n n e t t u siitä, että mainittu metalloseeni on valittu bis(syklopentadienyylisirkoniumdikloridista ja bis(n-butyylisyklopentadienyylisirkoniumdikloridista).

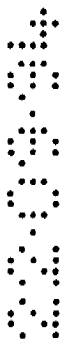
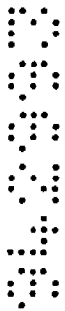
18. Patenttivaatimuksen 16 tai 17 mukainen katalyyttisysteemi, t u n n e t t u siitä, että kiinteä alkyylialuminoksituote on valmistettu antamalla katekoliboraanin reagoida alkyylialuminoksaanin, edullisesti metyyliialuminoksaanin kanssa.

19. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 16 - 18 mukaisen katalyyttisysteemin käyttö, t u n n e t t u siitä, että se tapahtuu olefiinipolymeerien valmistamiseksi.

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että mainittu polymerointi suoritetaan hiukkasmuotoi-

sissa olosuhteissa, edullisesti että mainittu prosessi suoritetaan jatkuvatoimisessa silmukkareaktorissa.

5 21. Patenttivaatimuksen 19 tai 20 mukainen käyttö, t u n -
n e t t u siitä, että mainittu olefiini koostuu olennaisesti
eteenistä ja mainittu polymerointi suoritetaan vedyn läsnäol-
lessa.



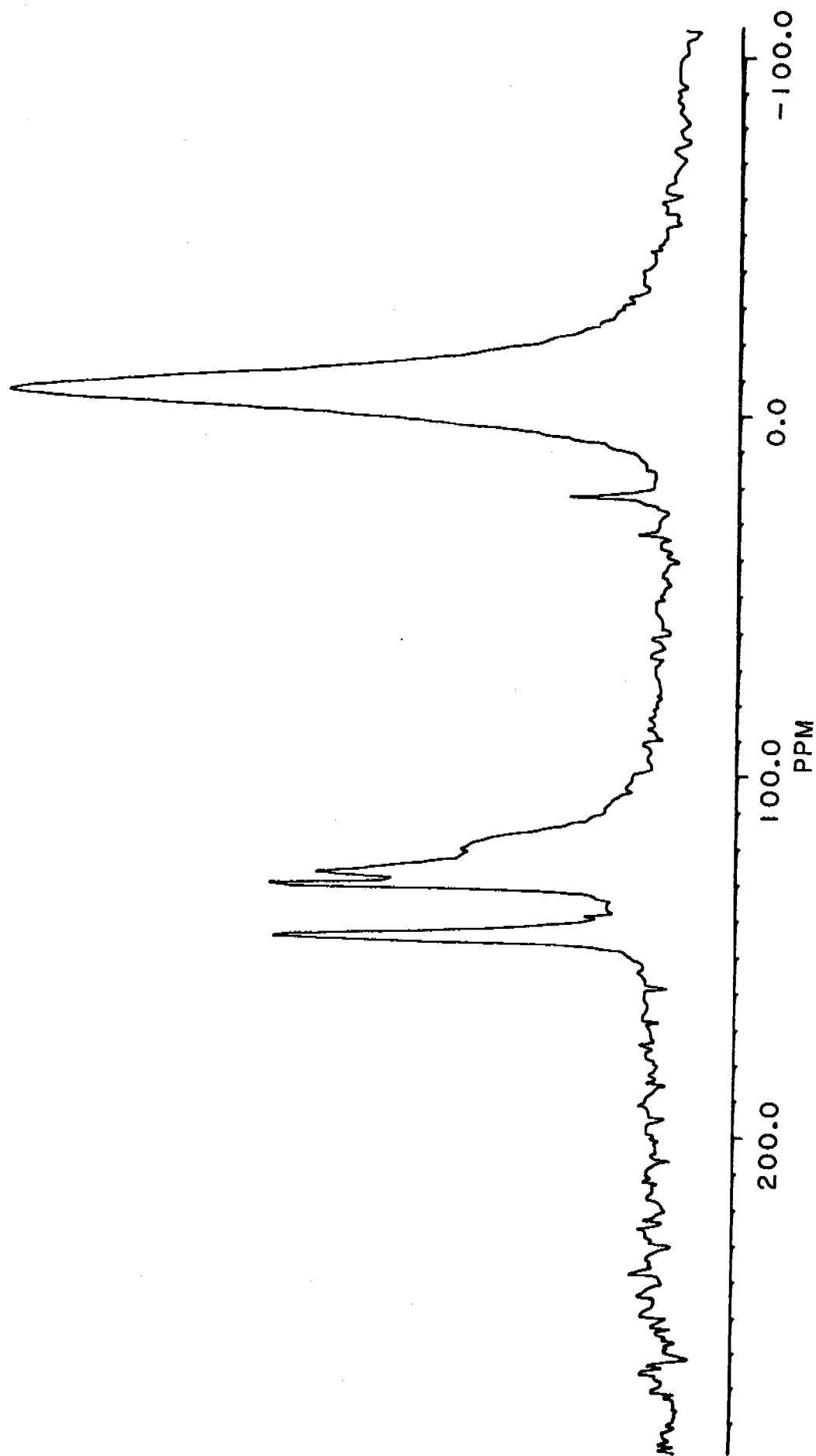


FIG. 1

000000 000000