



(21)申請案號：103137272

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl. : C07F5/06 (2006.01)

(30)優先權：2013/10/28 歐洲專利局 13190471.6

(71)申請人：荷蘭商安科智諾貝爾化學國際公司 (荷蘭) AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：凡 德 克魯傑斯 彼德 VAN DER KRUIJS, PETER (NL)；博格斯瑪 傑爾 馬汀 BERGSMAN, JELLE MARTIN (NL)；烏登伯格 瑞查德 赫曼 WOUDEBERG, RICHARD HERMAN (NL)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 1209080A

EP 1264847A1

GB 1496051A

Ei-ichi Negish et al., " Scope of the palladium-catalyzed coupling reaction of organometallics with allylic electrophiles. Effect of the leaving group", Tetrahedron Letters, Volume 22, Issue 38, 1981, Pages 3737-3740.

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 19 頁

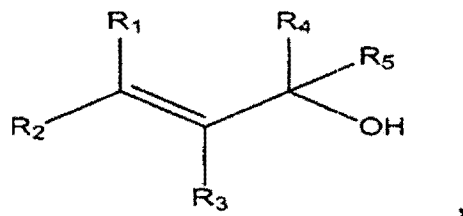
(54)名稱

製造鋁氧烷之方法

PROCESS TO PREPARE ALUMINOXANES

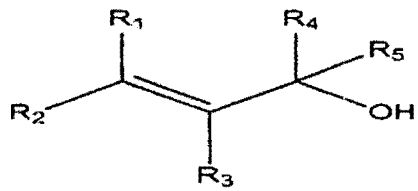
(57)摘要

本發明係關於一種藉由使烷基鋁與下式之經取代之烯丙醇在惰性有機溶劑之存在下反應來製造烷基鋁氧烷的方法：



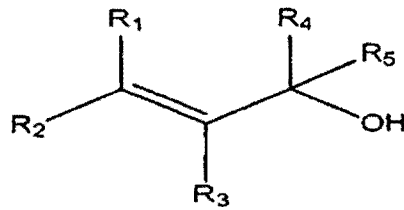
其中 R1 及 R2 各獨立地為脂族或芳族烴基團，且 R3、R4 及 R5 各可獨立地為與 R1 及 R2 相同之烴基團或氫原子。此外，本發明係關於可藉由上述方法獲得之烷基鋁氧烷及其用途。

The present invention relates to a process to prepare alkylaluminum oxanes by reaction of alkylaluminum with a substituted allylic alcohol of the formula



wherein each R1 and R2 independently are an aliphatic or aromatic hydrocarbon group, and R3, R4, and R5 each independently may be the same hydrocarbon group as R1 and R2 or a hydrogen atom in the presence of an inert organic solvent. Additionally, it relates to the alkylaluminumoxanes obtainable by the above process and their use.

特徵化學式：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

製造鋁氧烷之方法

PROCESS TO PREPARE ALUMINOXANES

本發明係關於一種製造鋁氧烷之新穎方法。

● 鋁氧烷在工業中主要因其用作聚合觸媒中之觸媒成分，尤其用作用於使烯烴聚合或寡聚合之茂金屬觸媒中之助觸媒而為人所知。

鋁氧烷(Aluminoxane)(有時也被稱為鋁氧烷(alumoxane))可為其中兩個或多個鋁原子經由氧橋相連之直鏈、環狀、寡聚合或聚合結構。例如，其等具有類似 $R(-Al(-R)-O)_n-Al-R_2$ 之結構，其中 n 為整數，每一個 R 可獨立地為烷基或烷氧基基團，且視情況， R 基團中之兩個或更多個可連接在一起以產生指定環狀結構，亦即兩個 R 基團可係兩個鋁原子間之氧橋。當 R 基團之至少部分為甲基基團時，則稱鋁氧烷為

● 甲基鋁氧烷(MAO)。

鋁氧烷係描述於諸如以下的若干文獻中：R Glaser等人，「Thermochemistry of the Initial Steps of Methylaluminoxane Formation. Aluminoxanes and Cycloaluminoxanes by Methane Elimination from Dimethylaluminum Hydroxide and Its Dimeric Aggregates」，*JACS*, 2011, 133, 13323–13336；H. Sinn等人，「Ziegler-Natta Catalysis」，*Advances in Organometallic Chemistry*，第18卷，1980，第99-149頁；T Sugano等人，「Characterization of alumoxanes by ^{27}Al -NMR spectra」，*Journal of Molecular Catalysis*，第82卷，第1

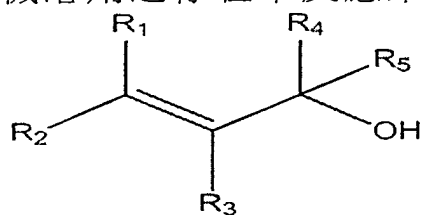
期，1993年6月11日，第93-101頁；E Gianetti等人，「Homogeneous Ziegler-Natta Catalysis. II. Ethylene polymerization by IVB transition metal complexes/methyl aluminoxane catalyst systems」，*Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*，第23卷，第8期，第2117-2134頁，1985年8月；及S. Pasynkiewicz，「Alumoxanes: Synthesis, structures, complexes and reactions」，*Polyhedron*，第9卷，第2-3期，1990，第429-453頁。

US 5,663,394揭示一種製造甲基鋁氧烷之方法。該方法涉及使三甲基鋁與水在有機溶劑中反應。由於三甲基鋁與水之不可控制的反應性(亦由H Winter在*Macromol. Symp.* 97, 119-125 (1995)中的「The preparation of aluminoxane from trimethylaluminium at a defined surface of deeply cooled ice」中所描述)，因此反應物水可僅投予不足量且該反應起初顯示低轉化率。該文獻在實例中提及配量加入對三甲基鋁之量呈約0.2莫耳比的水。如上文專利US 5,663,394中所述之方法涉及使未反應之三甲基鋁與溶劑一起再循環且因此濃縮所得之鋁氧烷的附加步驟。同時，水與三甲基鋁之間之反應不僅會產生所需之鋁氧烷，且亦知曉會產生一些將會沉澱並形成凝膠之鋁鹽，例如氫氧化鋁及氧化鋁。已知當以接近等莫耳配量加入TMAL與H₂O時(從反應產率之角度而言將為理想)，凝膠形成及沉澱之問題會更加嚴重，且請注意上文美國專利案嘗試藉由提供不足量之反應物水及數個再循環及濃縮步驟以盡可能避免此等問題。

本發明提供一種以高產率及高轉化率製造烷基鋁氧烷之改進的方法，其不需要如針對上文技術方法水平所述的再循環及分離步驟。此外，本發明之方法可在較高濃度下進行，亦即其可在較少量之溶劑中進行。

本發明現提供一種藉由使烷基鋁與下式之經取代之烯丙醇在惰

性有機溶劑之存在下反應來製造烷基鋁氧烷的方法：



其中R1及R2各獨立地為脂族或芳族烴基團，且R3、R4、及R5各可獨立地為與R1及R2相同之烴基，但亦可為氫原子。

本發明另外提供可藉由上文方法獲得之烷基鋁氧烷及其作為用於烯烴聚合或寡聚合方法，例如製造聚乙烯、聚丙烯或橡膠之方法之觸媒中之成分之用途。其中使用鋁氧烷之觸媒可係具有或不具有負載體或載體之均相或非均相觸媒。

US 5,831,109中已描述醇類、酮類及羧酸類在製造鋁氧烷中之用途。該案未舉例醇類，但其揭示其等具有結構式ROH，其中R係烷基或芳基。因此，此文獻中未揭示烯丙醇。

本發明發現，當使烷基鋁與上文中特定經取代之烯丙基類型的醇類反應時，該可產生鋁氧烷之反應係溫和且可比與水之反應更好地控制，且因此，可以更高比例(比水)配量加入可遞送氧之醇反應物以提供增進之產率及更低量副產物。同時，發現該反應並未緩慢到需要投入許多能量使其進展的程度。換言之，本發明提供一種利用初始物質之間之平衡反應性來製造鋁氧烷之方法。此外，該反應混合物中可存在較高量之遞鋁試劑及遞氧試劑，或換言之，所需使用之溶劑更少。

本發明之方法係令人滿意，因為其的確實現較高轉化率、不需要相同數量之後處理步驟例如使未反應之初始物質與大量溶劑再循環、及亦不需要分離步驟以移除非所需之副產物或未反應之試劑。

另一優點是，當與使用非本發明烯丙醇之醇類相比時，發現本發明之反應可在溫和得多之條件例如較低之溫度下進行。因為在製造

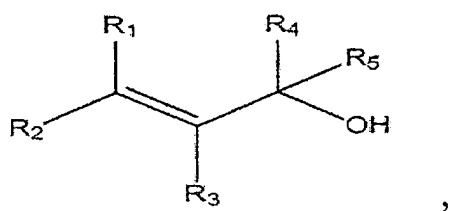
鋁氧烷之反應中，本發明之經取代之烯丙醇會與烷基鋁在較溫和條件下反應，因此該反應可比與其他醇類或水之反應具有更佳產率、更高轉化率及更少副產物形成。

例如，當比較使用異戊烯醇(其係本發明之經取代之烯丙醇)與第三丁醇或烯丙醇(亦即其中R1至R5所有基團都為氫原子，2-丙烯-1-醇)時，可確定在獲得合適之轉化率前，第三丁醇需加熱數小時至約100°C及與烯丙醇之反應根本不會進行。

請注意US 5,670,589亦揭示含鋁之金屬有機材料與含有不飽和碳-碳鍵之醇類的反應。但是，此文獻僅描述鋁氧烷與非烯丙系不飽和醇之反應。EP1264847於實例11中揭示烷基鋁與烯丙醇之反應。烯丙醇係非如本發明涵蓋之經取代之烯丙醇，且此外EP'847所製造之產物不是結構中具有至少一個Al-O-Al單元之鋁氧烷。DE 2507532及EI-ichi Negishi等人，「Scope of the palladium catalyzed coupling reaction of organometallic with allylic electrophiles.Effect of the leaving group」，*Tetrahedron Letters*，第22卷，第38期，1981，第3737-3740頁亦相同，此等文獻亦係關於結構中不具有界定為本發明之目標之鋁氧烷所具有的官能團Al-O-Al之含鋁分子。

另外請注意S. Pasykiewicz及W. Ziemkowska在「Reactions of trimethylaluminium with 2-[methylbis(trimethylsiloxy)silyl]but-2-ene-1,4-diol: synthesis and structure of $[Al(CH_3)]-[OCH_2(SiMe(OSiMe_3)_2)C=C(H)CH_2O]_2[Al(CH_3)_2]_2$ 」，*Journal of Organometallic Chemistry*, 437, (1992) 99-110中揭示三甲基鋁與烯丙醇之反應，其中R是雙(三甲基矽氧基)甲矽烷基。此烯丙醇不同於彼等本發明中者，且此外此文獻中形成之反應產物係非本專利之介紹中所描述的鋁氧烷(形成之產物不具有含Al-O-Al共價鍵之結構)，亦非被認為是催化活性成分之鋁氧烷。

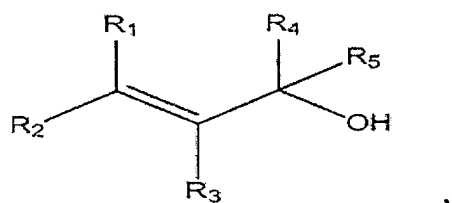
此外，本發明之一較佳實施例係關於一種藉由使烷基鋁與下式之經取代之烯丙醇在含有載體之惰性有機溶劑之存在下反應來製造烷基鋁氧烷之方法：



其中，R1及R2各獨立地為脂族或芳族烴基團，且R3、R4及R5各可獨立地為與R1及R2相同之烴基團或氫原子，及關於可藉由此方法獲得之負載型鋁氧烷。

上文之方法及產品的優點為形成之經載體負載的鋁氧烷儲存更穩定且較不易凝膠化。這對稍後需要進一步處理該等鋁氧烷帶來進一步之優勢。

在較佳實施例中，該經取代之烯丙醇具有下式：



其中R1及R2各獨立地為分支鏈或無支鏈之烷基或伸烷基基團，更佳為具有多達20個碳原子之烷基或伸烷基基團，且R3、R4及R5各可獨立地為與R1及R2相同之烷基或伸烷基基團，但亦可為氫原子。最佳為其中R4及R5為氫基團之經取代之烯丙醇。

更佳之經取代之烯丙醇為3-甲基-2-戊烯-1-醇、4-甲基-3-戊烯-2-醇、3-甲基-2-己烯-1-醇、3-乙基-2-戊烯-1-醇、(反)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇(香葉醇)及3-甲基-2-丁烯-1-醇(異戊烯醇)。最佳為異戊烯醇。

在較佳實施例中，該烷基鋁為三烷基鋁，其中烷基取代基為具

有多達8個碳原子之烷基基團，更佳為異丁基、乙基或甲基。甚至更佳之烷基鋁化合物為其中烷基基團之至少50%，甚至更佳為至少80%為甲基的化合物，例如最佳為三甲基鋁。

在本發明之方法中，在一個實施例中，反應物比例可為約0.1至0.8莫耳當量經取代之烯丙醇/1當量烷基鋁反應物；但是，較佳地，其在0.5與0.8莫耳當量之間，更佳在0.6與0.75莫耳當量之間。

在該方法之一些實施例中，該烷基鋁係以鋁佔總反應混合物之約1.5至20重量%之量存在，當使用三甲基鋁時，此相當於三甲基鋁佔總反應混合物之約4至54重量%。較佳地，烷基鋁之量係佔總反應混合物之5與20重量%之間，更佳在5與14重量%之間。

正如上文已指出，這意味著相較於當前技術方法水平，在本發明之方法中可顯著減少需要使用之溶劑，然而，當然亦可使用更多溶劑及隨後將其除去或蒸發。

在本發明之方法的又另一較佳實施例中，在第一步中，將經取代之烯丙醇配量加入含於惰性溶劑中之三烷基鋁溶液，然後將其配量加入視情況含有載體之惰性溶劑的懸浮液中，之後再加入烷基鋁且對所得反應混合物(懸浮液)進行加熱處理。

在一更佳之實施例中，在第一步中，經取代之烯丙醇與三烷基鋁的莫耳比係在0.9:1與1:0.9之間，且加入之額外烷基鋁的莫耳量係在佔總經取代之烯丙醇之0.2與0.6莫耳%之間，如上所述，較佳則以醇對鋁之總莫耳比在0.6與0.75莫耳當量之間結束。

在又另一較佳實施例中，該方法係在鋁氧烷之存在下視情況在連續或半連續模式下操作。甚至更佳地，該方法涉及首先在惰性有機溶劑中製造經取代之烯丙醇及烷基鋁的醇鹽加成產物及(半連續或連續地)向之前形成的含於視情況含有載體之有機溶劑中的鋁氧烷中加入或配量加入此加成物，或反之亦然，然而向該加成物中加入或配量

加入鋁氧烷較不佳，因為之後可能會更難控制反應。因為鋁氧烷在該反應中充當觸媒助於製造(更多)鋁氧烷，所以進行本發明之實施方法的此方式十分有利。此外，以此方式進行反應可確保更好地控制反應之放熱特性。

習知此項技術者將知曉，在該方法中合適之反應溫度係取決於對初始物質之選擇。溫度適合在0°C與回流溫度之間，在一較佳實施例中在0與100°C之間，更佳在0°C與80°C之間，甚至更佳在10與50°C之間，且最佳在20與40°C之間。

但是，當存在載體時，在該方法中，較佳將該反應混合物加熱至高於80°C，甚至更佳高於90°C之溫度。在一個實施例中，該溫度較佳為低於200°C。於載劑之存在下進行該方法之一甚至更佳之方式為在惰性有機溶劑中使混合物回流。

可進行本發明之方法之惰性有機溶劑可為熟習此項技術者所知之不與烷基鋁化合物反應的任何有機溶劑。其實例為烷烴(例如庚烷、己烷)或芳族烴(例如甲苯、二甲苯、乙基苯、異丙基苯、均三甲基苯)。溶劑較佳為甲苯。針對惰性溶劑，希望亦排除能與含鋁反應物錯合之溶劑，其實例係含有氧原子或氮原子之溶劑，例如醚類例如四氫呋喃。

載體實例包括無機或有機負載材料，其可為多孔負載材料且鋁氧烷可被吸附或吸收於其中或其上。合適之負載體的非限制性實例包括包含第2、3、4、5、13及14族氧化物及氯化物之化合物。合適之負載體可包括例如二氧化矽、氧化鎂、二氧化鈦、氧化鋯、蒙脫土、頁矽酸鹽、氧化鋁、二氧化矽-氧化鋁、二氧化矽-鉻、二氧化矽-二氧化鈦、氯化鎂、石墨及類似物。包括例如，二氧化矽-鉻、二氧化矽-氧化鋁、二氧化矽-二氧化鈦及類似物之負載體的組合亦合適。在一個實施例中，發煙或煅燒二氧化矽是合適之負載體。該負載體可具有範

圍為從約0.1至約90 μm ，或從約1至約40 μm ，或從約5至約40 μm 之平均粒度。

諸如無機氧化物之負載體可具有範圍為約10至約700 m^2/g 之比表面積，範圍為約0.1至約4.0 cc/g 之孔體積，及範圍為約1至約500 μm 之平均粒度。在一些實施例中，該負載體可具有範圍為約50至約500 m^2/g 之比表面積，範圍為約0.5至約3.5 cc/g 之孔體積，及範圍為約10至約200 μm 之平均粒度。在一些實施例中，該負載體可具有範圍為約100至約400 m^2/g 之比表面積，範圍為約0.8至約3.0 cc/g 之孔體積，及範圍為約5至約100 μm 之平均粒度。在一些實施例中，該負載體之平均孔徑可係從約1至約50 μm 。在一些實施例中，該負載體之平均孔徑可為從約10至約1000 \AA ，或從約50至約500 \AA ，或從約75至約350 \AA 的範圍。

藉由以下(比較)實例對本發明進行說明。

實例：

比較實例1

烯丙醇作為反應物

在配備磁性攪拌棒之30 ml玻璃瓶中加入6.1 g甲苯及2.7 g(37.5毫莫耳)三甲基鋁(AkzoNobel出產)。向該溶液中緩慢加入0.44 g(7.5毫莫耳)之烯丙醇(Baker出產)，從而導致伴有氣體形成之放熱反應。

反應產物之 $^1\text{H-NMR}$ 分析顯示在Al-Me區域內具有峰，此指示存在中間產物。

在室溫下，攪拌反應混合物20小時。

然後將該混合物加熱至105°C(油浴)，保持45分鐘。

$^1\text{H-NMR}$ 分析顯示該反應混合物之組成無明顯變化。未觀察到鋁氧烷形成。

比較實例2

苯甲醇作為反應物

在配備磁性攪拌棒之30 ml玻璃瓶中加入6.1 g甲苯及2.7 g(37.5毫莫耳)三甲基鋁(AkzoNobel出產)。向該溶液中緩慢加入0.81 g(7.5毫莫耳)之苯甲醇(Baker出產)，從而導致伴有氣體形成之放熱反應。

反應產物之¹H-NMR分析顯示在Al-Me區域內具有峰，此指示存在中間產物。在室溫下，攪拌反應混合物20小時。然後將該混合物加熱至105°C(油浴)，保持45分鐘。¹H-NMR分析顯示該反應混合物之組成無明顯變化。未觀察到鋁氧烷形成。

實例3

異戊烯醇作為反應物及加熱步驟

在配備磁性攪拌棒之30 ml玻璃瓶中加入6.1 g甲苯及2.7 g(37.5毫莫耳)三甲基鋁(AkzoNobel出產)。向該溶液中緩慢加入0.66 g(7.5毫莫耳)之異戊烯醇(Sigma-Aldrich)，從而導致伴有氣體形成之放熱反應。

配量加入後之反應產物的¹H-NMR分析顯示，在Al-Me區域內具有大量小峰，此指示存在中間產物。

在室溫下，攪拌該反應混合物20小時。

然後將該混合物加熱至105°C(油浴)，保持45分鐘。

¹H-NMR分析顯示，該等小型中間產物峰消失且在TMAL峰旁形成寬訊號，此證實甲基鋁氧烷形成。

實例4

異戊烯醇作為反應物

在配備頂置式攪拌器之1,000 ml雙壁玻璃反應器中加入683.72 g甲苯。然後加入27.28 g(379毫莫耳)三甲基鋁(AkzoNobel出產)。

在1小時內，均勻加入6.52 g (76毫莫耳)溶解於20 g甲苯中之異戊烯醇(Sigma-Aldrich)。發生放熱反應且逸出甲烷氣體。在配量加入異戊烯醇期間使用Julabo溫度控制系統使反應混合物保持在25°C。當配

量加入所有異戊烯醇後，在25°C下攪拌反應混合物22小時。然後，使用壓力設定在139 mbar之Büchi旋轉蒸發儀且使用設定在80°C之油浴閃蒸出過量之三甲基鋁及甲苯。閃蒸三甲基鋁/甲苯，直至獲得18 g濃縮液。經水解之樣品的GC分析僅顯示痕量異戊烯醇。¹H-NMR證實甲基鋁氧烷之形成。

實例5

在鋁氧烷作為觸媒之存在下以異戊烯醇作為反應物

在配備頂置式攪拌器之250 ml雙壁玻璃反應器中加入113 g甲苯。

使用Julabo溫度控制系統使反應器內容物冷卻至18°C。

向甲苯中加入32.66 g(454毫莫耳)三甲基鋁(AkzoNobel出產)。

然後，加入(17.5 g，7重量%Al)催化量之甲基鋁氧烷。

當溫度穩定後，使用HPLC泵以0.165 ml/min的速率配量加入異戊烯醇(Sigma-Aldrich)。在配量加入異戊烯醇期間，發生放熱反應且逸出甲烷氣體。將反應混合物維持在大約25°C。

在210分鐘內，配量加入總量為29.30 g(340毫莫耳異戊烯醇，0.75當量)之異戊烯醇。

在25°C下，攪拌反應混合物24小時。

經水解之樣品的GC分析僅顯示痕量異戊烯醇。¹H-NMR證實甲基鋁氧烷之形成。

實例6

異戊烯醇作為反應物並配量加入鋁氧烷

在配備頂置式攪拌器之250 ml雙壁玻璃反應器中加入115 g甲苯。

使用Julabo溫度控制系統使反應器內容物冷卻至18°C。

然後，加入32.66 g(454毫莫耳)三甲基鋁(AkzoNobel出產)。

當溫度穩定後，使用HPLC泵以0.154 ml/min的速率配量加入異戊烯醇(Sigma-Aldrich)。在配量加入異戊烯醇期間，發生放熱反應且逸出甲烷氣體。將反應混合物溫度維持在大約25°C。

在210分鐘內，配量加入總量為27.35 g(318毫莫耳異戊烯醇，0.7當量)之異戊烯醇。

配量加入所有異戊烯醇後，向存在於第二配備頂置式攪拌器之250 ml雙壁玻璃反應器中之17.5 g的甲基鋁氧烷配量加入該反應混合物。在反應混合物之配量加入期間，發生第二放熱反應。將該第二反應器中之反應混合物的溫度維持在25°C。

向甲基鋁氧烷配量加入該反應混合物後，經水解之樣品的GC分析僅顯示痕量異戊烯醇。¹H-NMR證實甲基鋁氧烷之形成。

實例7

異戊烯醇作為反應物並配量加入鋁氧烷

在配備頂置式攪拌器之250 ml雙壁玻璃反應器中加入115 g甲苯。

使用Julabo溫度控制系統使反應器內容物冷卻至18°C。

然後，加入32.66 g(454毫莫耳)三甲基鋁(AkzoNobel出產)。

當溫度穩定後，使用HPLC泵以0.154 ml/min的速率配量加入異戊烯醇(Sigma-Aldrich)。在配量加入異戊烯醇期間，發生放熱反應且逸出甲烷氣體。將反應混合物維持在大約25°C。

在210分鐘內，配量加入總量為27.35 g(318毫莫耳異戊烯醇，0.7當量)之異戊烯醇。

配量加入所有異戊烯醇後，使該反應混合物冷卻至-18°C。然後，在反應混合物之溫度維持在-16°C以下時，緩慢配量加入17.5 g甲基鋁氧烷。

然後，將該反應混合物以大約4 ml/min之速率泵送通過70°C之熱

螺旋形物(I.D. 2.8 mm，內部體積約8 ml)，從而在螺旋形物中發生放熱反應。收集從該螺旋形物中流出之反應混合物且使其冷卻至25°C。

將該反應混合物泵送通過熱螺旋形物後，經水解之樣品的GC分析僅顯示痕量異戊烯醇。¹H-NMR證實甲基鋁氧烷之形成。

實例8

以異戊烯醇作為反應物並向鋁氧烷連續配量加入之連續方法

藉由將146.97 g(2.041莫耳)三甲基鋁(AkzoNobel)溶解於519.03 g 甲苯(Baker)中來製成22.1重量%三甲基鋁之甲苯溶液。

在配備頂置式攪拌器之30 ml雙壁玻璃反應器(反應器1)中加入24 g該三甲基鋁溶液。

使該溶液冷卻至10°C且以296 ml/min之速率配量加入異戊烯醇(SigmaAldrich)。

與此同時，對第二個配備頂置式攪拌器及連接至接收燒瓶之溢流排水線之30 ml雙壁玻璃反應器(反應器2)填充25 g之前所製得之含於甲苯(AkzoNobel)中之甲基鋁氧烷(7重量%Al)溶液。

17分鐘後，當已配量加入4.31 g(50毫莫耳)異戊烯醇後，以每小時100 ml之速率向反應器1配量加入該三甲基鋁溶液。

同時，以使反應器1中之液位保持恒定的速率將反應器1之內容物配量加入反應器2中的PMAO溶液中。反應器2中的溫度維持在約25°C。

反應器2中連續製成之甲基鋁氧烷係經由溢流排線收集於接收燒瓶中。

實例9

香葉醇作為反應物及加熱步驟

在配備磁性攪拌棒之30 ml玻璃瓶中加入6.1 g甲苯及2.7 g(37.5毫莫耳)三甲基鋁(AkzoNobel出產)。向該溶液中緩慢加入4.05 g(26.3毫

莫耳)之香葉醇(Sigma-Aldrich)，從而導致發生伴有氣體形成之放熱反應。配量加入後之反應產物的¹H-NMR分析顯示，在Al-Me區域內具有大量小峰，此指示存在中間產物。

在室溫下，攪拌反應混合物20小時。然後將該混合物加熱至105°C(油浴)，保持45分鐘。

¹H-NMR分析顯示該等小型中間產物峰消失且顯示在TMAL峰旁形成寬訊號，此證實甲基鋁氧烷形成。

實例10

以異戊烯醇作為反應物製造醇鹽加成產物中間物

在配備頂置式攪拌器之250 ml雙壁玻璃反應器中加入26.0 g甲苯。使用Julabo溫度控制系統使反應器內容物冷卻至18°C。向甲苯中加入26.1 g(363毫莫耳)三甲基鋁(AkzoNobel出產)。當溫度穩定後，使用HPLC泵以0.175 ml/min的速率配量加入異戊烯醇(Sigma-Aldrich)。在配量加入異戊烯醇期間，發生放熱反應且逸出甲烷氣體。將反應混合物溫度維持在25°C。

在210分鐘內，配量加入總量為31.24 g(363毫莫耳異戊烯醇，1當量)之異戊烯醇。

實例11

以異戊烯醇作為反應物及加熱步驟原位製造負載型甲基鋁氧烷

向實例10中製造之醇鹽中間物的溶液加入0.43莫耳當量三甲基鋁。然後將該混合物配量加入煅燒二氧化矽之甲苯懸浮液中。加熱該懸浮液直至回流。在約97°C下，發生放熱反應，從而引起反應混合物回流。回流4小時後，使該反應混合物冷卻至約100°C並過濾。用甲苯沖洗經浸漬之二氧化矽兩次並真空乾燥。在濾液中僅發現痕量甲基鋁氧烷。

SEM-EDX分析顯示鋁均勻分佈於整個二氧化矽顆粒。

實例12

在添加烷基鋁化合物之前配量加入載體，以異戊烯醇作為反應物及加熱步驟原位製造負載型甲基鋁氧烷

向煅燒二氧化矽之甲苯懸浮液中加入實例10中製得之醇鹽中間物溶液(6.3毫莫耳)。攪拌該懸浮液1小時。然後加入0.41莫耳當量三甲基鋁。加熱懸浮液直至回流。在約97°C下，發生放熱反應，從而引起反應混合物回流。回流4小時後，使該反應混合物冷卻至約100°C並過濾。用甲苯沖洗經浸漬之二氧化矽兩次並真空乾燥。在濾液中未發現甲基鋁氧烷。SEM-EDX分析顯示鋁均勻分佈於整個二氧化矽顆粒。

實例13

以異戊烯醇作為反應物及加熱步驟及配量加入烷基鋁化合物原位製造負載型甲基鋁氧烷

向煅燒二氧化矽之甲苯懸浮液中加入實例10中製造之醇鹽中間物溶液。

加熱該懸浮液直至回流。向該回流之懸浮液中緩慢配量加入中間物溶液(關於中間物溶液之第一部分為2.2莫耳當量)與TMAL(關於中間物溶液之第一部分為1莫耳當量)之混合物。回流4小時後，使該反應混合物冷卻至約100°C並過濾。用甲苯沖洗經浸漬之二氧化矽兩次並真空乾燥。在濾液中未發現甲基鋁氧烷。

實例14

在催化量之甲基鋁氧烷及加熱步驟之存在下原位製造負載型甲基鋁氧烷

將二氧化矽懸濁於甲苯(Baker)中。約10分鐘後，向該懸浮液中加入PMAO溶液(7.0重量% Al，0.1莫耳當量的總目標鋁)。攪拌該懸浮液1小時。然後加入實例10之產物(先前所製得之中間物溶液(0.72莫耳

當量的總目標鋁))及三甲基鋁(0.18莫耳當量的總目標鋁)。攪拌該反應混合物1小時。攪拌1小時後，加熱該懸浮液直至回流。在加熱期間，觀察到放熱反應。使該懸浮液回流4小時。然後，使該懸浮液冷卻至100°C。於3 G玻璃燒結過濾器上過濾該懸浮液，用甲苯沖洗兩次並乾燥。

實例15

負載型及無負載型鋁氧烷的儲存安定性之比較

將實例8中製造之鋁氧烷及實例13中製造之經二氧化矽負載之鋁氧烷的樣品兩者在25°C下儲存3周。鋁氧烷之黏度增加而經二氧化矽負載之鋁氧烷的物理行為顯示無變化。

【符號說明】

無

※ 申請案號： 103137272

※ 申請日： 103.10.28 ※IPC 分類：C07F 5/06 (2006.01)

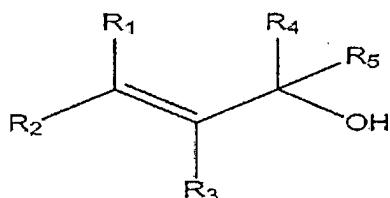
【發明名稱】

製造鋁氧烷之方法

PROCESS TO PREPARE ALUMINOXANES

【中文】

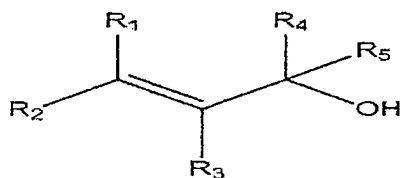
本發明係關於一種藉由使烷基鋁與下式之經取代之烯丙醇在惰性有機溶劑之存在下反應來製造烷基鋁氧烷的方法：



其中R1及R2各獨立地為脂族或芳族烴基團，且R3、R4及R5各可獨立地為與R1及R2相同之烴基團或氫原子。此外，本發明係關於可藉由上述方法獲得之烷基鋁氧烷及其用途。

【英文】

The present invention relates to a process to prepare alkylaluminumoxanes by reaction of alkylaluminumium with a substituted allylic alcohol of the formula



wherein each R1 and R2 independently are an aliphatic or aromatic hydrocarbon group, and R3, R4, and R5 each independently may be the same hydrocarbon group as R1 and R2 or a hydrogen atom in the presence of an inert organic solvent. Additionally, it relates to the alkylaluminumoxanes obtainable by the above process and their use.

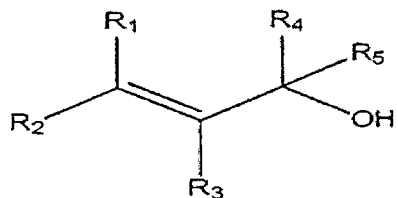
【代表圖】

【本案指定代表圖】：(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

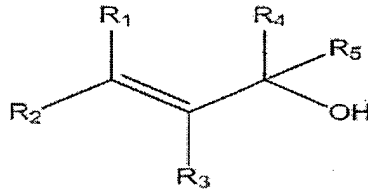
無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



申請專利範圍

1. 一種製造烷基鋁氧烷之方法，其包含使烷基鋁與下式之經取代的烯丙醇在惰性有機溶劑之存在下反應，



其中R1及R2各獨立地為脂族或芳族烴基團，且R3、R4及R5各可獨立地為與R1及R2相同之烴基團或氫原子，

其中於1當量烷基鋁使用0.1至0.8莫耳當量經取代之烯丙醇。

2. 如請求項1之方法，其中於1當量烷基鋁使用0.5至0.8莫耳當量經取代之烯丙醇。
3. 如請求項2之方法，其中於1當量烷基鋁使用0.6至0.75莫耳當量經取代之烯丙醇。
4. 如請求項1、2或3之方法，其中R1及R2各獨立地為分支鏈或無支鏈之具有多達20個碳原子的烷基或伸烷基基團，且其中R3、R4及R5各可獨立地為與R1及R2相同之烷基或伸烷基基團或氫原子。
5. 如請求項1、2或3之方法，其中該經取代之烯丙醇係選自4-甲基-3-戊烯-2-醇、3-甲基-2-戊烯-1-醇、3-甲基-2-己烯-1-醇、3-乙基-2-戊烯-1-醇、(反)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇及3-甲基-2-丁烯-1-醇之群。
6. 如請求項1、2或3之方法，其中該烷基鋁係三烷基鋁，其中該等烷基基團為多達8個碳原子之烷基基團。
7. 如請求項6之方法，其中該烷基鋁上之烷基基團的一個或多個為異丁基、乙基或甲基。

8. 如請求項1、2或3之方法，其中該烷基鋁係其中該等烷基基團中之至少50%為甲基的化合物。
9. 如請求項1、2或3之方法，其中該烷基鋁包含三甲基鋁。
10. 如請求項1、2或3之方法，其中該有機溶劑係選自烷烴(例如庚烷或己烷)或芳族烴(例如甲苯、二甲苯、乙基苯、異丙基苯或均三甲基苯)之群。
11. 如請求項1、2或3之方法，其中該烷基鋁與經取代之烯丙醇之反應係在鋁氧烷之存在下進行。
12. 如請求項1、2或3之方法，其中該惰性有機溶劑包含載體。
13. 如請求項12之方法，其中該載體係選自二氧化矽、氧化鎂、二氧化鈦、氧化鋅、蒙脫土、頁矽酸鹽、氧化鋁、二氧化矽-氧化鋁、二氧化矽-鎂、二氧化矽-二氧化鈦、氯化鎂、石墨及其組合之群。
14. 一種由如請求項1至13中任一項之方法所獲得之產物之用途，其係在用於烯烴聚合或寡聚合方法中之觸媒中的觸媒成分。