

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 954352 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **954352**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F 4/642
C08F 10/00
C08F 4/64 (2006.01)

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **15.09.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **15.09.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **17.03.1996**

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

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

16.09.1994 US 307201

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Pettijohn, Ted M., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Koostumukset, jotka ovat hyödyllisiä olefiinipolymerisaatioissa ja menetelmät sitä varten ja sen kanssa

Föreningar användbara för olefin polymerisation och processer för detta och därmed

Koostumukset, jotka ovat hyödyllisiä olefiinipolymerisaatiossa ja menetelmät sitä varten ja sen kanssa - Föreningar användbara för olefin polymerisation och processer för detta och därmed

5

Tämä keksintö koskee koostumusta, joka on hyödyllinen olefiinipolymerisaatiossa, koostumuksen valmistusmenetelmää ja menetelmää käyttää koostumusta olefiinin polymerisaatioprosesseissa.

10

Olefiinipolymeerit, kuten esimerkiksi poyetyleenit, ovat hyvin tärkeitä kemikaaleja. Näiden polymeerien moniin sovellutuksiin ovat jäykkyys, lujuus ja ympäristörasitus tärkeitä ominaisuuksia. Yleisesti näitä ominaisuuksia voidaan parantaa lisäämällä polymeerien molekyylipainoa. Kuitenkin kun polymeerien molekyylipaino kasvaa, vähenee polymeerien käsiteltävyys, esimerkiksi pursotus, muovaus, lämpömuovaus ja pyörimismuovaus.

20

Tiedetään että polymeerien käsiteltävyyttä voidaan parantaa antamalla polymeereille leveää, kaksimodaalinen tai monimodaalinen molekyylipainojakauma, missä edellä kuvatut ominaisuudet saavutetaan ja samalla polymeerien käsiteltävyys parantuu. Esimerkiksi olefiinipolymeerit, joilla on monimodaalinen molekyylipainojakauma, prosessoituu helpommin, so. niitä voidaan prosessoida nopeammalla läpikulkevan aineen nopeudella pienemmällä energiatarpeella. Sellaisilla polymeereillä on alentuneet sulatusvirtaushäiriöt ja ovat edullisia sovellutuksiin johtuen parantuneista ominaisuuksista, kuten kalvot, joilla on suuri lujuus.

25

30

On olemassa monia tunnettuja menetelmiä tuottaa olefiinipolymeerejä, joilla on monimodaalinen molekyylipainojakauma. Kuitenkin jokaisella menetelmällä on omat haittansa; esimerkiksi olefiinipolymeeriä, jolla on monimodaalinen molekyylipainojakauma, voidaan tehdä käyttämällä kahta selvästi ero-

35

tettavaa ja erillistä katalyyttiä polymerisaatioreaktorissa, missä jokainen katalyytti tuottaa polymeerin, jonka molekyyli-
lipainojakauma on erilainen. Katalyytin syöttönopeutta on yleensä vaikeata kontrolloida ja tuotetut polymeeripartikkelit
5 eivät ole yhtenäisiä kooltaan. Lisäksi voi tapahtua polymeeripartikkelien erittämistä polymeerin varastoinnin ja kuljetuksen aikana tuottaen täten ei-homogeenisiä tuotteita.

Olefiinipolymeeriä, jolla on monimodaalinen molekyyli-
10 lipainon jakauma, voidaan myös tuottaa perättäisellä polymerisaatiolla kahdessa erillisessä reaktorissa tai sekoittamalla polymeerejä, joilla on erilainen molekyyli-
lipainojakauma, polymeerien prosessoinnin aikana. Kuitenkin molemmat näistä menetelmistä lisäävät pääoma- ja valmistuskustannuksia.

15 Siksi on yhä kasvava tarve kehittää parantunut menetelmä katalyyttikoostumukselle, jota voidaan käyttää tuottamaan olefiinipolymeeriä, jolla on monimodaalinen molekyyli-
lipainojakauma. Alalle olisi suuri avustus, jos saataisiin parantunut katalyytti ja siitä tuotettu olefiinipolymeeri.
20

Tämän keksinnön tarkoitus on antaa koostumus, jota voidaan käyttää ainoana katalyyttinä tuottamaan olefiinipolymeeriä, jolla on monimodaalinen molekyyli-
lipainojakauma. Tämän keksinnön eräs toinen tarkoitus on antaa menetelmä valmistaa koostumusta. Tämän keksinnön lisätarkoitus on antaa menetelmä
25 käyttää koostumusta polymerisaatioprosessissa tuottamaan olefiinipolymeeriä, jolla on monimodaalinen molekyyli-
lipainojakauma. Tämän keksinnön vielä eräs tarkoitus on antaa polymerisaatiomenetelmä, jolla tuotetaan olefiinipolymeeri. Tämän keksinnön etu on tuottaa olefiinipolymeeri, jolla on monimodaalinen molekyyli-
lipainojakauma käyttämällä yksittäistä katalyyttiä. Muut tarkoitukset, piirteet ja edut tulevat
30 ilmeisimmiksi, kun keksintöä alla esitetään täydellisemmin.

35 Tämän keksinnön ensimmäisen suoritusmuodon mukaan annetaan koostumus, jota voidaan käyttää katalyyttinä tuottamaan olefiinipolymeeriä, jolla on monimodaalinen molekyyli-
lipainoja-

kauma, ja jossa on siirtymämetallia sisältävä katalyytti, metalloseeni ja booria sisältävä organoalumiinioksaani, missä jokaista koostumuksen komponenttia on tehokkaana määränä siten, että olefiinipolymeeriä, jolla on monimodaalinen molekyyllipainojakauma, voidaan tuottaa käyttämällä koostumusta katalyyttinä, edullisesti kokatalyyttin läsnäollessa.

Tämän keksinnön toisen suoritusmuodon mukaan annetaan menetelmä tuottaa koostumusta, jota voidaan käyttää katalyyttinä tuottamaan olefiinipolymeeriä, jolla on monimodaalinen molekyyllipainojakauma, mihin sisältyy: (1) saatetaan siirtymämetallia sisältävä katalyytti kosketuksiin organoalumiinioksaanin kanssa, joka on dispergoitunut liuottimeen muodostamaan lietteen; (2) yhdistetään liete boorioksidin kanssa valmistamaan siirtymämetallia sisältävän katalyytin ja booria sisältävän organoalumiinioksaanin yhdistelmä; ja (3) saattamalla yhdistelmä kosketuksiin metalloseenin kanssa, missä jokaista reaktanttia on läsnä tehokkaana määränä, joka on riittävä valmistamaan koostumuksen, jota voidaan käyttää valmistamaan olefiinipolymeeri, jolla on monimodaalinen molekyyllipainojakauma.

Tämän keksinnön kolmannen suoritusmuodon mukaan annetaan menetelmä valmistaa olefiinipolymeeri, mihin sisältyy saatetaan olefiini kosketuksiin koostumuksen kanssa, jossa on siirtymämetallia sisältävä katalyytti, metalloseeni ja booria sisältävä organoalumiinioksaani, olosuhteissa, jotka ovat riittävät vaikuttamaan olefiinipolymeerin synteysiin; missä koostumuksen jokaista komponenttia on läsnä tehokkaana määränä siten, että voidaan tuottaa olefiinipolymeeriä, jolla on monimodaalinen molekyyllipainojakauma, käyttämällä koostumusta katalyyttinä.

Kuvio 1 on graafinen esitys polyetyleenin, joka on tuotettu käyttämällä keksinnön koostumusta polymerisaatiokatalyyttinä (katso esimerkki 2 yksityiskohtia varten), molekyyllipainojakaumasta.

Olefiini, kuten käytetty tässä esityksessä, on hiilivetymolekyyli, jolla on ainakin yksi kaksoissidos vierekkäisten hiiliatomien välissä ja ainakin yksi kaksoissidoksista on 1-asemassa. Termi "olefiinipolymeeri", kuten käytetty tässä
 5 esityksessä, on polymeeri, jossa on toistuva yksikkö, joka on johdettu olefiinista. Termi "olefiinipolymeeri" voi olla homopolymeeri, kopolymeeri, terpolymeeri, tetrapolymeeri tai niiden yhdistelmä. Termi voi myös merkitä segmenttipolymeeriä tai satunnaista polymeeriä. Termiä "kaksimodaalinen molekyyli-
 10 lekyylipainojakauma" tai "monimodaalinen molekyyli-
 pajojakauma" käytetään tässä keksinnössä viittaamaan molekyyli-
 nojakaumadiagrammiin kokoon perustuvalla kromatografialla, missä erilaisten molekyyli-
 painolajien kaksi tai useampi
 15 piikki on spesifisen molekyyli-
 painon diagrammissa polymeeri-
 rin, jolla on annettu molekyyli-
 paino, suhteellisten osuuksi-
 en funktion.

Keksinnön ensimmäisen suoritusmuodon mukaan annetaan koostumus, joka on hyödyllinen katalyyttinä tuottamaan olefiinipolymeeriä, jolla on monimodaalinen molekyyli-
 20 pajojakauma, missä on siirtymämetallia sisältävä katalyytti, metalloseeni, booria sisältävä organoalumiinioksaani; ja mahdollisesti kokatalyytti.

Tämän keksinnön mukaan voidaan käyttää mitä tahansa siirtymämetallia sisältävää katalyyttiä, kuten esimerkiksi Ziegler-Natta-katalyytti, keksinnön koostumuksen komponenttina. Koska Ziegler-Natta-katalyytit ovat ammattimiehille tuttuja, on sellaisten katalyyttien kuvaus jätetty pois lyhyiden
 25 vuoksi. Ziegler-Natta-katalyytin kuvaus ja valmistus voidaan esimerkiksi löytää US patenteista nrot. 4 326 988 ja 5 082 882, mitkä esitykset on liitetty tähän viitteeksi.

Tällä hetkellä edullinen siirtymämetallia sisältävä katalyytti on titaania sisältävä katalyytti. Tällä hetkellä edullisin siirtymämetallia sisältävä katalyytti on katalyytti, joka valmistetaan sekoittamalla yhteen metallihalidiyhdiste ja siirtymämetalliyhdiste tuottamaan ensimmäinen kata-
 35

lyyttiyhdiste. Ensimmäinen katalyyttikomponentti voidaan liuottaa kuivaan inerttiin liuottimeen tuottamaan ensimmäisen katalyyttikomponenttiliuos. Toinen katalyyttikomponentti, jossa on saostava aine, kuten tämän jälkeen kuvataan, sekoitetaan edellä mainitun ensimmäisen katalyyttikomponenttiliuoksen kanssa tuottamaan kiinteä katalyytti lietteen muodossa. Pieni mutta tehokas määrä olefiinipolymeeriä voidaan esipolymerisoida kiinteälle katalyytille tehokkaana määränä pelkistämään polymeerijauhe, kun katalyyttiä käytetään olefiinin polymerisaatiomenetelmässä. Keksinön mukaan kiinteätä katalyyttiä voidaan käsitellä halidi-onia vaihtavalla lähteellä, kuten tässä on kuvattu, tuottamaan katalyytti. Kun on myös toivottu käsitellä katalyyttiä halidi-onia vaihtavalla lähteellä, voidaan katalyyttiä käsitellä siten ennen tai jälkeen esipolymerisatiovaiheen. Siten käsitellyllä katalyytillä voi olla pieni mutta tehokas määrä olefiinipolymeeriä kerrostuneena sen päälle. Edelleen keksinnön mukaisesti, voi ensimmäisen katalyyttikomponentin ja toisen katalyyttikomponentin reaktio tapahtua lämpötila-alueella noin -100°C - noin 50°C .

Esimerkiksi menetelmä tehdä sellaisia siirtymämetallia sisältäviä katalyyttejä, voi koostua ensimmäisen katalyyttikomponenttiliuoksen ja toisen katalyyttikomponentin sekoittamisesta; missä ensimmäinen katalyyttikomponentti muodostuu yhdistämällä kemiallisesti: (1) metallihalidi, joka on valittu ryhmästä, joka koostuu metallidihalidiyhdisteistä ja metallihydroksihalidiyhdisteistä, ja metallihalidiyhdisteen metalli, joka valitaan ryhmästä, joka koostuu jaksollisen järjestelmän taulukon alkuaineiden ryhmä IIA metalleista ja ryhmä IIB metalleista (Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, Florida, 70. painos; tämän jälkeen viitataan jaksollisen järjestelmän taulukkona) ja (2) siirtymämetalliyhdiste, missä siirtymämetallit on valittu jaksollisen järjestelmän taulukon ryhmistä IVB ja VB ja siirtymämetalli on sidottu ainakin yhteen radikaaliin, joka on valittu ryhmästä, joka koostuu hydrokarboksyylioksidoista, amideista, imideistä ja merkaptideista; missä toinen kata-

lyyttikomponentti on saostava aine, joka on valittu ryhmästä, joka koostuu (a) jaksollisen järjestelmän taulukon ryhmien I, II ja III organometalliyhdisteistä, jotka on valittu ryhmästä, joka koostuu litiumalkyyleistä, Grignardin reagensseista, dialkyyli­magnesiumyhdisteistä, dialkyyli­sinkkiyhdisteistä ja hydrokarbyyli­alumiini­halideista, joissa on 1 - noin 20 hiiliatomia, (b) jaksollisen järjestelmän taulukon ryhmän IIIA, IVA, IVB, VA ja VB metallien metallihali­deista ja oksihali­deista, (c) vetyhalidista ja orgaanisista happohali­deista, missä karboksyyli­hapon OH-ryhmä on korvattu halogeenilla. Edullisemmin, katalyytti on saostanut sen päälle esipolymeerin määränä, joka on alueella noin 1 - noin 50 paino-% esipolymerisoidusta katalyytistä, missä esipolymeeri muodostuu polymerisoimalla monomeerejä, jotka on valittu ryhmästä, joka koostuu alifaattisista mono-1-olefiineista ja konjugoiduista dieeneistä, joissa on 2 - noin 20, edullisesti 2 - noin 10 hiiliatomia.

Tällä hetkellä edullisia siirtymämetalliyhdisteitä ovat titaanitetra-alkoksidit, kuten titaanitetraetoksidi. Tällä hetkellä edullisia metallihali­deita ovat magnesiumdikloridit, kuten magnesiumdikloridi. Tällä hetkellä edulliseen toiseen katalyyttikomponenttiin kuuluu, mutta ei rajoitu, etyyli­alumiiniseskvikloridi, etyyli­alumiinidikloridi ja dietyyli­alumiinikloridi. Tällä hetkellä edullinen halidi-ioni­vaihtolähde on titaanitetrakloridi.

Sellaisen siirtymämetallia sisältävän katalyytin valmistuksen yksityiskohdat voidaan löytää USA pat. nro:ssa 4 326 988, kuten aikaisemmin esitettiin.

Mitä tahansa metalloseeniä, jota voidaan käyttää katalyyttinä tai sen komponenttina polymerisoimaan olefiinia olefiinipolymeerin valmistamiseksi, voidaan käyttää tässä keksinnössä. Yleisesti metalloseeni, joka on sopiva olefiinipolymerisaatioon, on organometalliyhdiste, joka on syklopentadienyyli tai indenyyli tai fluorenyyli, jaksollisen järjestel-

män taulukon ryhmän IVB, ryhmän VB, ryhmän VIB tai ryhmän VIIB, tai kahden tai useamman niiden yhdistelmä.

Syklopentadienyyli-, indenyyli- tai fluorenyylliradikaalit
 5 metalloseeneissä voivat olla substituoimattomat tai substi-
 tuoidut. Substituentit voivat olla esimerkiksi hydrokarbyy-
 liradikaaleja, joissa on 1-12 hiiliatomia; alkoksiradikaale-
 ja, joissa on 1-12 hiiliatomia; tai halideja. Tyypillisiin
 hydrokarbyylliradikaaleihin kuuluvat metyyli, etyyli, propyy-
 10 li, butyyli, amyyli, isoamyyli, heksyyli, isobutyyli, hep-
 tyyli, oktyyli, nonyyli, dekyyli, dodekyyli, 2-etoksiheksyy-
 li ja fenyyli. Hydrokarbyylliradikaalit ovat edullisesti al-
 kyylliradikaaleja, joissa on 1-10 hiiliatomia ja edullisemmin
 1-6 hiiliatomia.

15 Tämän keksinnön piiriin kuuluu myös kaksi syklopentadienyy-
 li-tyyppistä radikaalia, jotka on sidottu yhteen sopivalla
 siltaryhmällä, jossa on siltaelementti, kuten hiili, pii,
 germanium ja tina. Joitakin esimerkkejä sellaisista siltali-
 20 gandeista ovat (bis-(syklopentadienyyli)-metaani, bis-(in-
 denyyli)-metaani, 1,1-bis-(fluorenyyli)-etaani, (9-fluore-
 nyyli)-(syklopentadienyyli)-metaani, (9-fluorenyyli)- (syk-
 lopentadienyyli)(dimetyyli)-metaani, 1,2-bis(indenyyli)-e-
 taani ja muut siltaligandit. Sopivissa metalloseeneissä voi
 25 olla myös mono-, di- ja trisyklopentadienyylejä ja niiden
 johdannaisia. Tällä hetkellä edullisia metalloseenejä ovat
 jaksollisen järjestelmän taulukon ryhmän IVB ja ryhmän VB
 metallin metalloseenikompleksit, kuten titaani, sirkonium,
 hafnium ja vanadium.

30 Esimerkkeihin sopivista metalloseeneistä kuuluvat, mutta ei
 rajoitu, bis-(syklopentadienyyli)-sirkoniumdikloridi, (syk-
 lopentadienyyli)(fluorenyyli)-sirkoniumdikloridi, bis-(n-
 butyyli-syklopentadienyyli)-sirkoniumdikloridi, bis-(syklo-
 35 pentadienyyli)-titaanidimetyyli, bis-(syklopentadienyyli)-
 sirkoniumdifenyyli, bis-(syklopentadienyyli)-hafniumdifenyy-
 li, bis-(syklopentadienyyli)-hafniumdimetyyli, bis-(syklo-
 pentadienyyli)-sirkoniumfenyylikloridi, bis-(syklopenta-

dienylyli)-sirkoniumfenyylibromidi, bis-(indenylyli)-sirkoni-
 umdikloridi, bis-(fluorenylyli)-sirkoniumdikloridi, [(syklo-
 pentadienylyli)-9-(fluorenylyli)-dimetyylisilaani]-sirkonium-
 dikloridi, bis-(syklopentadienylyli)-sirkoniumdibromidi, bis-
 5 (syklopentadienylyli)-sirkoniumdijodidi, bis-(metyylisyklo-
 pentadienylyli)-sirkoniumdikloridi, bis-(n-butyylisyklopenta-
 dienylyli)-sirkoniumdikloridi, bis-(syklopentadienylyli)-haf-
 niumdikloridi, bis-(syklopentadienylyli)-hafniumdibromidi,
 bis-(syklopentadienylyli)-hafniumdijodidi, bis-(metyylisyklo-
 10 pentadienylyli)-hafniumdikloridi, bis-(n-butyylisyklopenta-
 dienylyli)-hafniumdikloridi, bis-(syklopentadienylyli)-ti-
 taanidikloridi, bis-(metyylisyklopentadienylyli)-titaanidi-
 kloridi, bis-(n-butyylisyklopentadienylyli)-titaanidikloridi,
 bis-(syklopentadienylyli)-sirkoniummetyyliikloridi, bis-(me-
 15 tyylisyklopentadienylyli)-sirkoniummetyyliikloridi, bis-(n-bu-
 tyylisyklopentadienylyli)-sirkoniumfenyyliikloridi, bis-(syk-
 lopentadienylyli)-hafniummetyyliikloridi, bis-(metyylisyklo-
 pentadienylyli)-hafniummetyyliikloridi, bis-(n-butyylisyklo-
 pentadienylyli)-hafniumfenyyliikloridi, bis-(syklopentadienylyli)-
 20 titaanimetyyliikloridi, bis-(metyylisyklopentadienylyli)-ti-
 taanietyyliikloridi, bis-(n-butyylisyklopentadienylyli)-ti-
 taanifenyyliikloridi, bis-(syklopentadienylyli)-sirkoniumdime-
 tyyli, bis-(metyylisyklopentadienylyli)-sirkoniumdimetyyli,
 bis-(n-butyylisyklopentadienylyli)-sirkoniumdimetyyli, bis-
 25 (syklopentadienylyli)-hafniumdimetyyli, bis-(metyylisyklo-
 pentadienylyli)-hafniumdimetyyli, bis-(n-butyylisyklopentadie-
 nylyli)-hafniumdimetyyli, bis-(syklopentadienylyli)-titaanidi-
 metyyli, bis-(metyylisyklopentadienylyli)-titaanidimetyyli,
 bis-(n-butyylisyklopentadienylyli)-titaanidimetyyli, pentame-
 30 tyylisyklopentadienyylititaanitrikloridi, pentaetyylisyklo-
 pentadienyylisirkoniumtrikloridi, pentaetyylisyklopenta-
 dienyyliahafniumtrikloridi, bis-(pentametyylisyklopenta-
 dienylyli)-titaanidifenyyli, [(9-fluorenylyli)(syklopenta-
 dienylyli)-metaani]-sirkoniumdikloridi, [(9-fluorenylyli)(sy-
 35 klopentadienylyli)(dimetyyli)-metaani]-sirkoniumdikloridi,
 bis-(indenylyli)-hafniumdikloridi, bis-(indenylyli)-titaanidi-
 fenyyli, bis-(indenylyli)-sirkoniumdikloridi, (9-metyyllifluo-
 rennyli)(syklopentadienylyli)-sirkoniumdikloridi ja muut sa-

manlaiset metalloseenit. Tällä hetkellä edullisia metallo-
seenejä ovat (9-metyylifluorenyyli)(syklopentadienyli)-sir-
koniumdikloridi ja bis-(n-butyylisyklopentadienyli)- sir-
koniumdikloridi johtuen niiden hyvästä reaktiivisyydestä.

5

Mitä tahansa organoalumiinoksaania, joka voi muodostaa liet-
teen siirtymämetallia sisältävän katalyytin kanssa ja tulok-
sena oleva liete voidaan yhdistää boorioksiiniyhdisteen kans-
sa muodostamaan kiintoaine, voidaan käyttää tässä keksinnös-
10 sä. Organoalumiinoksaani, joka on hyödyllinen tässä keksin-
nössä, on yleensä yhdiste, jolla on yleinen kaava $(Al(R)-O)_{p+2}$, missä R on alkyyliradikaali, jossa on noin 1 - noin
20, edullisesti 1-12 hiiliatomia ja p on luku 0 - noin 100,
edullisesti noin 5 - noin 50 ja kaikkein edullisimmin 10-40.
15 Esimerkkeihin sopivista organoalumiinoksaaneista kuuluu,
mutta ei rajoitu, metyyli-alumiinoksaani, etyyli-alumiinoksa-
ni, propyyli-alumiinoksaani, isopropyyli-alumiinoksaani, iso-
butyyli-alumiinioksaani, sykloheksyyli-alumiinioksaani, dode-
kyyli-alumiinioksaani ja kahden tai useamman niiden yhdistel-
20 mä. Johtuen niiden korkeasta tuottavuudesta tällä hetkellä
kaikkein edullisin organoalumiinoksaani on metyyli-alumiini-
oksaani tai metyyli-alumiinioksaanin seos muiden organoalu-
miinoksaanien kanssa. Organoalumiinioksaanit, joskus viita-
taan poly-(hydrokarbyyli-alumiinoksaaneina), ovat alalla tun-
25 nettuja ja valmistetaan yleensä antamalla organohydrokarbyy-
li-alumiiniyhdisteen reagoida veden kanssa. Sellaiset valmis-
tustekniikat on yleisesti esitetty USA pat. nro:ssa 4 808
561, mikä esitys on liitetty tähän viitteeksi. Organoalumi-
noksaaneja on kaupallisesti saatavilla hiilivetyliuosten
30 muodossa, yleensä aromaattisia hiilivetyliuoksia ja kahden
tai useamman yhdistelminä.

Mitä tahansa boorioksaania, jota voidaan käyttää organoalu-
miinioksaanin kanssa muodostamaan kiintoaine siirtymämetal-
35 lia sisältävän katalyytin kanssa, voidaan käyttää tässä kek-
sinnössä. Tässä keksinnössä hyödylliset boorioksaaniyhdis-
teet esitetään kaavalla $(R'BO)_3$, missä jokainen R' valitaan
ryhmästä, joka koostuu hydrokarbyyliradikaaleista, joissa on

1 - noin 25 hiiliatomia, edullisesti 1 - noin 10 hiiliatomia, $R''O-$, $R''S-$, R''_2N- , R''_2P- ja R''_3Si- , missä jokainen R'' on hiilivetyradikaali, jossa on 1 - noin 10 hiiliatomia.

5 Hydrokarbyyliboorioksiinit ja hydrokarbyylioksiboorioksiinit ovat yleensä edullisia. Esimerkkeihin hydrokarbyyliboorioksiineista kuuluvat trimetyyliboorioksiini, trietyyliboorioksiini, tri-n-propyyliboorioksiini, tributyyliboorioksiini, trisykloheksyyliboorioksiini, trifenyliboorioksiini, metyyli
10 lidietyyliboorioksiini, dimetyylietyyliboorioksiini ja niiden seokset. Tällä hetkellä edullisia hydrokarbyyliboorioksiineja ovat trimetyyliboorioksiini ja trietyyliboorioksiini.

15 Termi hydrokarboksyyliboorioksiini viittaa kaavan $(R''OBO)_3$ mukaisiin yhdisteisiin, missä jokainen R'' voi olla sama tai erilainen hydrokarbyyliryhmä, jossa on 1 - noin 10 hiiliatomia. Trialkyylioksiboorioksiinit ovat tällä hetkellä edullisia ja trimetoksiboorioksiini on erityisen edullinen.

20

Kuten edellä kuvattiin, on jokaista koostumuksen komponenttia tehokkaana määränä siten, että olefiinipolymeeri, jolla on monimodaalinen molekyylipainojakauma, voidaan valmistaa, kun koostumusta käytetään katalyyttinä polymerisoimaan olefiini.
25 Yleensä siirtymämetallia sisältävän katalyytin paino-% siirtymämetallia sisältävän katalyytin ja booria sisältävän organoalumiinioksaanin yhdistelmässä voi olla noin 0,01 - noin 50, edullisesti noin 0,1 - noin 30, ja kaikkein edullisimmin 0,1-25 paino-% alueella; perustuen yhdistelmän kokonaispaino-%:iin vastaten 100 %, missä booria sisältävä organoalumiinioksaanin ollessa yleensä loppuosa yhdistelmästä.
30 Metalloseenin paino-%, ollen verrannollinen siirtymämetallia sisältävän katalyytin ja booria sisältävän organoalumiinioksaanin yhdistelmään, on noin 0,0001 - noin 50, edullisesti noin 0,0005 - noin 25 ja kaikkein edullisimmin 0,001-20 alueella.

Alumiinin moolinen suhde booriin booria sisältävässä alumiinoksaaniyhdisteessä on se suhde, joka voi tehostaa olefiinipolymeerin, jolla on monimodaalinen molekyylipainojakauma, valmistusta, kun käytetään keksinnön koostumusta katalyyttinä. Suhde voi yleensä olla noin 0,01:1 - noin 100 000:1, edullisesti noin 0,05:1 - noin 50000:1 ja kaikkein edullisimmin 0,1:1-25 000:1 alueella. Boorin paino-% siirtymämetallia sisältävän katalyytin ja booria sisältävän alumiinoksaaniyhdisteen yhdistelmässä on paino-%, joka voi tehostaa olefiinipolymeerin, jolla on monimodaalinen molekyylipainojakauma, valmistusta, kun käytetään keksinnön koostumusta polymerisaatiokatalyyttinä ja voi olla noin 0,0001 - noin 20, edullisesti noin 0,0002 - noin 15 ja kaikkein edullisimmin 0,005-10 paino-% alueella.

15

Organoalumiinia voidaan käyttää mahdollisesti kokatalyyttinä keksinnön koostumuksen kanssa olefiinipolymeerin synteisiin. Sopivan organoalumiinin kaava on R'''_nAlX_{3-n} , missä jokainen R''' voi olla sama tai erilainen ja valitaan itsenäisesti lineaarisesta tai haarautuneesta hydrokarbyyliradikaaleista, joissa on 1 - noin 20, edullisesti 10, hiiliatomia/radikaali; jokainen X voi olla sama tai erilainen ja on halogeeniatomi; ja n on kokonaisluku 1-3. Hydrokarbyyliradikaali voidaan valita ryhmästä, joka koostuu alkyyli-, sykloalkyyli-, aryyli-, alkaryyli-, aralkyyli- ja niiden yhdistelmistä. Esimerkkeihin joistakin sopivista organoalumiineista kuuluu, mutta ei rajoitu, trimetyyli-alumiini, trietyyli-alumiini, dietyyli-alumiinikloridi, metyyli-alumiinidibromidi, etyyli-alumiinidikloridi, etyyli-alumiinidijodidi, isobutyli-alumiinidikloridi, dodekyli-alumiinidibromidi, dimetyyli-alumiinibromidi, dietyyli-alumiinikloridi, di-isopropyli-alumiinikloridi, metyyli-n-propyyli-alumiinibromidi, di-n-oktyyli-alumiinibromidi, difenyli-alumiinikloridi, di-sykloheksyyli-alumiinibromidi, dieikosyyli-alumiinikloridi, metyyli-alumiiniseskvibromidi, etyyli-alumiiniseskvijodidi ja kahden tai useamman niiden yhdistelmä. Tällä hetkellä edullinen organoalumiini on trie-

tyyli-alumiini, koska sitä on helposti saatavilla ja se tuottaa hyvät tulokset.

Jos organoalumiinia käytetään tämän keksinnön koostumuksen kanssa, voi organoalumiinin suhde siirtymämetallia sisältävään katalyyttiin olla mikä tahansa suhde niin kauan kuin suhde voi tehokkaasti parantaa tämän keksinnön koostumuksen katalyyttistä aktiivisuutta, kun käytetään polymerisaatioprosessissa tuottamaan olefiinipolymeeriä. Tyypillinen painosuhde, kuten on esitetty USA pat. nro:ssa 5 082 882, sopii hyvin tähän keksintöön, mikä selitys on liitetty tähän viitteeksi.

Keksinnön koostumusta voidaan tuottaa keksinnön toisella suoritustavalla, mikä on kuvattuna alla.

Keksinnön toisen suoritustavan mukaan tämän keksinnön ensimmäisessä suoritustavassa esitetty koostumus valmistetaan saattamalla ensin siirtymämetallia sisältävä katalyytti kosketuksiin organoalumiinioksaanin kanssa hiilivetyliuotuksessa. Sopivien siirtymämetallia sisältävien katalyyttien ja organoalumiinioksaanien käyttöalue ja määrä on sama kuin edellä esitetty keksinnön ensimmäisessä suoritustavassa.

Olefiinipolymeeriä (tämän jälkeen viitataan "esipolymeerinä") voidaan mahdollisesti valmistaa pieni mutta tehokas määrä ja tallentaa siirtymämetallia sisältävään katalyyttiin vähentämään polymeeripölyä, kun koostumusta, joka on esitetty keksinnön ensimmäisessä suoritustavassa, käytetään olefiinin polymerisaatiomenetelmässä.

Tämän keksinnön mukaan esipolymeeri voidaan valmistaa siirtymämetallia sisältävän katalyytin päälle tai alla esitetyn booria sisältävän alumiinioksaanin päälle tai edellä keksinnön ensimmäisessä suoritustavassa esitetyn koostumuksen päälle. Koska menetelmä valmistaa esipolymeeriä, joka on kerrostunut katalyyttikoostumuksen päälle, on ammattimiehelle tuttu, on menetelmän kuvaus jätetty pois tästä lyhyiden

vuoksi. Esimerkiksi menetelmä tuottaa esipolymeeriä, joka on kerrostunut katalyyttikoostumuksen päälle, on esitetty USA pat. nro:ssa 4 326 988, mikä esitys on liitetty tähän viitteeksi.

5

Esipolymeerin paino esipolymerisoidussa koostumuksessa, perustuen esipolymerisoidun koostumuksen kokonaispainoon, kuten edellä on osoitettu, on edullisesti noin 1 - noi 50 paino-% esipolymerisoidusta koostumuksesta, edullisemmin noin 3
10 % - noin 40 %, ja kaikkein edullisimmin 5 % - 20 %, koska tämä johtaa katalyyttiin, jolla on hyvät syöttöominaisuudet, jotka voivat tuottaa polymeeriä, jolla on suhteellisen alhainen lietes sisältö.

15 Yleensä organoalumiinioksaani dispergoidaan ensin, edullisesti liuotettu hiilivetyliuottimeen. Hiilivetyliuotin voi olla alifaattinen tai aromaattinen tai niiden seos. Tällä hetkellä edullinen liuotin on aromaattinen hiilivety tai aromaattisten liuottimien seokset. Esimerkkeihin edullisista
20 hiilivedyistä kuuluu, mutta ei rajoitu, tolueenit, ksyseetit, bentseenit ja kahden tai useamman niiden yhdistelmät. Tällä hetkellä edullisin hiilivety on tolueeni, koska sitä on helposti saatavilla. Yleensä liuottimen kvantiteettitarve on tehokas kvantiteetti, joka on riittävä olennaisesti liuotta-
25 maan organoalumiinioksaanin.

Siirtymämetallia sisältävä katalyytti saatetaan sitten kosketuksiin organoalumiinioksaanin kanssa, joka on dispergoitu tai liuotettu liuottimeen. Kosketuksiin saattaminen suoritetaan missä tahansa olosuhteissa, jotka voivat tehostaa lietteen, jossa on siirtymämetallia sisältävää katalyyttiä ja organoalumiinioksaania, valmistusta. Se voidaan suorittaa millä tahansa liuotinmäärällä missä tahansa lämpötilassa tai missä tahansa paineessa niin kauan kuin voidaan valmistaa
30 liete. Yleensä kestää niin vähän kuin 5 min, niin pitkään kuin 20 h valmistaa sellainen liete riippuen käytetystä liuottimesta samoin lämpötilasta ja paineesta.

Toisessa vaiheessa liete yhdistetään boorioksaaniyhdisteen kanssa, joka on hiilivetyliuottimessa, edullisesti aromaattisessa liuottimessa, muodostamaan siirtymämetallia sisältävää katalyyttiä ja booria sisältävää organoalumiinioksaania, missä liuottimen määrä on riittävä helpottamaan yhdistelmän valmistusta. Boorioksaaniyhdisteen ja hiilivetyliuottimen käyttöalue on sama kuin edellä esitetty keksinnön ensimmäisessä suoritusmuodossa ja keksinnön toisen suoritusmuodon ensimmäisessä vaiheessa.

10

Käytetyn boorioksaaniyhdisteen määrä suhteessa organoalumiinioksaaniin, on määrä joka on riittävä tuottamaan kiinteätä booria sisältävää organoalumiinioksaanituotetta hiilivetyliuottimessa ja voi vaihdella laajasti riippuen erityisistä käytetyistä yhdisteistä ja halutuista tuloksista. Organoalumiinioksaaniliuoksen moolisuus hiilivetyliuottimessa voidaan arvioida liuottimen pneumaattisella puhdistuksella tunnetusta alumiinioksaaniliuoksen tilavuudesta, punnitsemalla saatu kiintoaine ja kertomalla kiintoaineen paino g/ml 1000:lla ja jakamalla alumiinioksyksiköiden keksimääräisellä molekyylipainolla (so. 58 metyyliä alumiinioksaanille). Samalla kun toivotaan, ettei olla sitouduttu teoriaan, oletetaan että pneumaattinen puhdistus poistaa oleellisen osan mitä tahansa vapaata trialkyyliä alumiiniyhdistettä.

25

Yleensä organoalumiinioksaanin määrä voi olla noin 1 mol - noin 1000 mol/mol boorioksiiniyhdistettä, edullisesti noin 2 mol - noin 500 mol ja kaikkein edullisimmin 5-200 mol/mol boorioksiiniyhdiste.

30

Olosuhteet yhdistää liete boorioksiinin kanssa ovat sellaiset, jotka ovat riittävät tuottamaan kiinteän tuotteen ja voivat vaihdella laajasti riippuen tietyistä käytetyistä yhdisteistä. Yleensä lämpötila on noin 0°C - noin 100°C, edullisesti noin 10°C - noin 100°C ja kaikkein edullisimmin 10°C - 75°C alueella. Paine on yleensä noin 0 psig- noin 100 psig, edullisesti noin 0 psig - noin 50 psig. Reaktioaika on

yleensä noin 1 min - noin 72 h, edullisesti noin 5 min -
noin 30 h alueella.

Tämän keksinnön tarkoitus on myös suorittaa toinen vaihe
5 hiukkasista koostuvan laimentimen läsnäollessa siten, että
liukenematon tuote kerrostuu hiukkasista koostuvan laimen-
timen päälle. Tyypillisiin hiukkasista koostuviin laiment-
miin kuuluvat sellaiset epäorgaaniset materiaalit kuin pii,
alumiini, alumiinifosfaatti, alumiinisilikaatti, titaani,
10 kaoliini, poltettu pii ja sen kaltaiset.

Mitä tahansa organoalumiinoksaanin tai boorioksiinin suhdet-
ta siirtymämetallia sisältävän katalyytin siirtymämetalliin,
polymeerin ollessa siihen kiinnittynyt tai ei, voidaan käyt-
15 tää menetelmässä niin kauan kuin suhde auttaa booria sisäl-
tävän yhdisteen valmistusta. Yleensä organoalumiinoksaanin
moolisuhde siirtymämetalliin voi olla noin 0,00001:1 - noin
30:1, edullisesti noin 0,0001:1 - noin 15:1 ja kaikkein e-
dullisimmin 0,005:1-10:1 alueella. Boorioksaanin moolisuhde
20 siirtymämetalliin on noin 0,00001:1 - noin 30:1, edullisesti
noin 0,0001:1 - noin 15:1 ja kaikkein edullisimmin 0,005:1-
10:1 alueella. Yleensä titaatin paino-% booria sisältävässä
yhdisteessä voi olla noin 0,001 - noin 40, edullisesti noin
0,005 - noin 30 ja kaikkein edullisimmin 0,01-25 paino-%
25 alueella.

Yleensä on edullista, että toinen vaihe suoritetaan samalla
kun lietettä sekoitetaan. Lisäysjärjestys ei ole tärkeä ja
kumpikin komponentti voidaan lisätä toiseen tai molemmat
30 voidaan lisätä samanaikaisesti yhteiseen astiaan. Sen jäl-
keen kun sekoitus on lopetettu, saatua lietettä sekoitetaan
tai ravistellaan riittävä aika, kuten edellä kuvattiin var-
mistamaan että komponenttien sekoitus on täydellinen. Sen
jälkeen sekoitusta voidaan jatkaa ja muodostuu kiinteä tuo-
35 te, joka voidaan poistaa suodattamalla, dekantoimalla tai
sentrifugoimalla. Sitten kiinteä tuote voidaan pestä sopi-
valla materiaalilla, kuten hiilivety, esim. n-pentaani, n-
heptaani, sykloheksaani, bentseeni, ksyleenit ja niiden se-

okset, kaiken liukoisen materiaalin, jota saattaa olla läsnä, poistamiseksi.

- Keksinnön toisen suoritustavan menetelmän mukaan yhdistelmä
- 5 saatetaan sitten kosketuksiin metalloseenin kanssa. Metalliseenin, joka on sopiva käytettäväksi tässä vaiheessa, käyttöalue on sama kuin keksinnön ensimmäisessä suoritustavassa esitettiin.
- 10 Mitä tahansa metalloseenin paino-%:a ja siirtymämetallia sisältävän katalyytin ja booria sisältävän organoalumiinioksaanin yhdistelmää voidaan käyttää keksinnön toisen suoritustavan menetelmän kolmannessa vaiheessa niin kauan kuin paino-% voi tehokkaasti valmistaa koostumuksen, jota voidaan
- 15 käyttää katalyyttinä valmistamaan olefiinipolymeeri, jolla on monimodaalinen molekyylipainojakauma. Esimerkiksi perustuen kokonaispainoon vastaten 100 %:a, metalloseenin paino-% voi olla noin 0,0001 - noin 70, edullisesti noin 0,0001 - noin 50 ja kaikkein edullisimmin 0,0005-25 alueella, koska
- 20 näissä rajoissa voidaan saada hyviä polymerisaatiotuloksia.

- Olosuhteet keksinnön menetelmän kolmannen vaiheen suorittamiseksi voivat vaihdella niin kauan kuin se suoritetaan sellaisissa olosuhteissa, että täten valmistettua koostumusta
- 25 voidaan käyttää tehokkaasti valmistamaan olefiinipolymeeriä, jolla on monimodaalinen molekyylipainojakauma. Olosuhteita, jotka on kuvattu keksinnön menetelmän toisessa vaiheessa, voidaan yleensä käyttää kolmannessa vaiheessa.

- 30 Vaihtoehtoisesti, yhdistelmän kosketuksiin saattaminen metalloseenin kanssa kolmannessa vaiheessa voidaan myös suorittaa in-situ polymerisaatioprosessin aikana tuottaessa olefiinipolymeeriä polymerisaatiossa polymerisaatioreaktiossa.

35

Olisi huomattava, että keksinnön menetelmä (keksinnön toinen suoritustavo) voidaan suorittaa missä tahansa sopivassa säiliössä, kuten esimerkiksi ampullit, tölkit, koeputket,

muut monimutkaiset astiat, kuten sekoitusautoklaavit ja niiden yhdistelmät niin kauan kuin ilmaa ja kosteutta voidaan poistaa säiliöstä. Koska sopivan säiliön valinta on yleensä valintakysymys ammattimiehelle, on sen kuvaus jätetty lyhyden vuoksi pois tästä.

Painotetaan myös että tämän keksinnön koostumukset valmistetaan hapettomassa systeemissä, esim. ilman poissaollessa, samoin kuin kuivassa systeemissä, so. veden poissaollessa. Yleensä käytetään kuivaa laatikkoa, ammattimiehelle tuttu, valmistamaan tämän keksinnön koostumuksia tavallisesti käyttäen kuivaa, hapetonta ilmakehää.

Keksinnön kolmannen suoritusmuodon mukaan keksinnön ensimmäisessä suoritusmuodossa esitettyä koostumusta käytetään katalyyttinä olefiinipolymeerin, jolla on monimodaalinen molekyyllipainojakauma, valmistukseen. Koska ei ole tarpeellista missään tapauksessa käyttää kokatalyyttiä keksinnön koostumuksen kanssa (tämän jälkeen viitataan polymerisaatiokatalyyttinä) sellaisen olefiinipolymeerin synteesiin, kokatalyytin käyttöä suositellaan parantuneeseen katalyyttiaktiivisuuteen.

Lukuisia kokatalyyttejä voidaan käyttää polymerisoimaan olefiini olefiinipolymeerin synteessissä. Tällä hetkellä edullinen kokatalyytti on organoalumiiniyhdiste, jonka kaava on R''_nAlX_{3-n} , kuten edellä keksinnön ensimmäisessä suoritusmuodossa esitettiin.

Polymerisaatio suoritetaan yleensä heterogeenisessä systeemissä, missä katalyytti ja kokatalyytti ovat liukenemattomia. Tämän keksinnön tarkoitus on myös suorittaa polymerisaatio homogeenisessä systeemissä, missä katalyytti ja kokatalyytti ovat polymerisaatioalustaan liukenevia.

35

Polymerisaatiokatalyytti on hyödyllinen mono-tyyydyttämättömien alifaattisten alfaolefiinien, joissa on 2-10 hiiliatomia, polymerisaatiossa. Esimerkkeihin sellaisista olefiini-

neista kuuluu, mutta ei rajoitu, etyleeni, propyleeni, buteeni-1, penteeni-1, 3-metyylibuteeni-1, hekseeni-1, 4-metyylipenteeni-1, 3-etyylibuteeni-1, hepteeni-1, okteeni-1, dekeeni-1, 4,4-dimetyyli-1-penteeni, 4,4-dietyyli-1-hekseeni, 3,4-dimetyyli-1-hekseeni ja niiden seokset. Katalyytti on myös hyödyllinen valmistettaessa etyleenin ja propyleenin kopolymeerejä ja yleensä pienenä määränä, so. ei enempää kuin noin 20 mol-%, tyypillisesti vähemmän kuin noin 15 mol-%, suurimolekyyllipainoista olefiinia.

10

Polymerisaatio voidaan suorittaa suuressa määrässä olosuhteita riippuen käytetystä erityisestä kokatalyytistä ja toivotuista tuloksista. Esimerkkejä tyypillisistä olosuhteista, joissa katalyyttiä voidaan käyttää olefiinien polymerisatiossa, on olosuhteet, kuten on esitetty USA patenteissa 4 326 988; 4 363 746; 4 939 217 ja 5 258 344, mitkä esitykset on liitetty tähän viitteeksi. On otettu huomioon, että yleensä mitä tahansa polymerisaatiomenetelmiä, joita on käytetty tekniikan tasolla minkä tahansa metalliperusteisten katalyyttisysteemien kanssa, voidaan käyttää näiden koostumusten kanssa.

Mitä tahansa koostumuksen painosuhdetta kokatalyyttiin voidaan käyttää niin kauan kuin voidaan tuottaa olefiinipolymeeriä, jolla on monimodaalinen molekyyllipainojakauma. Yleensä painosuhte voi olla noin 0,0001:1 - noin 20:1 ja edullisemmin noin 0,0001:1 - noin 10:1 ja kaikkein edullisimmin 0,0005:1-5:1 alueella. Yleisenä sääntönä, polymerisaatioita voidaan suorittaa nestemäisten laimentimien läsnäollessa, joilla ei ole haitallista vaikutusta katalyyttisysteemiin. Esimerkkejä sellaisista nestemäisistä laimentimista ovat butaani, isobutaani, pentaani, heksaani, heptaani, oktaani, sykloheksaani, metyyllisykloheksaani, tolueeni, ksyleni ja niiden seokset. Polymerisaatiolämpötila voi vaihdella suuresti. Lämpötilat voivat tyypillisesti olla noin -60°C - noin 280°C alueella, edullisemmin 20°C - noin 160°C alueella. Paine voi tyypillisesti olla alueella noin 1- noin 500 ilmakehää tai enemmän.

Polymeereillä, jotka on tuotettu tämän keksinnön menetelmällä, on runsaasti käyttöjä, jotka ovat ilmeisiä ammattimiehille polymeerien fysikaalisista ominaisuuksista, kuten seuraavissa esimerkeissä osoitetaan.

Esimerkit

Jotta tätä keksintöä ymmärretään enemmän, annetaan seuraavat esimerkit. Näissä esimerkeissä kaikki ajot suoritettiin ruutiininomaisesti käyttämällä puhdistettua ja kuivattua typpeä, joka toimi suojaavana kaasuna. Liuottimet kuivattiin antamalla kulkea aktivoitujen aluminiumoksidikerrosten yli.

Esimerkki 1

15 Katalyytin valmistus

Tämä keksintö valaisee booria sisältävän alumiinoksaani-(Al-B) yhdisteen valmistuksen ja samanaikaisesti saostuneen booria sisältävän alumiinioksaanin ja tämän keksinnön siirtymämetallikatalyytin (Al-B/T) valmistuksen.

Booria sisältävän alumiinioksaaniyhdisteen (Al-B/T₀) ja samanaikaisesti saostuneen booria sisältävän alumiinioksaanin ja siirtymämetallikatalyyttiyhdisteiden (Al-B/T₁, Al-B/T₂ ja Al-B/T₃) pienen mittakaavan valmistus

Katalyyttikoostumusten pienen mittakaavan valmistus suoritettiin 284 cm³ tai pienemmissä hatullisissa seerumimerkkipulloissa tai 50 ml tai pienemmissä hatullisissa seerumiampulleissa. Kaikki Lynx[®]-katalyytit, joihin esimerkeissä viitataan, saatiin Catalyst Resources:lta, Inc., Houston, Texas.

Valmistettaessa keksinnön katalyyttiä, laitettiin metyyli-alumiinioksaania (MAO) (10 ml 1,7 M liuos tolueenissa) ja 50 ml heksaania 284 cm³ pamauspulloon, jossa oli teflonilla päällystetty magneettisekoitussauva. Jos kiinteätä titaania sisältävää katalyyttiä, Lynx[®] 100, jossa oli 12 % Ti:tä, käytettiin, se lisättiin MAO:n kanssa.

tettiin, sitä lisättiin MAO-liuokseen lietteen tuottamiseksi. Seuraavaksi trimetoksiboorioksiini (MeOBO)₃ liuotettiin tolueeniin (0,15 g liuotettiin 3 ml:aan tolueenia) ja lisättiin pisaroittain (yli 5 min jakson ajan) sekoitettuun lietteeseen. Sen jälkeen kun (MeOBO)₃ oli lisätty, muodostui booria sisältävä kiinteä alumiinioksaani, jossa oli siirtymämetallikatalyytti (Lynx[®] 100) (jos läsnä). Kiinteä seos (Al-B/T_x) kerättiin huokoslasisuodattimelle, huuhdeltiin heksaaneilla ja kerättiin.

Taulukko 1

Katalyytin valmistus

Kiinteä seos	MAO mmol	Ti:tä sisältävä katalyytti g	(MeOBO) ₃ g	Saanto g	Paino-% Ti:tä sisältävää katalyyttiä
Al-B/T ₀	17	---	0,150	0,978	0 %
Al-B/T ₁	17	0,010	0,147	0,944	1 %
Al-B/T ₅	17	0,049	0,149	1,026	5 %
Al-B/T ₉	17	0,101	0,153	1,155	9 %

Booria sisältävän alumiinioksaaniyhdisteen (Al-B) suuren mitatakaan valmistus

37,85 dm³ lasilla vuorattuun Pflaude-reaktoriin lisättiin 22,71 dm³ heksaania. Heksaaniin lisättiin 3,785 dm³ metyyli-alumiinioksaani- (MAO) liuosta, jossa oli 3,31 kg tai 6,32 mol MAO:ta liuotettuna tolueeniin. Liuosta sekoitettiin 1 h. Sekoitettuun liuokseen lisättiin 300 ml (MeOBO)₃-liuosta, jossa oli 48,7 g tai 0,84 mol liuenneena tolueeniin. Tuloksena olevaa lietettä sekoitettiin noin 3,5 h, sitten dekantoiitiin vastaanottosäiliöön, missä kiintoaineiden annettiin laskeutua. Liuosfaasi dekantoiitiin ja noin 7,57 dm³ tuoretta heksaania lisättiin pesuksi. Lietettä sekoitettiin ja kiin-

toaineiden annettiin laskeutua. Pesu dekantoiitiin ja toista käytettiin kuten edellä. Lopuksi viimeinen pesu dekantoiitiin ja jäljelle jäävä lietemateriaali kerättiin. Kiinteä Al-B-materiaali kerättiin suodattamalla ja kuivattiin. Kiintoai-
 5 neen, jossa oli Al-B-yhdistettä, kokonaissaanto oli noin 330 g. Kiintoaineen analyysi osoitti, että siinä oli 44,5 paino-% Al:ää ja 0,14 paino-% B:tä.

Samanaikaisesti saostuneen booria sisältävän alumiinioksa-
 10 nin ja siirtymämetallikatalyyttiyhdisteen (Al-B/T₃) suuren mittakaavan valmistus

Käytettiin samaa menetelmää kuin edellä kuvattiin valmista-
 maan booria sisältävää alumiinioksaaniyhdistettä (Al-B),
 15 paitsi seuraavaa. Sekoitettuun reaktoriin, jossa oli sekä heksaani että alumiinioksaani, lisättiin 55 g Lynx[®] 100 kata-
 lyyttiä, joka oli lietetty noin 300 ml:aan heksaania ennen (MeOBO)₃-liuoksen lisäystä. Al-B/T-tuotteen kokonaissaanto
 oli noin 380 g. Liuoksessa olevan Lynx[®] 100 määrä oli noin 3
 20 paino-%.

Kaksipuolisten katalyyttien valmistus

Seuraava vaihe tuotettaessa keksinnön katalyyttiä sisälsi
 25 edellä olleiden kiinteiden metalloseenien käsittelyn metal-
 loseenin kanssa. Tämä saadaan aikaan kahdella tavalla: (1)
 ennen käyttöä polymerisaatioreaktorissa ja (2) in-situ käy-
 tön aikana polymerisaatioreaktorissa.

30 Metalloseenikäsittely ennen polymerisaatioreaktoriin viemis-
 tä saatiin aikaan liettämällä edellä kuvattu kiinteän seok-
 sen näyte 5 ml:aan tolueenia, jossa oli 10 mg bis-(n-butyyl-
 lisyklopentadienyyl)-ZrCl₂:ta (M) 25 ml:n ampullissa sekoi-
 tussauvan kanssa. Kiinteä seosnäytekoko valittiin siten,
 35 että 10 mg:n (tai 0,025 mmol) lisäys M:ää tuottaisi koostu-
 muksen, jossa MAO/Zr moolisuhde tuloksena olevassa katalyy-
 tissä olisi noin 500. Liuotin poistettiin haihduttamalla

inertin ilmakehän kuivassa laatikossa ja kiinteät, keksin-
nönmukaiset katalyytit kerättiin.

Taulukko 2

5

Kaksipuolisten katalyyttien valmistus

10

Kaksipuolinen katalyytti	Kiinteä seos	M mg	MAO/Zr mol-suhde
Al-B/T ₀ /M	0,705 g Al-B/T ₀	10	500
Al-B/T ₁ /M	0,705 g Al-B/T ₁	10	500
Al-B/T ₅ /M	0,736 g Al-B/T ₅	10	500
Al-B/T ₉ /M	0,770 g Al-B/T ₉	10	500

15 Kaksipuolisten katalyyttien valmistus in-situ polymerisaa-
tioreaktorissa katetaan esimerkissä 2, missä kuvataan poly-
merisaatioreaktioita.

Esimerkki 2

Polymerisaatioreaktiot

20

Polymerisaatioreaktiot suoritettiin 3,79 dm³, sekoitetussa
autoklaavissa hiukkaskokomuoto-olosuhteissa. Lisättiin 0,5
mmol erät trietyylialumiinia, joka oli liuotettuna heksaa-
neihin isobutaanikaasun vastavirrassa reaktoriin, jonka jäl-
25 keen lisättiin kiinteät katalyyttikomponentit. Kaksipuolisia
katalyyttejä varten, jotka valmistettiin in-situ, liuokseen
jossa oli toivottu metallooseeni, laitettiin ruisku. Reaktori
suljettiin ja täytettiin 2 l isobutaanilaimenninta. Reak-
tiolämpötila nostettiin 90°C:een. Lisättiin vetyä, mitattuna
30 paineen putoamisena 300 ml:n astiasta. Komonomeeriä laitet-
tiin yhdessä etyleenimonomeerin kanssa. Ylläpidettiin 550
psig reaktorin kokonaispainetta lisäämällä etyleeniä vaadit-
taessa 1 h jakso ellei toisin mainita. Reaktion lopussa re-
aktori ilmastettiin nopeasti ja kiinteä polymeeri saatiin
35 valkoisena nöyhtänä.

Seuraavassa taulukossa on reaktion tulokset ajojen sarjana tehtynä (n-butyylisyklopentadienyli)-ZrCl₂:n kanssa metalloseenin katalyyttisivuna (M). Kaikki alla käytetyt kaksipuoliset katalyytit valmistettiin polymerisaatioreaktorin ulkopuolella ja lisättiin kiintoaineena. Kaikissa ajoissa lisättiin 50 psig vetyä mitattuna paineen putoamisena 300 ml:n astiasta ja 45 g 1-hekseeniä käytettiin komonomeerinä.

Taulukko 3

10

Yksipuolisen ja kaksipuolisen katalyytin vertailu

15

20

Ajo	Katalyytti-tyyppi	Katalyytti	Paino-% Lynx 100	MAO/Zr	Saanto	Aktiivisuus ^a
1	Kaksipuolinen M-T	60,2 mg Al-B/T ₁ /M	1	500	63,30	1051
2	Kaksipuolinen M-T	59,1 mg Al-B/T ₅ /M	5	500	198,75	3363
3	Kaksipuolinen M-T	59,2 mg Al-B/T ₅ /M	9	500	311,52	5262
4	Yksipuolinen T	55,3 mg Al-B/T ₁	1	500	27,76	502
5	Yksipuolinen T	52,5 mg Al-B/T ₅	5	500	163,13	3107
6	Yksipuolinen T	63,2 mg Al-B/T ₅	9	500	420,35	6651
7	Yksipuolinen T	5,5 mg Lynx 100	100	---	320,39	58253
8	Yksipuolinen M	52,2 mg Al-B/T ₀	0	500	22,00	421

^a katalyytin aktiivisuus mitattuna grammoina polymeeriä tuotettu/g katalyyttiä/h.

- Ajot 1, 2 ja 3 osoittavat katalyyttien, joissa oli erilaiset katalyyttipuolen T-tasot (titaani), hyödyllisyyden. Katalyyttien aktiivisuuden havaittiin kohoavan T-katalyyttikomponentin kohoavien tasojen mukana. Ajot 4-6 olivat verrannollisia ajoja, joissa Al-B/T_x-katalyyttejä käytettiin, mutta metalloseeniä (M) ei lisätty. Ajo 7 on verrannollinen ajo, missä puhdasta T-katalyyttikomponenttia käytetään ja ajo 8 on verrannollinen ajo, missä vain M-katalyyttisivu on läsnä.
- 10 Kuivasta polymeeristä analysoitiin lisäksi sulamisarvo 190°C:ssa (MI) g/10 min käyttämällä ASTM D1238-65T-menetelmää, ehto E; suuren kuormauksen sulamisarvo (HLMI) 190°C:ssa g/10 min käyttämällä ASTM D1238-65T-menetelmää, ehto F; massalla punnittu molekyylipaino (Mw); lukuarvolla punnittu molekyylipaino (Mn); tiheys (D) g/cc; ja heterogeenisyysindeksi (HI), mikä on Mw:n suhde Mn:ään. Nämä fysikaaliset ominaisuuksitermit ja menetelmät niiden määrittämiseksi ovat ammattimiehille tuttuja, minkä takia niiden kuvaus on jätetty pois lyhyyden vuoksi.

20

Seuraavat taulukot sisältävät ajoissa 1-8 valmistetun polyetyleenin fysikaalisia ominaisuuksia.

Taulukko 4

25

Taulukossa 3 esitetyllä katalyytillä valmistetun polyetyleenin ominaisuuksia

30

Ajo	MI	HLMI	Tiheys	Mw/ 1000	Mn/ 1000	HI
1	0,03	8,5	0,9562	500	7,3	68,3
2	0,0	0,45	0,9472	780	21,7	36,0
3	0,0	0,40	0,9446	743	26,2	24,8
4	0,0	0,26	0,9429	729	86,6	8,4
5	0,0	0,13	0,9349	676	98,0	5,9

6	0,0	0,26	0,9417	581	83,1	7,0
7	0,0	0,23	0,9393	733	84,5	8,7
8	4110	---	0,9673	10	3,2	3,2

- 5 Kaksoispuoliajoissa (1-3) valmistetut polymeerit osoittivat kaksimodaalista luonnetta, kuten on osoitettu heterogeenisyysindeksillä ja kuvallisesti kuviossa 1 (ajo 3). Suurimolekyyllipainoinen muoto lisääntyi lisääntyvän T-katalyytin määrän, jota käytettiin katalyyttikoostumuksessa, mukana.
- 10 Yksipuoliset katalyytit tuottivat kapean molekyyllipainojakauman.

- Seuraavat kaksipuoliset ajot tehtiin käyttämällä katalyytti-valmistuksen in-situ menetelmää. Kaikki reaktiot suoritettiin 90°C:ssa. Käytetty metallooseeni (M') oli (9-metyylifluorenyyli)(syklopentadienyli)-ZrCl₂. Se lisättiin reaktioastiaan, jossa oli T-katalyyttiä, kuten edellä kuvattiin, liuoksena 1,0 mg/ml konsentraationa. Vedyn lisäys mitattiin paineen putoamisena 300 ml:n astiasta ja 60 g 1-hekseeniä
- 20 käytettiin komonomeerinä.

Taulukko 5

- In-situ valmistettujen kaksipuolisten katalyyttien ja yksipuolisen katalyytin vertailu
- 25

Ajo	Katalyytti-tyyppi	Katalyytti 1	Katalyytti 2	H ₂ (psi)	Aika (h)	Saanto	Aktiivisuus
9	Kaksi-puolinen T-M'	80,6 mg Al-B/T ₂	1,0 mg M'	150	1,0	79,56	987

10	Kak- si- puo- linen T-M'	72,1 mg Al- B/T ₃	1,0 mg M'	150	1,0	114, 34	1586
11	Kak- si- puo- linen T-M'	104,1 mg Al- B/T ₃	1,0 mg M'	200	1,0	132, 13	1269
12	Kak- si- puo- linen T-M'	101,3 mg Al- B/T ₃	1,0 mg M'	200	1,0	166, 52	1644
13	Yksi- puo- linen M'	211,9 mg Al-B	1,0 mg M'	150	0,5	90,49	854
14	Yksi- puo- linen M'	211,9 mg Al-N	1,0 mg M'	150	0,6	107, 75	862
15	Yksi- puo- linen T	6,3 mg Lynx 100	---	150	0,3	95,68	56952
16	Yksi- puo- linen T	5,0 mg Lynx 100	---	150	0,4	95,90	46032
17	Yksi- puo- linen T	256,5 mg Al- B/T ₃	---	150	1,0	274, 12	1069
18	Yksi- puo- linen T	82,0 mg Al- B/T ₃	---	150	1,0	79,48	969

Ajot 9-12 osoittavat kaksipuolisten katalyyttien hyödyllisyyden kahdella eri vetytasolla. Ajot 13 ja 14 ovat vertailevia ajoja, joissa käytettiin vain M'-katalyyttiä ja ajot 15 ja 16 ovat vertailevia ajoja, joissa oli puhtaita T-katalyyttejä läsnä. Ajot 17 ja 18 ovat vertailevia ajoja, joissa

Al-B/T₃-katalyyttiä käytettiin eikä lisätty metallooseeniä (M'). Tulokset nähdään taulukossa 6.

Taulukko 6

5

Taulukossa 5 valmistetun polyetyleenin fysikaaliset ominaisuudet

10

Ajo	Katalyytti-tyyppi	MI	HLMI	Tiheys	Mw/1000	Mn/1000	HI
9	Kaksi-puoli T-M'	0,22	16,33	0,9474	194	2,86	67,8
10	Kaksi-puoli T-M'	0,26	15,59	0,9503	232	3,63	63,9
11	Kaksi-puoli T-M'	0,37	37,98	0,9554	208	4,72	44,1
12	Kaksi-puoli T-M'	0,45	44,52	0,9559	---	---	---
13	Yksi-puolinen M'	460	---	0,9511	17,4	1,53	11,4
14	Yksi-puolinen M'	109	---	0,9546	34,4	1,75	19,6
15	Yksi-puolinen T	0,04	1,42	0,9424	262	47,97	5,5
16	Yksi-puolinen T	0,0	1,08	0,9428	222	38,94	5,7

17	Yksi- puo- linen T	0,10	3,62	0, 9485	222	35,94	6,2
18	Yksi- puo- linen T	0,07	2,98	0, 9481	---	---	---

- Samalla lailla in-situ valmistetut kaksipuoliset katalyytit (ajot 9-11) tuottivat olefiinipolymeerejä, joilla oli suuri heterogeenisyysindeksi merkiten monimodaalisia molekyyllipainojakaumia. Yksipuoliset katalyytit (ajot 13-17) tuottivat olefiinipolymeerejä, joilla oli kapea molekyyllipainojakauma.
- Edellä olleissa esimerkeissä olleet tulokset osoittavat selvästi, että tämä keksintö sopii hyvin suorittamaan tavoitteet ja pääsee päämääriin, ja edut, jotka mainittiin samoin kuin synnynnäiset. Koska ammattimiehet voivat tehdä modifikaatioita, ovat sellaiset modifikaatiot sisälletetyt tämän keksinnön piiriin kuten yksityisakohtaisella esityksellä ja patenttivaatimuksilla on kuvattu.

Patenttivaatimukset

1. Koostumus, jossa on siirtymämetallia sisältävä katalyytti, erityisesti titaania sisältävä katalyytti, metalloseeni ja booria sisältävä organoalumiinioksaani.

5

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu katalyytti on katalyytti, joka valmistetaan sekoittamalla ensimmäinen katalyyttikomponenttiliuos ja toinen katalyyttikomponentti;

10 t u n n e t t u siitä, että ensimmäinen katalyyttikomponentti muodostuu:

(1) metallihalidin, joka on valittu metallihalidiyhdisteistä ja metallihydroksihalidiyhdisteistä, ja metallihalidiyhdisteen metalli, on valittu jaksollisen järjestelmän taulukon
15 ryhmä IIA metalleista ja ryhmä IIB metalleista, erityisesti missä metallihalidi on magnesiumdikloridi, ja

(2) siirtymämetalliyhdisteen, jossa siirtymämetalli valitaan jaksollisen järjestelmän taulukon ryhmistä IVB ja VB, erityisesti missä mainittu siirtymämetalliyhdiste on titaanitetraetoksidi, ja siirtymämetalli sidotaan ainakin yhteen
20 radikaaliin, joka valitaan hydrokarbyylioksideista, amideista, imideistä ja merkaptideista;

kemiallisella yhdistämisellä,

missä mainittu toinen katalyyttiyhdiste on saostava aine,
25 joka valitaan

(a) jaksollisen järjestelmän taulukon ryhmien I, II ja III organometalliyhdisteistä, kuten litiumalkyyli, Grignardin reagenssit, dialkyylimagnesiumyhdisteet, dialkyylisinkkiyhdisteet ja hydrokarbyylialumiinihalidit, joissa on 1 - noin
30 20 hiiliatomia, erityisesti missä mainittu saostuva aine on etyyli-alumiiniseskvikloridi,

(b) jaksollisen järjestelmän taulukon ryhmien IIIA, IVA, IVB, VA ja VB metallihalideista ja metallien oksihalideista, ja

35 (c) vetyhalideista ja orgaanisista happohalideista, joissa karboksyylihapon OH-ryhmä on korvattu halogeenilla.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n -

n e t t u siitä, että mainitussa katalyytissä on edelleen siihen kerrostuneena tehokas määrä olefiinin esipolymeeriä, joka on riittävä pelkistämään polymeerijauheet, kun mainitua koostumusta käytetään valmistamaan olefiinipolymeeriä.

5

4. Minkä tahansa edellä olleen patenttivaatimuksen mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että

- mainitun metalloseenin hydrokarbyyliradikaali valitaan syklopentadienyylistä, indenyylistä, fluorenyylistä ja kah-
 - 10 den tai useamman niiden yhdistelmistä;
 - mainitun metalloseenin metalli valitaan jaksollisen järjestelmän taulukon ryhmän IVB, VB, VIB ja VIIB ja kahden tai useamman niiden yhdistelmän metallista; ja
 - mainittu hydrokarbyyliradikaali on substituoimaton tai
 - 15 substituoitu,
- erityisesti missä mainittu metalloseeni on bis-(n-butyylisyklopentadienyli)-sirkoniumdikloridi.

5. Minkä tahansa edellä olleen patenttivaatimuksen mukainen
- 20 koostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu organoalumiinioksaani valitaan metyyliialumiinioksaanista, etyyliialumiinioksaanista, propyyliialumiinioksaanista, isopropyyliialumiinioksaanista, isobutyylialumiinioksaanista, sykloheksyyli-
- 25 tai useamman niiden yhdistelmistä, erityisesti milloin mainittu organoalumiinioksaani on metyyliialumiinioksaani.

6. Minkä tahansa edellä olleen patenttivaatimuksen mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu booria sisältävä organoalumiinioksaani on boorioksiinin ja organoalumiinioksaanin reaktiotuote, ja mainittu boorioksiini valitaan trimetyyliboorioksiinista, trietyyliboorioksiinista, tri-n-propyyliboorioksaanista, tributyyliboorioksaanista, trisykloheksyyliboorioksiinista, trifenyliboorioksiinista,
- 35 metyyli-dietyyliboorioksiinista, dimetyyli-etyyliboorioksiinista, ja niiden seoksista, erityisesti milloin mainittu boorioksiini on trimetyyliboorioksiini tai trietyyliboorioksiini.

7. Minkä tahansa edellä olleen patenttivaatimuksen mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että mainitun siirtymämetallia sisältävän katalyytin paino-% on alueella 0,01-50, erityisesti alueella 0,1-25 tai 30; perustuen siirtymämetallia sisältävän katalyytin kokonaispainoon ja booria sisältävän organoalumiinioksaanin vastaten 100 %.

8. Minkä tahansa edellä olleen patenttivaatimuksen mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että mainitun metalloseenin paino-% on alueella 0,0001-50 tai 70, erityisesti alueella 0,0005 tai 0,001-20 tai 25; perustuen siirtymämetallia sisältävän katalyytin kokonaispainoon ja booria sisältävän organoalumiinioksaanin vastaten 100 %.

9. Minkä tahansa edellä olleen patenttivaatimuksen mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että boorin paino-% on alueella 0,0001-20, erityisesti alueella 0,0005-10; perustuen mainittua siirtymämetallia sisältävän katalyytin kokonaispainoon ja booria sisältävän organoalumiinioksaanin vastaten 100 %.

10. Minkä tahansa edellä olleen patenttivaatimuksen mukainen koostumus, missä on lisäksi kokatalyytti, erityisesti kokatalyytti, jonka kaava on R'''_nAlZ_{3-n} , missä R on hydrokarbyyliradikaali, jossa on 1- noin 20 hiiliatomia, t u n n e t t u siitä, että trimetyylialumiini, trietyylialumiini, dietyylialumiinikloridi, metyyli-alumiinidibromidi, etyyli-alumiinidikloridi, etyyli-alumiinidijodidi, isobutyylialumiinidikloridi, dodekyylialumiinidibromidi, dimetyylialumiinibromidi, dietyylialumiinikloridi, di-isopropyylialumiinikloridi, metyyli-n-propyyli-alumiinibromidi, di-n-oktyylialumiinibromidi, difenyylialumiinikloridi, disykloheksyyli-alumiinibromidi, dieikosyyli-alumiinikloridi, metyyli-alumiiniseskvibromidi, etyyli-alumiiniseskvibromidi, etyyli-alumiiniseskvijodidi ja kahden tai useamman niiden yhdistelmä ovat edullisia katalyyttejä ja trietyylialumiinin ollessa kaikkein edullisin kokatalyyttinä.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen koostumus, t u n n e t-
t u siitä, että mainitun koostumuksen painosuhde mainittuun
kokatalyyttiin on alueella 0,0001:1 - 20:1, erityisesti alu-
eella 0,0005:1 - 5:1.

5

12. Menetelmä valmistaa minkä tahansa edellä olleiden pa-
tenttivaatimusten 1-11 mukainen koostumus, menetelmän koos-
tuessa seuraavista vaiheista:

- (1) saatetaan siirtymämetallia sisältävä katalyytti koske-
tuksiin organoalumiinioksaanin kanssa, joka on dispergoi-
tuneena liuottimeen, muodostamaan liete;
(2) yhdistetään mainittu liete boorioksaanin kanssa valmis-
tamaan siirtymämetallia sisältävän katalyytin ja booria si-
sältävän organoalumiinioksaanin yhdistelmä; ja
(3) saatetaan mainittu yhdistelmä kosketuksiin metalloseenin
kanssa, missä mainittua siirtymämetallia sisältävää kata-
lyyttiä, organoalumiinioksaania, liuotinta ja boorioksiinia
on jokaista läsnä määränä, joka muodostaa koostumuksen, joka
on hyödyllinen valmistamaan olefiinipolymeerin, jolla on
monimodaalinen molekyylipainojakauma.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen ^{menetelmä} ~~koostumus~~, t u n n e t-
t u siitä, että mainitun organoalumiinioksaanin moolisuhde
mainittuun siirtymämetalliin on 0,00001:1-30:1 alueella,
erityisesti alueella 0,005:1-10:1.

14. Patenttivaatimuksen 12 tai 13 mukainen ^{menetelmä} ~~koostumus~~, t u n-
n e t t u siitä, että mainitun boorioksiinin moolisuhde mai-
nittuun siirtymämetalliin on alueella 0,00001:1-30:1.

30

15. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-11 mukaisen koostu-
muksen käyttö olefiinipolymeerin valmistukseen.

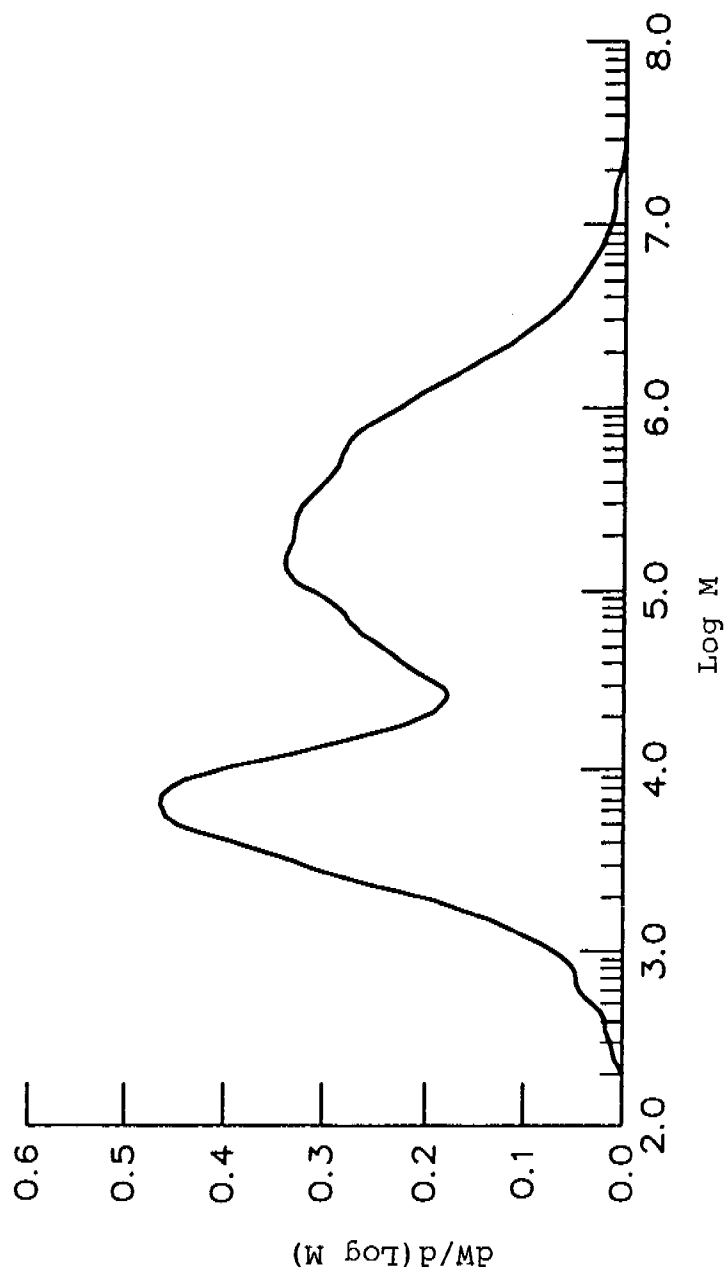


FIG. 1