

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1004991

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1004991

22 Ingediend: 14.01.97

51 Int.Cl.⁶
C08F4/72, C08F4/58, C08F4/606,
C07F7/00

41 Ingeschreven:
15.07.98

47 Dagtekening:
15.07.98

45 Uitgegeven:
01.09.98 I.E. 98/09

73 Octrooihouder(s):
DSM N.V. te Heerlen.

72 Uitvinder(s):
Maurits Frederik Hendrik van Tol te Sittard

74 Gemachtigde:
Drs. W.C.R. Hoogstraten c.s. te 6160 MA
Geleen.

54 Toepassing van verbindingen die Si, Ge, Sn of Pb bevatten als cokatalysator bij de polymerisatie van olefinen.

57 De uitvinding heeft betrekking op de toepassing van een verbinding volgens formule XR_n of van een verbinding volgens de formule $[XR_n]-[Y]^+$, waarin
X Si, Ge, Sn of Pb is,
R waterstof of een alkyl, aryl, arylyl of alkylarylgroep is, waarbij ten minste één R-groep één of meer halogeenatomen bevat,
en Y een kation is,
als cokatalysator bij de polymerisatie van olefinen.

NL C 1004991

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

TOEPASSING VAN VERBINDINGEN DIE Si, Ge, Sn of Pb
5 BEVATTEN ALS COKATALYSATOR BIJ DE
POLYMERISATIE VAN OLEFINEN

10 De uitvinding betreft de toepassing van
verbindingen die Si, Ge, Sn of Pb bevatten als
cokatalysator bij de polymerisatie van olefinen.

Bij de polymerisatie van olefinen is meestal
naast een overgangsmetaalkatalysator een cokatalysator
15 nodig om een actief katalysatorsysteem te verkrijgen.

Vanaf de vijftiger jaren worden Ziegler-Natta
katalysatoren toegepast bij de polymerisatie van
olefinen. Voor het goed verlopen van olefine-
polymerisaties met deze Ziegler-Natta katalysatoren is
20 het toevoegen van cokatalysatoren noodzakelijk. In
combinatie met Ziegler-Natta katalysatoren worden
veelal aluminium-bevattende cokatalysatoren toegepast,
zoals bijvoorbeeld diethylaluminiumchloride.

Recent worden ook andersoortige
25 overgangsmetaalkatalysatoren, zoals bijvoorbeeld
metalloceenkatalysatoren, toegepast bij de
polymerisatie van olefinen. Voor het goed verlopen van
olefinepolymerisaties met metalloceenkatalysatoren is
het ook noodzakelijk een cokatalysator te gebruiken. In
30 combinatie met metalloceenkatalysatoren worden als
cokatalysator vaak aluminoxanen, Lewiszuren of
ioncomplexen toegepast. Een voorbeeld van een
aluminoxaan is methylaluminoxaan (MAO).

Voorbeelden van Lewiszuren zijn boranen,
35 zoals bijvoorbeeld tris(pentafluorofenyl)boraan, en
voorbeelden van ioncomplexen zijn boraten, zoals

bijvoorbeeld dimethylaniliniumtetrakis-
(pentafluorofenyl)boraat, trifenylcarbenium-
tetrakis(pentafluorofenyl)boraat en trityltetrakis-
(3,5-trifluoromethylfenyl)-boraat.

5 Dergelijke boor-bevattende cokatalysatoren
worden bijvoorbeeld beschreven in EP-A-426.637, EP-A-
277.003 en EP-A-277.004.

Het toepassen van aluminoxanen als
cokatalysator bij de polymerisatie van olefinen met
10 behulp van een metallocceenkatalysator heeft als nadeel
dat een zeer grote overmaat van het aluminoxaan ten
opzichte van de metallocceenkatalysator moet worden
toegepast om een actief katalysatorsysteem te
verkrijgen. Hierdoor bevat het geproduceerde
15 polyolefine een hoge aluminiumconcentratie, waardoor
uitwassen van het aluminium uit het polyolefine vaak
noodzakelijk is.

Doel van de uitvinding is het verschaffen van
een groep van cokatalysatoren, die kunnen worden
20 toegepast in combinatie met een overgangsmetaal-
katalysator bij de polymerisatie van olefinen, die dit
nadeel niet bezit.

De uitvinding betreft het toepassen van
verbindingen volgens de formule

25 $XR_4,$

waarin

X Si, Ge, Sn of Pb is,

R waterstof of een alkyl, aryl, arylalkyl of

30 alkylarylgroep is, waarbij tenminste één R-groep één of
meer halogeenatomen bevat, of verbindingen volgens de
formule $[XR_5]^- [Y]^+$, waarin

X Si, Ge, Sn of Pb is,

R waterstof of een alkyl, aryl, arylalkyl of

35 alkylarylgroep is, waarbij tenminste één R-groep één of
meer halogeenatomen bevat en

Y een kation is,

als cokatalysator bij de polymerisatie van olefinen.

Door toepassing van deze verbindingen als
cokatalysator bij de polymerisatie van olefinen wordt
bereikt dat een actief katalysatorsysteem wordt
verkregen. Wanneer de verbindingen volgens de
5 uitvinding als cokatalysator voor de polymerisatie van
olefinen worden toegepast, is de hoeveelheid van de
cokatalysator die moet worden toegepast ten opzichte
van de overgangsmetaalkatalysator veel lager dan bij de
toepassing van een aluminoxaan als cokatalysator.

10 Een verder voordeel van de toepassing van de
verbindingen volgens de uitvinding als cokatalysator
bij de polymerisatie van olefinen is dat het toepassen
van deze verbindingen in de regel goedkoper is dan het
toepassen van aluminoxanen of boraten.

15 Als cokatalysator geschikte verbindingen zijn
verbindingen volgens de formule XR_4 en verbindingen
volgens de formule $[XR_5]^- [Y]^+$.

X is een atoom uit groep 14 van het Periodiek Systeem
der Elementen en kan worden gekozen uit Si, Ge, Sn en
20 Pb. Bij bijzondere voorkeur is X Si, omdat Si niet
toxisch is.

Hier en hierna wordt onder het Periodiek Systeem der
Elementen verstaan het Periodiek Systeem dat is
weergegeven aan de binnenzijde van de omslag van het
25 Handbook of Chemistry and Physics, 70th edition,
1989/1990 (New IUPAC Notation).

De R-groepen kunnen gelijk of verschillend zijn en
kunnen worden gekozen uit waterstof en alkyl, aryl,
arylalkyl of alkylarylgroepen. Tenminste één R-groep
30 bevat één of meer halogeenatomen. Dit houdt in dat in
een verbinding volgens de formule XR_4 of volgens de
formule $[XR_5]^- [Y]^+$ tenminste één halogeenatoom voorkomt
dat geen onderdeel uitmaakt van het kation Y. Bij
voorkeur is de R-groep een koolwaterstofgroep
35 bevattende 1-20 koolstofatomen. Voorbeelden van
geschikte R-groepen zijn methyl, ethyl, propyl,
isopropyl, hexyl, decyl en fenyl. Ook kunnen 2 R-

groepen tesamen een gebrugde R_2 -groep vormen, zoals bijvoorbeeld een bifenyl-2,2'-diylgroep en een difenyl-2,2'-diylmethaangroep. Deze R-groepen kunnen één of meerdere halogeenatomen bevatten. Halogeenatomen zijn

5 F, Cl, Br en I. Combinaties van verschillende halogeenatomen kunnen voorkomen in één R-groep of verdeeld over verschillende R-groepen. Voorbeelden van R-groepen die een halogeenatoom bevatten zijn chloormethyl, 1,2-dibroomethyl, pentafluorfenyl en

10 octafluorbifenyl-2,2'-diyl.

Bij voorkeur vormen tenminste 2 R-groepen tesamen een gebrugde arylgroep.

Bij bijzondere voorkeur bevat de verbinding volgens de formule XR_4 of $[XR_5]^- [Y]^+$ octafluorbifenyl-2,2'-

15 diylgroepen.

Het kation Y, is bijvoorbeeld een Bronsted zuur dat een proton kan doneren, een kation van een alkalimetaal of een carbeen.

Voorbeelden van kationen zijn Li^+ , K^+ , Na^+ ,

20 H^+ , trifenylcarbenium, anilinium, guanidinium, glycinium, ammonium of een gesubstitueerd ammonium kation, waarin ten hoogste 3 waterstofatomen zijn vervangen door een hydrocarbyl radicaal met 1-20 koolstofatomen, of een gesubstitueerd hydrocarbyl

25 radicaal met 1-20 koolstofatomen, waarin 1 of meer van de waterstofatomen vervangen zijn door een halogeen atoom, fosfonium radicalen, gesubstitueerde fosfonium radicalen, waarin ten hoogste 3 waterstofatomen

30 vervangen zijn door een hydrocarbyl radicaal met 1-20 koolstofatomen of een gesubstitueerd hydrocarbyl radicaal met 1-20 koolstofatomen, waarin 1 of meer van de waterstofatomen vervangen zijn door een halogeen atoom.

Bij voorkeur is het kation dimethylanilinium,

35 trifenylcarbenium of Li^+ .

Verbindingen volgens de formule XR_4 , die tenminste een halogeenatoom bevatten zijn bijvoorbeeld

bekend uit 'Cohen and Massey, J. Organometal. Chem.10(1967) 471-481', 'Tamborski et al., J. Organometal. Chem., 4(1965) 446-454' and 'Fearon and Gilman, J. Organometal. Chem., 10(1967) 409-419'.
5 Verbindingen volgens de formule $[XR_5]^- [Y]^+$ zijn bekend uit Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996, 35, no. 10. In deze publicatie worden lithium(2,2'-bifenyldiyltrimethylsilicaat).4THF, lithium(2,2'-bifenyldiyl-dimethylfenylsilicaat).4THF, lithium(2,2'-
10 bifenyldiyl-dimethyl-t-butylsilicaat).4THF en lithium(pentafenylsilicaat).4HMPA genoemd. (THF is tetrahydrofuraan en HMPA is hexamethylfosfortriamide.) Deze verbindingen bevatten echter geen halogeenatomen en over de mogelijke toepassing van deze verbindingen
15 als cokatalysator bij de polymerisatie van olefinen wordt niets gesuggereerd.

De bovengenoemde verbindingen zijn te synthetiseren volgens de bij de vakman bekende synthesesmethoden.

20 Ook kunnen de verbindingen volgens de uitvinding op drager worden toegepast als cokatalysator bij de polymerisatie van olefinen. Als geschikt dragermateriaal kunnen SiO_2 , Al_2O_3 , $MgCl_2$ en polymeerdeeltjes, zoals polystyreenbolletjes, worden
25 genoemd. Deze dragermaterialen kunnen ook worden gemodificeerd met bijvoorbeeld silanen en/of aluminoxanen en/of aluminiumalkylen.

De gedragen cokatalysatoren kunnen vooraf aan de polymerisatie worden gesynthetiseerd, maar kunnen
30 ook in situ worden gevormd.

Als katalysator voor de polymerisatie van olefinen kunnen allerlei typen overgangsmetaalkatalysatoren worden toegepast. Voorbeelden van dergelijke katalysatoren zijn
35 bijvoorbeeld beschreven in US-A-5.096.867, WO-A-92/00333, EP-A-347.129, EP-A-344.887, EP-A-129.368, EP-A-476.671, EP-A-468.651, EP-A-416.815, EP-A-351.391,

EP-A-351.392, EP-A-423.101, EP-A-503.422, EP-A-516.018, EP-A-490.256, EP-A-485.820, EP-A-376.154, DE-A-4.015.254, WO-A-96/13529, EP-A-530.908, WO-A-94/11406, EP-A-672.676 en WO-A-96/23010. Ook

5 overgangsmetaalkatalysatoren die metalen uit groep 3 van het Periodiek Systeem der Elementen en de Lanthaniden bevatten, kunnen worden toegepast. Gedragen overgangsmetaalkatalysatoren kunnen ook worden toegepast. Als geschikt dragermateriaal kunnen SiO₂,
10 Al₂O₃, MgCl₂ en polymeerdeeltjes, zoals polystyreenbolletjes, worden genoemd. Deze dragermaterialen kunnen ook worden gemodificeerd met bijvoorbeeld silanen en/of aluminoxanen en/of aluminiumalkylen.

15 De gedragen overgangsmetaalkatalysatoren kunnen vooraf aan de polymerisatie worden gesynthetiseerd, maar kunnen ook in situ worden gevormd. Bij voorkeur worden metallocceenkatalysatoren toegepast.
20 Metallocceenkatalysatoren kenmerken zich door de aanwezigheid van een of meerdere π -gebonden liganden, zoals bijvoorbeeld cyclopentadien- (Cp) of aan cyclopentadien verwante liganden, zoals bijvoorbeeld indeen en fluoreen, in de overgangsmetaalkatalysator.
25 Bij bijzondere voorkeur wordt een overgangsmetaalkatalysator toegepast, waarin het overgangsmetaal zich in een gereduceerde oxidatietoestand bevindt, zoals beschreven in WO-A-96/13529.

De polymerisatie van olefinen, bijvoorbeeld
30 etheen, propeen, buteen, hexeen, octeen en mengsels daarvan en combinaties met dieenen kunnen worden uitgevoerd in aanwezigheid van een overgangsmetaalkatalysator en de cokatalysator volgens de uitvinding. Ook kan het bovenbeschreven
35 katalysatorsysteem worden toegepast voor de polymerisatie van vinylaromatische monomeren, zoals bijvoorbeeld styreen en p-methylstyreen, voor de

polymerisatie van polaire vinylmonomeren, zoals
bijvoorbeeld alcoholen, amines, alkyl halides, ethers,
amides, imines en anhydrides, en voor de polymerisatie
van cyclische olefines, zoals bijvoorbeeld cyclobuteen,
5 cyclopenteen, cyclohexeen, cyclohepteen, cycloocteen,
norborneen, dimethanooctahydronaftaleen en
gesubstitueerde norbornenen.

De hoeveelheid cokatalysator die wordt toegepast ten
opzichte van de hoeveelheid overgangsmetaalkatalysator
10 (mol:mol) is normaliter 1:100-1000:1, bij voorkeur 1:5-
250:1.

De polymerisaties kunnen op de daarvoor bekende wijze
worden uitgevoerd en de toepassing van de cokatalysator
volgens de uitvinding maakt geen wezenlijke aanpassing
15 van deze werkwijzen noodzakelijk. De bekende
polymerisaties worden uitgevoerd in suspensie, solutie,
emulsie, gasfase of als bulkpolymerisatie.

Voor toepassing van de cokatalysator in suspensie- of
gasfasepolymerisatie verdient het de voorkeur om de
20 overgangsmetaalkatalysator of de cokatalysator volgens
de uitvinding op een dragermateriaal toe te passen. Ook
kunnen zowel de katalysator als de cokatalysator op
drager worden toegepast. De polymerisaties worden
uitgevoerd bij temperaturen tussen -50°C en $+350^{\circ}\text{C}$, bij
25 voorkeur tussen 50°C en 250°C . Toegepaste drukken
liggen in het algemeen tussen atmosferische druk en 250
MPa; voor bulkpolymerisaties meer in het bijzonder
tussen 50 en 250 MPa, voor de overige polymerisatie-
processen tussen 0,5 en 25 MPa. Als verdeel- en
30 oplosmiddelen kunnen bijvoorbeeld gesubstitueerde en
ongesubstitueerde koolwaterstoffen worden toegepast,
zoals pentaan, heptaan en mengsels daarvan. Ook
aromatische, eventueel geperfluoreerde koolwaterstoffen
komen in aanmerking. Eveneens kan een in de
35 polymerisatie te gebruiken monomeer als verdeelmiddel
toegepast worden.

C O N C L U S I E S

1. Toepassing van een verbinding volgens formule XR_4 ,
5 waarin
X Si, Ge, Sn of Pb is,
R waterstof of een alkyl, aryl, arylalkyl of
alkylarylgroep is, waarbij tenminste één R-groep
één of meer halogeenatomen bevat,
10 als cokatalysator bij de polymerisatie van
olefinen.
2. Toepassing van een verbinding volgens de formule
 $[XR_5]^- [Y]^+$, waarin
X Si, Ge, Sn of Pb is,
15 R waterstof of een alkyl, aryl, arylalkyl of
alkylarylgroep is, waarbij tenminste één R-groep
één of meer halogeenatomen bevat,
en
Y een kation is, als cokatalysator bij de
20 polymerisatie van olefinen.
3. Toepassing volgens een der conclusies 1-2, met het
kenmerk, dat tenminste 2 R-groepen tesamen een
gebrugde arylgroep vormen.
4. Werkwijze voor de polymerisatie van olefinen door
25 olefinen onder polymerisatiecondities in contact
te brengen met een overgangsmetaalkatalysator en
een cokatalysator, met het kenmerk, dat de
cokatalysator een verbinding is volgens formule
 XR_4 , waarin
30 X Si, Ge, Sn of Pb is, en
R waterstof of een alkyl, aryl, arylalkyl of
alkylarylgroep is, waarbij tenminste één R-groep
één of meer halogeenatomen bevat.
5. Werkwijze voor de polymerisatie van olefinen door
35 olefinen onder polymerisatiecondities in contact
te brengen met een overgangsmetaalkatalysator en
een cokatalysator, met het kenmerk, dat de

- cokatalysator een verbinding is volgens de formule $[XR_5]^- [Y]^+$, waarin
- X Si, Ge, Sn of Pb is,
- R waterstof of een alkyl, aryl, arylalkyl of
- 5 alkylarylgroep is, waarbij tenminste één R-groep één of meer halogeenatomen bevat, en
- Y een kation is.
6. Werkwijze volgens een der conclusies 4-5, met het kenmerk, dat de overgangsmetaalkatalysator een
- 10 metalloceenkatalysator is.
7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de overgangsmetaalkatalysator een overgangsmetaal bevat dat zich in een gereduceerde oxidatietoestand bevindt.
- 15 8. Verbinding volgens de formule $[XR_5]^- [Y]^+$, waarin X Si, Ge, Sn of Pb is,
- R waterstof of een alkyl, aryl, arylalkyl of alkylarylgroep is, waarbij tenminste één R-groep één of meer halogeenatomen bevat, en
- 20 Y een kation is.

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde 9087NL
Nederlandse aanvraag nr. 1004991	Indieningsdatum 14 januari 1997
	Ingeroepen voorrangdatum
Aanvrager (Naam) DSM N.V.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type --	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 28788 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de Internationale classificatie (IPC) Int.Cl. ⁶ : C 08 F 4/60, C 08 F 10/00, C 07 F 7/08	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl. ⁶ :	C 08 F, C 07 F
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. <input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1004991

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 C08F4/60 C08F10/00 C07F7/08

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 6 C08F C07F

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	BE 641 076 A (STAMICARBON) 1 April 1964 zie voorbeeld 2 zie conclusie 1 -----	1,4

Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

A document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang

E eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna

L document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven

O document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel

P document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

T later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

X document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

Y document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

& document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

10 September 1997

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Fischer, B

VERS: AG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE
Informatie over leden van dezelfde octroofamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1004991

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
BE 641076 A	01-04-64	NL 286789 A	