(11) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** 142952

DANMARK

(51) Int. Cl.^{3} C 08 F 36/04
C 08 F 4/52

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Ansøgning nr. 257/71 (22) Indleveret den 21. jan. 1971

(24) Løbedag 21. jan. 1971

(44) Ansøgningen fremlagt og fremlæggelsesskriftet offentliggjort den 2. mar. 1981

(30) Prioritet begæret fra den
22. jan. 1970, 19652/70, IT

(71) SNAM PROGETTI S.P.A., S. Donato Milanese (Milano), IT.

(72) Opfinder: Agostino Balducci, San Donato Milanese, Via Piadena 4, IT: Alessandro Beranger, San Donato Milanese, Via Caviaga 1, IT: Margherita Corbellini, Milano, Via Abano 10, IT.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Internationalt Patent-Bureau.

(54) Fremgangsmåde til stereospecifik polymerisering af konjugerede diener samt katalysatorsystem til anvendelse ved fremgangsmåden.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til stereospecifik polymerisering af konjugerede diener samt et hidtil ukendt katalysatorsystem til anvendelse ved denne fremgangsmåde.

Det er kendt at fremstille polydiener med høj strukturel regelmæssighed ved anvendelse af katalysatorsystemer indeholdende overgangsmetalforbindelser og aluminiumalkyler.

Det er især muligt at fremstille f.eks. 1,4-cis-polyisopren ved anvendelse af et katalysatorsystem indeholdende $TiCl_4$ og trialkylaluminium.

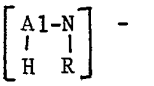
Med samme katalysatorsystem er det også, ved at variere sammensætningen af katalysatorsystemets komponenter, muligt at fremstille 1,4-trans-polyisopren.

De ovennævnte katalysatorsystemer har på grund af aluminiumalkylernes nær-

værelse en ulempe grundet den instabilitet, der er karakteristisk for organometalliske forbindelser, som let angribes af fugtighed, oxygen m.m..

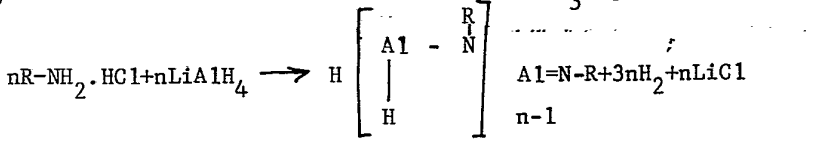
Endvidere skal det påpeges, at polyisopren opnået på denne måde næppe har høje η-værdier og som følge heraf høje molekylvægte, og der behøves i alle tilfælde en fraskillelse af den lavmolekylære polymere, idet denne ikke anvendes i dækindustrien.

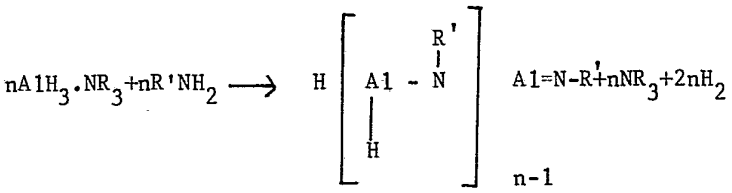
Det har også vist sig, at det er muligt at fremstille stereospecifikke polymere ved at gå ud fra konjugerede diener med mindst 4 carbonatomer i molekylet og ved anvendelse af et katalysatorsystem, der udover overgangsmetalforbindelsen indeholder en aluminiumpolymer, der i molekylet indeholder følgende gentagne enheder:



i hvilke R betegner en alkyl-, aryl eller cycloalkylgruppe.

Disse polymere kan let fremstilles ved reaktion mellem $LiAlH_4$ og aminhydrochlorider eller ved reaktion mellem AlH_3 og primære aminer:



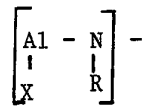


i hvilke formler R og R', der kan være ens eller forskellige, er valgt blandt aryl-, alkyl- eller cycloalkylgrupper, f.eks. CH_3, C_2H_5, n-C_4H_9 og C_6H_5. Disse polymere betegnes i det følgende som aluminiumiminpolymere. Fremstillingsmåderne er beskrevet af E. Wiberg og A. May i Z. Naturforsch., 106, 232 (1955) og især af R. Erlich et al. i Inorg. Chem. 3, 628 (1964). Molekylvægtsmålinger viser $n > 2$. Når n er lille (omkring 2 til 50) er disse polymere opløselige i aromatiske opløsningsmidler samt i nogle alifatiske. De polymere med højere molekylvægt er uopløselige i de almindelige opløsningsmidler, men er stadig effektive som katalysatorer i nærværelse af f.eks. $TiCl_4$, eftersom de indeholder et ækvivalent aktivt hydrogen for hvert aluminiumatom.

Det har imidlertid vist sig, at polymeriseringshastigheden ved fremstillingen af polymere ud fra konjugerede diener under anvendelse af ovennævnte katalysatorsystem er forholdsvis lav, og at polymeriseringen som følge heraf må udføres ved forholdsvis høj temperatur, hvorved Mooney-viskositeten af de opnåede polymere påvirkes ugunstigt.

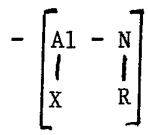
Det er nu konstateret, at der kan opnås overraskende gode resultater, specielt med hensyn til polymeriseringshastighed, når der i den ovennævnte aluminiumpolymer udover de ovennævnte polymerkomponenter, dvs. aluminium, nitrogen, hydrogen og carbonhydridgrupper bundet til nitrogen, også findes halogen, især chlor, direkte bundet til aluminiumatomet.

Fremgangsmåden til stereospecifik polymerisering af konjugerede diener ifølge foreliggende opfindelse er baseret på denne iagttagelse. Fremgangsmåden udføres i et carbonhydridreaktionsmedium i nærværelse af et katalysatorsystem i alt væsentligt bestående af en forbindelse af et overgangsmetal fra det periodiske systems 4. til 8. gruppe bundet til en aluminiumpolymer af polyimintype, og det ejendommelige ifølge opfindelsen er, at der som aluminiumpolymer anvendes en polymer, hvis molekyler i alt væsentligt udgøres af 2-50 enheder med formlen



i hvilken formel R betegner en carbonhydridgruppe valgt blandt alkyl-, aryl- og cykloalkylgrupper, og hvori X i nogle, men ikke alle, enheder er halogen og i de øvrige hydrogen. Antallet af enheder i aluminiumpolymermolekylerne vælges fortrinsvis i området 3 til 12.

Opfindelsen angår ligeledes et katalysatorsystem til udførelse af ovennævnte fremgangsmåde. Dette katalysatorsystem består i alt væsentligt af en forbindelse af et overgangsmetal fra det periodiske systems 4. til 8. gruppe bundet til en aluminiumpolymer, der er af polyimintype, og er ejendommeligt ved, at molekylerne i aluminiumpolymeren i alt væsentligt udgøres af 2-50 enheder med formlen



i hvilken formel R betegner en carbonhydridgruppe valgt blandt alkyl-, aryl- og cykloalkylgrupper, og hvori X i nogle, men ikke alle, enheder er halogen og i de øvrige hydrogen.

Det her omhandlede katalysatorsystem har overraskende vist sig at være mere aktivt end det kendte system uden halogen. Diolefinens polymeriseringshastighed er derfor (idet de øvrige betingelser holdes konstante) højere ved anvendelse af det nye katalysatorsystem end ved anvendelse af et tilsvarende system, hvor der ikke er halogen i den aluminiumiminpolymere. Man kan derfor arbejde ved lavere temperatur eller ved større fortynding, hvilket påvirker den polymeres Mooney-viskositet i gunstig retning. Tilstedeværelsen af halogenatomer i katalysatorsystemet medfører endvidere, at der kan opnås større ensartethed af fremstillingsprocesserne end med det kendte katalysatorsystem og derfor en usædvanlig god reproducerbarhed af de opnåelige gode resultater.

Halogenatomet er fortrinsvis chlor, og det har vist sig, at der ved overholdelse af et Cl/Al gramatomforhold mellem 0,02 og 0,6 i aluminiumpolymeren kan opnås en særlig høj polymeriseringshastighed af diolefinen. Dette påvirker procesøkonomien i gunstig retning, idet der, til opnåelse af en bestemt omdannelse i en bestemt tidsperiode, kræves mindre katalysator.

Af andre fordele, der er forbundet med brugen af de partielt chlorerede polyiminoalaner, kan følgende nævnes:

1) Chloret i polyiminoalanens polymerkæde tjener som molekylvægtsregulerende middel for polyiminalanen.

Der opnås faktisk, ved som halogeneringsmiddel i polyiminoalansyntesen at bruge et kontrolleret overskud af $AlCl_3$, en polyiminoalan, der uafhængig af reaktionstiden har et kontrolleret antal aluminiumatomer på mellem 3 og 6, og dette giver en betydelig fordel både hvad angår katalysatorudbyttet og hvad angår oplagringen (stabilitet af polyiminoalanens sammensætning i forhold til tiden).

2) Ved de chlorerede polyiminoalaner er der også, udover at der opnås højere reaktionshastigheder end med forbindelserne uden chlor, den fordel, at området for de bedste polymeriseringsforhold H/Ti er meget bredere end ved polyiminoalanerne uden chlor. Forløbet er afbildet i fig. 1, hvori kurverne a) refererer til ikke chlorerede polyiminoalaner og kurverne b) til chlorerede polyiminoalaner.

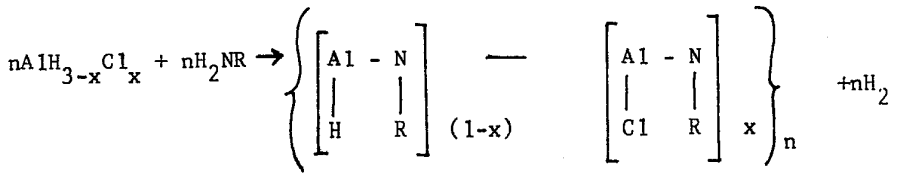
Kurverne er opnået ved at afsætte forholdet H/Ti ud ad abscisseaksen mod omdannelsen som gram polymer pr. 100 gram tilført monomer ud ad ordinataksen, idet reaktionstiderne, temperaturerne og koncentrationerne er de samme.

Fremstillingen af aluminiumpolymeren, der ifølge opfindelsen er effektiv som katalysator, kan ske på mange forskellige måder. Blandt disse fremgangsmåder foreslås følgende, idet der som eksempel beskrives fremstilling af en Cl-holdig aluminiumpolymer:

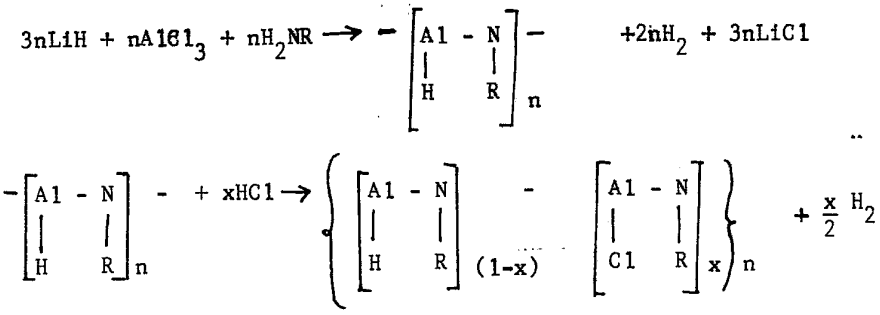
a) Reaktion mellem LiH eller NaH og $AlCl_3$ under anvendelse af en mindre alkalihydridmængde end den mængde, der kræves støkiometrisk (3 mol LiH + 1 mol $AlCl_3$) til dannelse af AlH_3:

$$(3-x)\ LiH + AlCl_3 \longrightarrow AlH_{3-x}Cl_x + (3-x)LiCl;$$

i hvilken ligning x er et tal mellem 0 og 1, efterfulgt af addition af en primær amin:



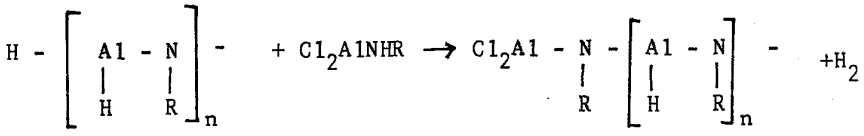
b) Man bringer en uchloreret polyiminoalan i kontakt med den ønskede mængde luftformig HCl:



c) Man bringer en uchloreret polyiminoalan i kontakt med en sådan mængde $AlCl_3$, at det søgte Cl/Al forhold opnås.

Aluminiumchloridet reagerer som aluminiumchlorhydrid på den endestillede -NHR gruppe efter at have udskiftet chlor med polyiminoalanens hydrogen.

d) Man bringer en uchloreret polyiminoalan i kontakt med Cl_2AlNHR:



Ved en sådan chlorering går chloret kun til den polymeres endestillede grupper, men resultaterne i isoprenpolymeriseringen ændres ikke i forhold til en polyiminoalan med en statistisk chlorfordeling, fremstillet ifølge a).

Det er indlysende, at den første reaktion er den foretrukne på grund af en betydelig besparelse af LiH (eller NaH), der er kostbare forbindelser.

Mere detaljeret udføres fremstillingen af den som en del af katalysatorsy-

stemet anvendelige aluminiumpolymer ifølge opfindelsen ved at gå ud fra LiH (eller NaH) og $AlCl_3$ samt en primær amin og afmåle LiH- (eller NaH-)mængden på en sådan måde, at der opnås egnede Cl/Al værdier.

De som en del af katalysatorsystemet anvendelige aluminiumpolymere, dvs. polyiminoalanerne, der indeholder chlor, er opløselige i carbonhydridopløsningsler.

Uden at komme nærmere ind på disse forbindelsers reaktionsmekanisme, er det meget overraskende og uventet, at de på grund af tilstedeværelsen af chlor har en aktivitet, der er større end den, der udvises af tilsvarende katalysatorer, som ikke indeholder chlor. Derfor giver aluminiumpolymerene, der indgår i katalysatorsystemet ifølge den foreliggende opfindelse, både uventede fordele i sammenligning med tilsvarende forbindelser uden chlor ved polymeriseringsfremgangsmåden, og den fordel at have en stabilitet, der er større end aluminiumalkylforbindelsernes.

Som eksempel beskrives polymeriseringen af isopren, idet denne polymerisering udføres både ved hjælp af katalysatoren ifølge den foreliggende opfindelse og ved hjælp af en katalysator, der i det væsentlige er uden chlor.

Brugen af det ovennævnte katalysatorsystem tillader især at opnå store mængder 1,4-cis-polyisopren ud fra isopren.

Desuden er det, ved anvendelse af passende arbejdsbetingelser, muligt at fremstille 1,4-cis-polyisopren, der kan nå Mooney værdier på over 50 og et grænseviskositetstal på over 5 $\frac{dl}{g}$ ($30^{o}C$, toluen).

Vulkaniserede produkter fremstillet af denne polyisopren har meget fine mekaniske egenskaber.

Overgangsmetalforbindelsen, der sammen med aluminiumiminpolymeren danner katalysatorsystemet, kan f.eks. vælges blandt titaniumtetrachlorid, -tetraiodid og -tetrabromid, vanadiniumtrichlorid, zirkoniumtetrachlorid, cobaltchlorid, cobaltacetylacetonat, manganchlorid og nikkelchlorid.

Hvis 1,4-cis-polyisopren ønskes, er det nødvendigt, at forholdet mellem gramatom aluminiumpolyiminoalanhalogenderivat og gramatom overgangsmetal ligger i området 1,01-5. En særlig udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er således karakteristisk ved, at den konjugerede dien udelukkende er isopren, og at forholdet mellem gramatom aluminium og gramatom overgangsmetal for katalysatorsystemet ligger mellem 1,01 og 5.

Reaktionen udføres i et carbonhydridreaktionsmedium, såsom aromatiske, alifatiske og cycloalifatiske carbonhydrider samt blandinger af disse.

Katalysatorsystemet ifølge opfindelsen kan enten fremstilles på forhånd ved reaktion mellem aluminiumiminpolymeren og overgangsmetalforbindelsen eller in situ ved reaktion mellem de to katalysatorsystemskomponenter i nærværelse af den polymeriserbare monomere.

De monomere, der med fordel kan anvendes, er konjugerede diener med op til 12 carbonatomer i molekylet: for eksempel kan butadien, isopren, 1,3-pentadien, 1,3-hexadien, dimethylbutadien og phenylbutadien anføres.

Reaktionen kan udføres ved temperaturer, der ligger mellem -50 og 100°C, og ved tryk, der ligger mellem atmosfæretryk og 50 atmosfærer.

Opfindelsen belyses nu ved de følgende eksempler.

Sammenligningseksempel.

2050 cm^3 vandfri n-hexan indføres i en 5 liter glasbeholder forsynet med kølekappe, to tildrypningstragte og en omrører med en hastighed på 70 omd./min..

Herefter indføres 28,3 millimol $TiCl_4$, 38,5 millimol poly(N-isopropyliminoalan) uden chlor (analysen af hexanopløsningen af polyiminoalanen viste Al 5,17 g/100 cm^3, N=2,71 g/100 cm^3 og aktivt H=41,36 cm^3/cm^3, hvilket giver N/Al=1 og H/Al=0,95; polyiminoalanen svarede til den i krav 1 angivne formel med $n \geq 4$) og 900 cm^3 isopren i beholderen.

Den totale katalysatormængde er således 1,5 vægt% med hensyn til den monomere, og isoprenmængden er 30 vægt% med hensyn til blandingen monomer-opløsningsmiddel.

Reaktionsbeholderen holdes i hele reaktionstiden på 30°C.

Ved hjælp af en hævert og under nitrogentryk isoleres prøver fra reaktionsblandingen på bestemte tidspunkter. De vejes og tørres, og den tilbageblevne polymere holdes under vakuum indtil konstant vægt. Den totale omdannelse udregnes på grundlag af vægten af den isolerede polymere. Ved slutningen af forsøget hældes hele den resterende reaktionsblanding ud i methanol, og den koagulerede polymere tørres i en ovn under vakuum ved 40°C.

En del af denne polymere renses ved opløsning i benzen og efterfølgende genudfældning ved tilsætning af methanol. Derefter bestemmes Mooney viskositeten og 1,4-cis mængden.

Resultater:

% udbytte af fast polymer	tid, timer
37,5	1
46	2
50,6	3
62	6

I.R.analyse: 1,4-cis = 96%, 1,4-trans = 0%, (3,4) = 4%.

Total umættethed = 98%.

Mooney viskositet = 25 Mooneyenheder (jvf. ASTM D 1646-72).

Eksempel

Ved at arbejde ifølge sammenligningseksemplet polymeriseres isopren ved hjælp af en katalysator bestående af en chloreret polyiminoalan og $TiCl_4$.

a) Fremstilling af katalysatoren.

Den anvendte katalysator fremstilles ifølge nedenstående fremgangsmåde:

Til 104 g LiH opslemmet i en liter vand- og luftfri ether sættes der 675 g $AlCl_3$ i ethylether. Ved slutningen af tilsætningen opvarmes til kogning i ca. 6 timer, herefter afkøles til stuetemperatur og 1,4 liter hexanopløsning med isopropylamin (3,29 mol) tilsættes.

Efter endt tilsætning opvarmes i 20 timer ved 40°C, herefter koncentreres ved destillation og ethylether erstattes med hexan.

Analyserne gav: Al = 4,53 g/100 cm^3, aktivt H = 39,4 Ncm^3/cm^3, N = 2,23 g/100 cm^3 og Cl = 2,34 g/100 cm^3, til hvilke resultater de følgende gramatomforhold svarer: N/Al = 0,95, aktivt H/Al = 1,05 og Cl/Al = 0,39; polyiminoalanen svarede til den i krav 1 angivne formel med $n \geq 4$ (og H delvis erstattet med chlor).

b) Polymeriseringsopskriften er som følger:

Vandfri n-hexan	2050 cm^3
$TiCl_4$	10,7 mmol
Polyiminoalan	18,2 mmol
Isopren	500 cm^3
Polymeriseringstemperatur	30°C

Det ses, at dette eksempels katalysatormængde er lavere end mængden i det foregående eksempel (1 vægt% med hensyn til den monomere), og polymeriseringen udføres i en mere fortyndet opløsning (20 vægt% af den monomere med hensyn til den monomere + opløsningsblandingen).

Resultater:

% udbytte af fast polymer	tid, timer
48	1
62	2
68	3

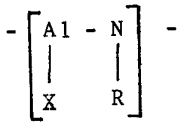
I.R. analyse: 1,4-cis = 96,5%, 1,4-trans = 0%, (3,4) = 2,5%.

Total umættethed = 97%.

Mooney viskositet = 70 Mooneyenheder (jvf. ASTM D 1646-72).

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til stereospecifik polymerisering af konjugerede diener, hvilken fremgangsmåde udføres i et carbonhydridreaktionsmedium i nærværelse af et katalysatorsystem i alt væsentligt bestående af en forbindelse af et overgangsmetal fra det periodiske systems 4. til 8. gruppe bundet til en aluminiumpolymer af polyimintype, k e n d e t e g n e t ved, at der som aluminiumpolymer anvendes en polymer, hvis molekyler i alt væsentligt udgøres af 2-50 enheder med formlen

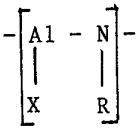


i hvilken formel R betegner en carbonhydridgruppe valgt blandt alkyl-, aryl- og cykloalkylgrupper, og hvori X i nogle, men ikke alle, enheder er halogen og i de øvrige hydrogen.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at halogenatomet er chlor, og at Cl/Al gramatomforholdet af aluminiumpolymeren ligger mellem 0,02 og 0,6.

3. Fremgangsmåde til stereospecifik polymerisering af en konjugeret dien ifølge krav 1 eller 2 i nærværelse af nævnte katalysatorsystem, k e n d e t e g n e t ved, at den konjugerede dien udelukkende er isopren, og at forholdet mellem gramatom aluminium og gramatom overgangsmetal for katalysatorsystemet ligger mellem 1,01 og 5.

4. Katalysatorsystem til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge krav 1 i alt væsentligt bestående af en forbindelse af et overgangsmetal fra det periodiske systems 4. til 8. gruppe bundet til en aluminiumpolymer, der er af polyimintype, k e n d e t e g n e t ved, at molekylerne i aluminiumpolymeren i alt væsentligt udgøres af 2-50 enheder med formlen



i hvilken formel R betegner en carbonhydridgruppe valgt blandt alkyl-, aryl- og cykloalkylgrupper, og hvori X i nogle, men ikke alle, enheder er halogen og i de øvrige hydrogen.

5. Katalysatorsystem ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at halogenatomet er chlor, og at Cl/Al gramatomforholdet ligger mellem 0,02 og 0,6.

Fremdragne publikationer:
USA patenter nr. 3468867, 3476734.

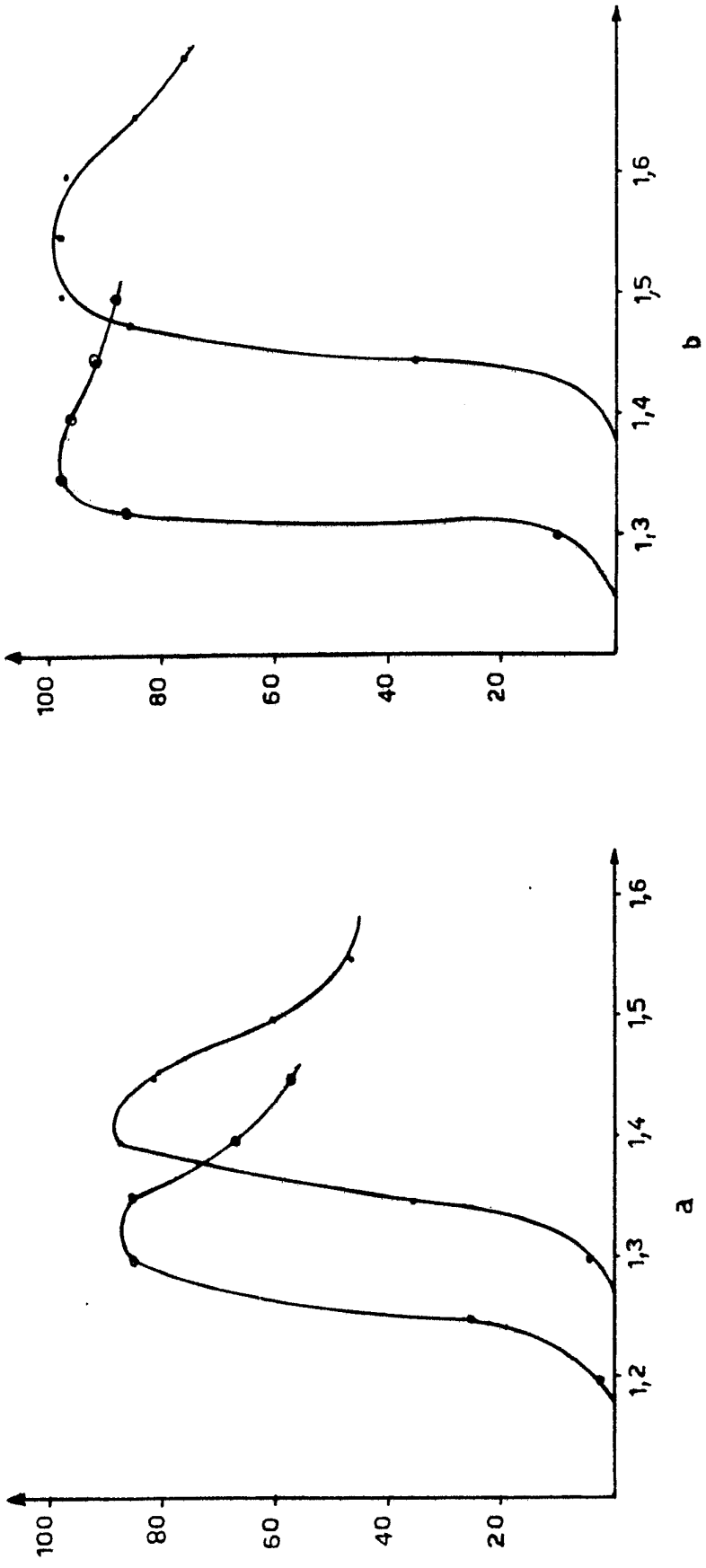


FIG. 1