

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 146475 B



DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 2808/76

(51) Int.Cl.<sup>3</sup>: C 08 F 4/62

(22) Indleveringsdag: 22 jun 1976

(24) Løbedag: 30 jun 1975

(41) Alm. tilgængelig: 22 jun 1976

(44) Fremlagt: 17 okt 1983

(86) International ansøgning nr.: -

(62) Stamansøgning nr.: 2958/75

(30) Prioritet: 01 jul 1974 IT 24661/74

(71) Ansøger: \*SNAMPROGETTI S.P.A.; Milano, IT.

(72) Opfinder: Margherita \*Corbellini; IT, Agostino \*Balducci; IT.

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

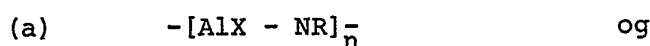
(54) Fremgangsmåde til polymerisation af alfa-ole-  
finer eller diolefiner

DK 146475 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til polymerisation af  $\alpha$ -olefiner eller diolefiner med op til 6 carbonatomer, ved hvilken reaktionen udføres i nærværelse af et katalysatorsystem, der omfatter en overgangsmetalforbindelse og en polyimin-aluminiumforbindelse.

Fra italiensk patentskrift nr. 885.567 kendes polyimin-aluminiumderivater indeholdende til aluminium bundne halogenatomer.

10 Endvidere er der i de oprindelige beskrivelser til de danske patentansøgninger nr. 2956/75 og nr. 2957/75 beskrevet oligomere N-alkyl-iminoalaner med henholdsvis følgende kemiske formler



15 (b)  $(X-Al NR)_x (XYAl)_y (NHR)_y$   
 hvori X og Y, der kan være ens eller forskellige, betegner direkte til aluminium bundne hydridhydrogenatomer og/eller halogenatomer, n er et helt tal, der er mindre end eller lig med 10, summen (x + y) er et helt tal, der  
 20 er mindre end eller lig med 10, idet y er et fra 0 forskelligt helt tal, og R betegner en alkylgruppe, hvilke forbindelser er karakteristiske ved en tredimensional struktur og atomforhold  $X/Al = 1$  og  $N/Al = 1$ , for så vidt angår (a), og  $(X + Y)/Al > 1$  og  $N/Al = 1$ , for så vidt  
 25 angår (b).

Nogle af disse forbindelser medfører, hvis de anvendes som bestanddele af katalysatorsystemer sammen med overgangsmetalforbindelser ved polymerisation af konjugerede diener, at polymerisationsreaktionen kan udføres med en po-  
 30 lymerisationsgrad, der er større end de, som kan opnås med kendte katalysatorsystemer indeholdende en overgangsmetalforbindelse og en polyimin-aluminiumforbindelse i samme tidsrum, idet sidereaktioner eller cyclisering af polymerkæderne undgås. Dette muliggør bl.a. opnåelse af polymere ved lavere forbrug af overgangsmetalderivater.

35 Det har nu vist sig, at de ovennævnte aluminiumforbindelser kan modificeres ved omsætning med alkalimetall- eller jordalkalimetallalanat, eller med aluminiumhydridkomplekser til opnåelse af hidtil ukendte polyimin-

aluminiumforbindelser, der foruden at bevare eller forbedre de ovennævnte egenskaber med hensyn til polymerisation af konjugerede diener kan anvendes som bestanddele af katalytiske systemer ved polymerisation af  $\alpha$ -olefiner eller diolefiner med op til 6 carbonatomer.

I overensstemmelse hermed er fremgangsmåden ifølge opfindelsen ejendommelig ved, at der anvendes en polyimin-aluminiumforbindelse med den almene formel



hvor i R betegner en alkylgruppe med 1-6 carbonatomer, H er hydridhydrogen, Y betegner et halogenatom, k ligger i området fra 2 til 50,  $h/k > 1$ ,  $(i + j)/h > 1$ ,  $i \neq 0$  og  $j \geq 0$ .

15 De anvendte polyimin-aluminiumforbindelser opnås som anført ovenfor ved omsætning af de nævnte oligomere N-alkyl-iminoalaner med alkalimetall- eller jordalkalimetallalanater eller med aluminiumhydridkomplekser, hvilken omsætning er beskrevet nærmere i beskrivelsen til dansk  
20 patentansøgning nr. 2958/75.

Alt efter de anvendte udgangsforbindelser kan der ske hydrogenudvikling, og/eller alkalimetallhalogenidet kan udskilles.

Reaktionen sker let ved temperaturer i området fra  
25 0 til 70°C og fortrinsvis ved et tryk lig med damptrykket af det opløsningsmiddel, hvori processerne udføres, ved arbejdstemperaturen.

Der kan som opløsningsmiddel anvendes  
ethere, f.eks. dimethylether, diethylether,  
30 methylethylether eller cycliske ethere, eller blandinger heraf med carbonhydrider eller carbonhydrider alene.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte polyimin-aluminiumforbindelser har den fordelagtige egenskab frem for aluminiumalkyler, at de ikke er selvantændelige i nærværelse af luft.  
35

Fremstillingen af de anvendte polyimin-aluminiumforbindelser og fremgangsmåden ifølge opfindelsen bely-

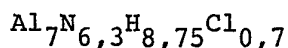
ses nærmere ved hjælp af de efterfølgende eksempler.

#### Eksempel 1

26 mmol  $\text{LiAlH}_4$  i en etheropløsning (1 M) sættes i løbet af 5 minutter til 176 mg-atomer  $(\text{AlX-N-i-propyl})_6$  (som Al) opløst i 300 ml af en ether-heptan-blanding (30% som ethylether), hvor X er dels hydrogen, dels chlor, således at  $\text{Cl/Al} = 0,26$ , og  $\text{N/Al} = 0,97$ , idet tilsætningen udførtes ved  $45^\circ\text{C}$  og under omrøring. Disse betingelser opretholdtes i 4 timer, hvorefter hele blandingen filtreres gennem en sintret glasplade. Alle operationerne udførtes under en indifferent og vandfri atmosfære.

Filtratet destilleredes i vakuum til fjernelse af ethylether, og der tilsattes heptan.

Opløsningen viste ved analyse følgende sammensætning



Her som i det følgende er carbonindholdet ikke medtaget i sammensætningen, men dette vil fremgå indirekte af, at antallet af propylgrupper skal være lig med antallet af N-atomer.

#### Eksempel 2

28 mmol  $\text{NaAlH}_4$  suspenderet i ethylether sættes til 187 mmol  $(\text{AlX-N-i-propyl})_6$  (beregnet som Al) opløst i 300 ml af en ether-hexan-blanding (30% som ethylether), hvor X er dels hydrogen, dels chlor, således at  $\text{Cl/Al} = 0,26$ , og  $\text{N/Al} = 0,97$ , idet tilsætningen udførtes under omrøring ved en temperatur på  $45^\circ\text{C}$ . Hele blandingen holdtes under disse betingelser i 4 timer og filtreredes derefter fra natriumchlorid.

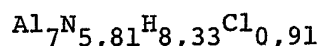
Filtratet destilleredes i vakuum til fjernelse af ethylether, og der tilsattes heptan. Opløsningen viste ved analyse følgende sammensætning:

Al = 0,724 mol/liter                      H = 0,864 mol/liter

N = 0,602 mol/liter

Cl = 0,95 mol/liter

svarende til sammensætningen



## Eksempel 3

25 mmol NaH sættes under omrøring ved 45°C til 180 mg-atomer (AlX-N-i-propyl)<sub>6</sub>(XAlCl)(HN-i-propyl) (beregnet som Al) opløst i 300 ml af en ether-heptanblanding, 5 hvor X er dels hydrogen, dels chlor, således at Cl/Al = 0,25, og N/Al = 0,86. Hele blandingen holdtes under disse betingelser i 4 timer, afkøledes derefter og filtreredes gennem sintret plade. Filtratet destilleredes i vakuum til fjernelse af ethylether, og der tilsattes heptan. Op- 10 løsningen viste ved analyse følgende sammensætning

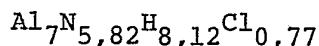
Al = 0,95 mol/liter

N = 0,82 mol/liter

Cl = 0,10 mol/liter

H = 1,10 mol/liter

15 svarende til sammensætningen

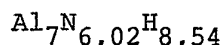


## Eksempel 4

En etheropløsning af (AlH-N-i-propyl)<sub>6</sub>, med et molært forhold N/Al på 1, intet chlor og indeholdende 30,78 20 mg-atomer aluminium, tilsættes en etheropløsning af vandfrit HCl i en sådan mængde, at der opnåedes et molært forhold Cl/Al = 0,165, hvorefter der tilsættes 6,05 ml af en etheropløsning af LiAlH<sub>4</sub> med en koncentration på 0,824 M (4,98 mmol). Hele blandingen omrørtes i 1 time og 25 henstilledes derefter i 20 timer. LiCl frafiltreredes, og opløsningen befriedes for opløsningsmidlet ved destillation i vakuum. Den faste remanens tørredes længe i vakuum ved stuetemperatur og viste ved analyse

Al 33,25%                      N 14,90%                      H 14,88 mækv./g

30 svarende til sammensætningen



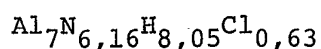
Det opnåede produkt var opløseligt i aromatiske og cycloalifatiske carbonhydridopløsningsmidler.

## Eksempel 5

35 En etheropløsning af AlH<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O (6,2 mmol) sættes til en ether-hexan-opløsning (30% som ethylether) af

(AlX-N-i-propyl)<sub>6</sub>, hvor X er dels hydrogen, dels chlor, således at Cl/Al = 0,10, og N/Al = 0,99, og indeholdende 42,7 mg-atomer aluminium.

Blandingen holdtes kogende under omrøring i 4 timer, hvorefter opløsningsmidlet fjernedes i vakuum, og hexanet erstattedes med ethylether. Da opløsningen var lidt uklar, filtreredes den. Analysen viste følgende sammensætning



#### 10 Polymerisationseksempler med ethylen.

1) I en 5 liter autoklav forsynet med en ankeromrører fyldtes 2 liter vandfrit og luftfrit n-heptan, hvorefter temperaturen i termostat bragtes på 90°C. Derefter til-sattes katalysatoren, der var fremstillet for sig og be-  
15 stod af 1,00 g TiCl<sub>3</sub>.AA (aluminium aktiveret) svarende til 2,5 mg-atomer/liter blanding og 1,27 g polyisopropyl-iminoalan (PIAPE) fremstillet efter en af de ovennævnte fremstillingsmåder og svarende til 7,5 mg-atomer aktivt hydrogen pr. liter blanding.

20 Der tilførtes H<sub>2</sub> til et tryk på 3 atmosfære som molekylvægtregulator, og derefter tilførtes der ethylen op til et totaltryk på 5 atmosfære, idet trykket holdtes på denne værdi ved selve polymerisationsreaktionens for-løb.

25 Efter 2 timers reaktion åbnedes autoklaven, sus-pensionen centrifugeredes, og polymeren tørredes i vakuum ved 60°C.

Der opnåedes 750 g polymer med  $d = 0,958$  og MFI = 0,720.

30 Et polymerisationsforsøg udført under de samme betingelser under anvendelse af en polyiminoalan med N/Al = 1 i overensstemmelse med italiensk patentskrift nr. 885.567, gav 250 g polymer med MFI = 0,70.

2) Man gik frem på samme måde som i det foregående  
35 eksempel, idet der dog anvendtes hydrogen til et tryk på 5 atmosfære. Der opnåedes 550 g af en polymer med MFI = 3,60.

Polymerisationseksempler med isopren.

1) 90 ml vandfrit og luftfrit hexan,  $1,82 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{TiCl}_4$  og PIAPE i sådanne mængder, at der opnåedes følgende Al/Ti-forhold: 0,95, 1, 1,05, 1,1 og 1,2, indførtes i en række drikkeflasker. Disse lukkedes, og katalysatoren modnedes, og derefter tilsattes der 30 ml vandfrit, frisk destilleret isopren. Flaskerne lukkedes tæt til med crown-propper og anbragtes i en termostat ved  $30^\circ\text{C}$ . Alle operationerne udførtes under en indifferent 10 atmosfære.

Efter 2 timers polymerisation standsedes reaktionen ved tilsætning af ethylalkohol, og der blev foretaget en ethylalkohol-koagulation.

Efter tørring bestemtes der følgende omdannelses-15 værdier:

	Al/Ti	Omdannelse, vægt-% tør polymer
	1,00	35
	1,05	90
	1,10	60
20	1,20	45

En sammenlignende polymerisationsrække, igen udført under anvendelse af PIA ifølge italiensk patentskrift nr. 885.567, gav følgende resultater:

	Al/Ti	Omdannelse, vægt-% tør polymer
25	1,00	25
	1,05	86
	1,10	75
	1,20	52

De opnåede polyisoprener havde et 1,4-cis-indhold 30 på mere end 95%.

Copolymerisationseksempler med monoolefiner.

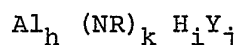
1) I en 5 liter autoklav forsynet med en ankeromrører fyldtes der 2 liter vandfrit og luftfrit n-heptan indeholdende 15 g vandfrit og luftfrit hexen-1. Autoklaven 35 bragtes ved hjælp af en termostat på  $85^\circ\text{C}$ , hvorefter der tilsattes en forud fremstillet katalysator bestående af 1,00 g  $\text{TiCl}_3$ .AA svarende til 2,5 mg-atomer/liter blanding

og 0,9 g polyiminoalan (PIAPE) svarende til 5 mg-atomer aktivt hydrogen pr. liter blanding. Der tilførtes H<sub>2</sub> som molekylvægtregulator til et tryk på 2 atmosfære, og derefter tilførtes der ethylen til et totaltryk på 5 atmosfære, og denne værdi opretholdtes ved hjælp af en ethylenstrøm, der blev reguleret af selve polymerisationsreaktionens forløb. Efter 2 timers polymerisation, hvorunder der tilførtes 20 g hexen-1, blev reaktionen afbrudt ved hjælp af 250 ml ethylalkohol, der desuden opløseliggjorde katalysatoren. Suspensionen centrifugeredes, og polymeren tørredes i vakuum.

Der opnåedes 620 g af en copolymer med et askeindhold på 300 ppm,  $d = 0,947 \text{ g/cm}^3$ , MFI = 0,20 g/10 min., ESCR >430 timer (hvor ESCR står for "environmental stress-cracking resistance", dvs. miljømæssig spændingsrevnebestandighed).

#### P A T E N T K R A V

Fremgangsmåde til polymerisation af  $\alpha$ -olefiner eller diolefiner med op til 6 carbonatomer, ved hvilken reaktionen udføres i nærværelse af et katalysatorsystem, der omfatter en overgangsmetalforbindelse og en polyimin-aluminiumforbindelse, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en polyimin-aluminiumforbindelse med den almene formel



hvor i R betegner en alkylgruppe med 1-6 carbonatomer, H er hydridhydrogen, Y betegner et halogenatom, k ligger i området fra 2 til 50,  $h/k > 1$ ,  $(i + j)/h > 1$ ,  $i \neq 0$  og  $j \geq 0$ .

Fremdragne publikationer:

---