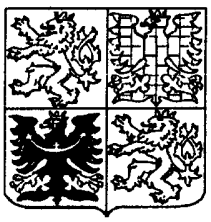
ČESKÁ REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 27.10.94

(32) 20.12.93

(31) 93/169236

(33) US

(40) 16.10.96

(21) 1741-96

(13) A3

6(51)

C 08 F 8/32
C 08 F 8/04
C 08 G 73/02

(71) MONSANTO COMPANY, St. Louis, MO, US;

(72) Mcgrath Martin Peter, Webster Groves, MO, US;
Tremont Samuel Joseph, St. Louis, MO, US;

(54) Polyaminy s regulovanou hustotou funkčních skupin a způsob jejich přípravy

(57) Způsob přípravy polyaminu obsahujícího regulované množství bočních terciárních a sekundárních aminových skupin, nebo různé terciární aminové skupiny a reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík, sestává z redukční aminace všech aldehydických skupin v polyaldehydu obsahujícím regulované množství bočních aldehydických skupin a reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík s prvním sekundárním aminem za vzniku poly(terciárního aminu), hydroformylace poly(terciárního aminu) majícího regulované množství bočních aldehydických skupin a redukční aminace poly(terciárního aminu) s bočními aldehydickými skupinami s primárním aminem nebo druhým sekundárním aminem. V jiném provedení přípravy se polyaldehyd redukčně aminuje s takovým množstvím prvního sekundárního aminu, aby bylo redukčně aminováno regulované množství aldehydických skupin a dále je redukčně aminován s primárním aminem nebo druhým sekundárním aminem, aby byly redukčně aminovány všechny zbývající aldehydické skupiny. V dalším provedení se polyaldehyd redukčně aminuje se směsí sekundárního aminu a primárního aminu v relativních množstvích nutných k tomu, aby vznikl polyamid mající požadované regulované množství bočních terciárních aminových a sekundárních aminových skupin.

PV 1441-96

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
PŘÍL.
DOŠLO 11. VII. 96
Č.j. U 50 417

Polyaminy s regulovanou hustotou funkčních skupin a způsob jejich přípravy

Oblast techniky

Vynález se týká polyaminů s regulovanou hustotu funkčních skupin obsahujících olefinické nenasycení. Z jednoho hlediska se vynález týká výroby polyaminů s regulovanou hustotu funkčních skupin, které mají regulovaná množství bočních terciárních a bočních sekundárních aminových skupin. Z jiného hlediska se vynález týká výroby polyaminů s regulovanou hustotu funkčních skupin, které mají regulovaná množství dvou různých bočních terciárních aminových skupin. Z dalšího hlediska se vynález týká výroby polyaminů s regulovanou hustotu funkčních skupin, obsahujících olefinické nenasycení, selektivní reakcí dvojných vazeb uhlík-uhlík ve výchozím polymeru obsahujícím olefinické nenasycení.

Dosavadní stav techniky

Princip přípravy aminů reakcí olefinu s vodíkem, oxidem uhelnatým a primárním nebo sekundárním aminem je znám. Na základě tohoto principu byly popsány různé techniky využívající různé katalyzátory. Obecně jsou takovéto reakce uváděny jako aminoethylační reakce.

V J. Org. Chem., **47**, 445, (1982); Jachmowicz et al uvádějí různé přístupy, které byly použity v pokusech o navržení jednostupňové, účinné a obecně platné konverze olefinů na aminy. Mezi katalyzátory jsou pentakarbonyl železa, oxid

rhodia, karbonyl ruthenia a železa a iridiové katalyzátory.

Patent USA Č.4297481 uvádí proces přípravy polymerního polyaminu/amidu, kde zmíněné aminové/amidové dusíky jsou umístěny ve skeletu polymeru, uvedením do kontaktu monomerních dusíkatých sloučenin, které mají nejméně dva vodíky volně vázané k jejich atomům dusíku, monomerní uhlovodík obsahující nejméně dvě olefinické skupiny, oxid uhelnatý a vodu za přítomnosti katalytického množství sloučeniny obsahující rhodium. Vynález popisuje použití amoniaku nebo primárních aminů, ale nevytváří polymery s výhradně bočními skupinami sekundárních aminů ani nevytváří polymery, ve kterých může být regulováno množství bočních sekundárních a terciárních aminových skupin. Příprava polymerů s bočními aminovými a amidovými skupinami je popsána v patentu USA Č. 4312965. Tyto polymery jsou připravovány z polymerních polyolefinů, oxidu uhelnatého, vody a dusíkatých sloučenin jako amoniaku a primárních nebo sekundárních aminů. Jako katalyzátory slouží opět rhodium a sloučeniny s rhodiem. Nicméně tento vynález popisuje polymery s nízkým stupněm zabudování aminů, které především obsahují terciární aminové skupiny, když jako výchozí materiál jsou použity primární aminy, takže množství bočních sekundárních a terciárních aminových skupin nemůže být regulováno.

Patent USA Č.4503217 uvádí proces přípravy polyaminů z polybutadienu, amoniaku, primárních nebo sekundárních aminů, oxidu uhelnatého a vodíku za přítomnosti katalytického systému sestávajícího z ruthenium obsahujícího katalyzátoru

PŘÍL.
ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
DOŠLO 11. VII. 96
č.j. PV 1996-471

a směsného rozpouštědla dimethylformamid-alkan, což poskytuje dvoufázový kapalný produkt umožňující snadné oddělení vzniklého polyaminu. Jsou-li v tomto vynálezu použity primární aminy, stanou se funkčními pouze vinylové skupiny, výtěžek amin obsahujících polymerů je nízký a výsledné polymery jsou nerozpustné v organických rozpouštědlech.

Patent USA č. 4657984 uvádí přípravu polymerních poly(terciárních aminů) z oxidu uhličitého, vodíku, polymerních olefinů a sekundárních aminů za použití fosfidů ruthenia a rhodia jako katalyzátorů. Patent konstatuje, že použití těchto speciálních katalyzátorů urychluje reakci a tím funkcionalizaci interních a rovněž vinylových olefinových skupin.

Evropská patentová přihláška č. 0.603.146 se týká poly(sekundárních aminů) s regulovanou hustotou funkčních skupin a způsobu jejich přípravy. Sekundární aminy jsou připravovány katalytickou hydroformylací polymeru obsahujícího olefinické nenasycení následovanou redukční aminací.

Stav techniky přípravy polymerních sekundárních a terciárních aminů přináší informace o aminomethylační reakci, kdy vinylové olefiny a lineární olefiny mohou být podrobeny reakci s použitím různých katalyzátorů za různých podmínek. Nicméně tyto reakce se významně liší od posloupnosti reakcí hydroformylace a redukční aminace, protože ve stavu techniky neexistuje zmínka jak při aminomethylaci regulovat stupeň funkcionalizace, tj. hustoty funkčních skupin, jak polyaldehydu, tak polyaminu z nich připravených, zvláště množství

různých aminových bočních skupin.

Vysoce žádoucí by byl proces produkující polyaminy s regulovanou hustotou funkčních skupin, obsahující zbytkové reaktivní dvojné vazby využívající mírnějších reakčních podmínek, jehož výsledkem by byly polymery s vyšší hustotou funk-

SUBSTITUTE SHEET

čních skupin, obsahující regulovaná množství bočních terciárních aminových a bočních sekundárních aminových skupin, nebo regulovaná množství dvou různých bočních terciárních aminových skupin a produkující polymery rozpustné v organických rozpouštědlech.

Polyaminy vyráběné procesem, jenž je předmětem vynálezu, jsou vhodné jako gumárenské chemikálie, jako polymerační urychlovače, které neuvolňují nebezpečné těkavé látky při tuhnutí, jako polymerační aktivátory, které nemohou migrovat od jedné komponenty k jiné a jako antioxidanty a/nebo antiozonanty polymerní vazby s výrazně nižší tendencí k vyluhování z pryžových výrobků, tj. pneumatik. Polyaminy mající regulovaná množství bočních skupin terciárních aminů a bočních skupin sekundárních aminů vyrobených způsobem, který je předmětem vynálezu, jsou také vhodné pro urethanové/močovinové materiály, nátěry, lepidla a tmely. Je-li boční funkční skupina sekundární amin, je možný vznik třírozměrné sítě vazeb, což však není možné u terciárních aminů.

Cílem vynálezu je poskytnout způsob přípravy polyaminů s regulovanou hustotou funkčních skupin, obsahujících olefinické nenasycení. Dalším cílem vynálezu je poskytnutí účinného a komerčně životaschopného způsobu přípravy polyaminů s regulovanou hustotou funkčních skupin obsahujících zbytkové reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík, rozpustných v organických rozpouštědlech, způsobu, který používá mírné reakční

podmínky vedoucí k vyšší hustotě funkčních skupin polymerů, které obsahují regulovaná množství terciárních a sekundárních aminových skupin nebo regulovaná množství dvou různých terciárních aminových skupin a v podstatě žádné terciární aminové skupiny odvozené z bočních sekundárních aminových skupin. Ještě dalším cílem vynálezu je způsob přípravy polyaminů s regulovanou hustotou funkčních skupin pro použití v gumárenských chemických aplikacích jako jsou urychlovače tuhnutí, polymerizační aktivátory a antioxidanty/antiozonanty.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je způsob přípravy polyaminu s regulovaným množstvím bočních terciárních aminových skupin a regulovaným množstvím bočních sekundárních, nebo různých terciárních aminových skupin, který zahrnuje uvedení do kontaktu polyaldehydu obsahujícího regulovaná množství bočních aldehydických skupin a reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík a prvního sekundárního aminu za podmínek redukční aminace a za přítomnosti (1) vodíku a ruthenium obsahujícího iminového hydrogenačního katalyzátoru, nebo (2) borohydridu alkalického kovu za vzniku poly(terciárního aminu) majícího v podstatě ekvivalentní poměr terciárních aminových skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík jako poměr aldehydických skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík v polyaldehydu; uvedení do kontaktu poly(terciárního aminu) obsahujícího reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík s oxidem uhelnatým a vodíkem za hydroformylačních podmínek a za přítom-

nosti hydroformylačního katalyzátoru, aby vznikal poly(terciární amin) obsahující regulovaná množství aldehydických skupin a reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík; a reakci poly(terciárního aminu) obsahujícího regulované množství aldehydických skupin a reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík a primárního aminu, nebo druhého sekundárního aminu za podmínek redukční aminace a za přítomnosti (1) vodíku a ruthenium obsahujícího iminového hydrogenačního katalyzátoru, nebo (2) borohydridu alkalického kovu, aby vznikal polyamin mající v podstatě ekvivalentní poměr sekundárních aminových skupin nebo terciárních aminových skupin odvozených ze druhého sekundárního aminu k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík jako poměr aldehydických skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík v poly(terciárním aminu) obsahujícím regulované množství aldehydických skupin a reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík, za předpokladu, že když redukční aminace poly(terciárního aminu) obsahujícího regulované množství aldehydických skupin a reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík je provedena s primárním aminem za přítomnosti borohydridu alkalického kovu, je primární amin stericky bráněný alifatický nebo cykloalifatický primární amin nebo aromatický primární amin. V jednom případě jsou redukční aminace prováděny za přítomnosti oxidu uhelnatého. V jiném případě je polyaldehyd vyráběn uvedením do kontaktu polymeru obsahujícího olefinické nenasycení s oxidem uhelnatým a vodíkem za přítomnosti hydroformylačního katalyzátoru. V dalším případě je množství aldehydických skupin v polyaldehydu nebo

v poly(terciárním aminu) obsahujícím regulované množství aldehydických skupin a reaktivních dvojných vazeb uhlík-uhlík regulováno regulováním spotřeby oxidu uhelnatého a vodíku během hydroformylace.

Dále je podle vynálezu vytvořen způsob přípravy polyaminu obsahujícího regulované množství bočních terciárních aminových skupin a regulované množství bočních sekundárních aminových nebo různých terciárních aminových skupin, který spočívá v uvedení do kontaktu polyaldehydu obsahujícího regulovaná množství bočních aldehydických skupin a reaktivních dvojných vazeb uhlík-uhlík a prvního sekundárního aminu za podmínek redukční aminace a za přítomnosti (1) vodíku a iminového hydrogenačního katalyzátoru obsahujícího ruthenium, nebo (2) borohydridu alkalického kovu přičemž množství prvního sekundárního aminu je založeno na procentu bočních aldehydických skupin, které mají být redukčně aminovány, aby vznikl poly(terciární amin) mající regulované množství bočních terciárně aminických skupin, regulované množství bočních aldehydických skupin a regulované množství reaktivních dvojných vazeb uhlík-uhlík, kde poměr součtu terciárních aminových skupin a bočních aldehydických skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík v poly(terciárním aminu) je v podstatě ekvivalentní poměru aldehydických skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík v polyaldehydu, v uvedení do kontaktu poly(terciárního aminu) a primárního aminu nebo druhého sekundárního aminu za podmínek redukční aminace a za přítomnosti (1) vodíku a ruthenium obsahujícího iminového

hydrogenačního katalyzátoru, nebo (2) borohydridu alkalického kovu za vzniku polyaminu majícího v podstatě ekvivalentní poměr skupin sekundárních aminů nebo skupin terciárních aminů odvozený od druhého sekundárního aminu k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík jako poměr aldehydických skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík v poly(terciárním aminu), za předpokladu, že když je provedena redukční aminace s primárním aminem za přítomnosti borohydridu alkalického kovu, primární amin je stericky bráněný alifatický nebo cykloalifatický primární amin nebo aromatický primární amin. V jednom případě jsou redukční aminace prováděny za přítomnosti oxidu uhelnatého. V jiném případě je polyaldehyd vyráběn uvedením do kontaktu polymeru obsahujícího olefinické nenasycení s oxidem uhelnatým a vodíkem za přítomnosti hydroformylačního katalyzátoru. V dalším případě hustota funkčních skupin polyaldehydu, tj. molární procento dvojných vazeb uhlík-uhlík v polymeru obsahujícím olefinické nenasycení podrobené hydroformylaci na aldehydické skupiny regulována regulováním spotřeby oxidu uhelnatého a vodíku během hydroformylace.

Ještě dále je podle vynálezu vytvořen způsob přípravy polyaminu obsahujícího regulované množství bočních terciárních aminických skupin a regulované množství bočních sekundárních aminických skupin, který sestává z uvedení do kontaktu polyaldehydu obsahujícího regulované množství bočních aldehydických skupin a dvojné vazby uhlík-uhlík, prvního sekundárního aminu a primárního aminu za podmínek redukční

aminace a za přítomnosti (1) vodíku a ruthenium obsahujícího iminového hydrogenačního katalyzátoru, nebo (2) borohydridu alkalického kovu, který produkuje poly(sekundární/terciární amin) a má v podstatě ekvivalentní poměr součtu počtů terciárních aminových skupin a sekundárních aminových skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík jako poměr aldehydických skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík v polyaldehydu, kde molární poměr prvního sekundárního aminu k primárnímu aminu je založen na relativních reaktivitách prvního sekundárního aminu a primárního aminu a požadovaná regulovaná množství bočních terciárních aminových skupin a bočních sekundárních aminových skupin, za předpokladu, že když je redukční aminace prováděna za přítomnosti borohydridu alkalického kovu, je primární amin stericky bráněný alifatický nebo cykloalifatický primární amin nebo aromatický primární amin. V jednom případě je redukční aminace prováděna za přítomnosti oxidu uhelnatého. V jiném případě je polyaldehyd vyroben uvedením do kontaktu polymeru obsahujícího olefinické nenasycení s oxidem uhelnatým a vodíkem za přítomnosti hydroformylačního katalyzátoru. V dalším případě množství aldehydických skupin v polyaldehydu je regulováno regulací spotřeby oxidu uhelnatého a vodíku během hydroformylace.

Ještě dále je podle vynálezu vytvořen polyamin, který sestává z opakujících se jednotek odvozených z opakované jednotky polymeru obsahujícího olefinické nenasycení majícího reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík a opakování jednotek

odvozených z opakující se jednotky stejného polymeru obsahujícího olefinické nenasycení, které bylo podrobeno hydroformylaci a redukčně aminováno, aby vytvořilo boční sekundární aminové a terciární aminové skupiny, kde hustota funkčních skupin polyaminu je od 2 asi do 90 molárních procent, počet opakujících se jednotek s bočními terciárně aminickými skupinami je od asi 5 do asi 95 procent součtu počtů opakujících se jednotek s bočními terciárními a sekundárními aminovými skupinami; je uveden počet opakujících se jednotek s bočními sekundárními aminovými skupinami a opakujících se jednotek s bočními terciárními aminovými skupinami, jež jsou každé nejméně jedním procentem součtu počtů opakujících se jednotek obsahujících reaktivní dvojnou vazbu uhlík-uhlík a opakujících se jednotek obsahujících boční sekundární a boční terciární aminové skupiny.

Ještě dále je podle vynálezu vytvořen polyamin, který sestává z opakujících se jednotek odvozených z opakované jednotky polymeru obsahujícího olefinické nenasycení majícího reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík a opakujících se jednotek odvozených z opakující se jednotky stejného polymeru obsahujícího olefinické nenasycení, které byly podrobeny hydroformylaci a redukčně aminovány, aby vytvořily opakující se jednotky mající dvě různé terciární aminoskupiny, kde hustota funkčních skupin polyaminu je od 2 asi do 90 molárních procent a počet opakujících se jednotek majících boční terciární aminové skupiny odvozené z jednoho ze sekundárních aminů je asi od 5 do asi 95 procent součtu počtů opakujících

se jednotek majících boční terciární aminické skupiny, za předpokladu, že počet opakujících se skupin majících boční terciární aminoskupiny odvozené od prvního sekundárního aminu a počet opakujících se skupin majících boční terciární aminoskupiny odvozené od druhého sekundárního aminu, jsou každé nejméně jedním procentem součtu počtů opakujících se jednotek obsahujících olefinické nenasycené vazby mající reaktivní dvojnou vazbu uhlík-uhlík a opakujících se jednotek obsahujících boční terciární aminové skupiny.

Příklady provedení vynálezu

První provedení vynálezu se týká způsobu přípravy polyaminu obsahujícího regulované množství bočních terciárních aminových skupin a regulované množství bočních sekundárních aminových skupin nebo různé terciární aminové skupiny a zahrnuje:

(a) uvedení do kontaktu polyaldehydu obsahujícího regulované množství bočních aldehydických skupin a reaktivních dvojných vazeb uhlík-uhlík a prvního sekundárního aminu za redukčních aminačních podmínek v přítomnosti (1) vodíku a ruthenium obsahujícího iminového hydrogenačního katalyzátoru, nebo (2) borohydridu alkalického kovu za účelem produkce poly(terciárního aminu) majícího v podstatě ekvivalentní poměr terciárních aminových skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík jako poměr aldehydických skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík v polyaldehydu,

(b) uvedení do kontaktu poly(terciárního aminu) obsahujícího

reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík s oxidem uhelnatým a vodíkem při hydroformylačních podmínkách za přítomnosti hydroformylačního katalyzátoru za účelem produkce poly(terciárního aminu) obsahujícího regulované množství aldehydických skupin a reaktivních dvojných vazeb uhlík-uhlík, (c) reakci poly(terciárního aminu) obsahujícího regulovaná množství aldehydických skupin a reaktivních dvojných vazeb uhlík-uhlík a primárního aminu nebo druhého sekundárního aminu za podmínek redukční aminace a za přítomnosti (1) vodíku a ruthenium obsahujícího iminového hydrogenačního katalyzátoru, nebo (2) borohydridu alkalického kovu za účelem produkce polyaminu majícího v podstatě ekvivalentní poměr sekundárních aminických skupin, nebo terciárních aminických skupin odvozených z druhého sekundárního aminu k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík jako poměr mezi aldehydickými skupinami a reaktivními dvojnými vazbami uhlík-uhlík v poly(terciárním aminu) obsahujícím regulovaná množství aldehydických skupin a reaktivních dvojných vazeb uhlík-uhlík, za předpokladu, že když redukční aminace (c) je provedena s primárním aminem za přítomnosti borohydridu alkalického kovu, je primární amin stericky bráněný alifatický nebo cykloalifatický primární amin, nebo aromatický primární amin.

V souladu se způsobem uvedeným v prvním provedení vynálezu je polyaldehyd dle (a) vyroben uvedením do kontaktu polymeru obsahujícího olefinické nenasycení s oxidem uhelnatým a vodíkem za přítomnosti hydroformylačního katalyzátoru. Na-

víc, redukční aminace dle (a) nebo (c) mohou být alternativně prováděny za přítomnosti oxidu uhelnatého, když je redukční aminace prováděna v přítomnosti vodíku a ruthenium obsahujícího iminového hydrogenačního katalyzátoru. Když je v průběhu redukční aminace přítomen oxid uhelnatý, je molární poměr oxidu uhelnatého k vodíku menší než asi 0,15:1, s výhodou menší než asi 0,1:1 a nejlépe menší než asi 0,05:1.

Druhé provedení vynálezu se týká způsobu přípravy polyaminu obsahujícího regulovaná množství bočních terciárních aminických skupin a regulovaná množství bočních sekundárních aminických nebo různých terciárních aminických skupin a zahrnuje:

(a) uvedení do kontaktu polyaldehydu obsahujícího regulované množství bočních aldehydických skupin a reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík s prvním sekundárním aminem při redukčních aminačních podmínkách za přítomnosti (1) vodíku a ruthenium obsahujícího iminového hydrogenačního katalyzátoru, nebo (2) borohydridu alkalického kovu, kde množství prvního sekundárního aminu je založeno na procentu bočních aldehydických skupin, které mají být podrobeny redukční aminaci, aby vznikl poly(terciární amin) mající regulovaná množství bočních terciárních aminových skupin, regulovaná množství bočních aldehydických skupin a regulovaná množství reaktivních dvojných vazeb uhlík-uhlík, kde poměr součtů bočních terciárních aminových skupin a bočních aldehydických skupin k re-

aktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík v poly(terciárním aminu) je v podstatě ekvivalentní poměru bočních aldehydických skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík v polyaldehydu, (b) uvedení do kontaktu poly (terciárního aminu) dle (a) a primárního aminu nebo druhého sekundárního aminu za podmínek redukční aminace v přítomnosti (1) vodíku a ruthenium obsahujícího iminového hydrogenačního katalyzátoru, nebo (2) borohydridu alkalického kovu tak, aby vznikl polyamin mající v podstatě ekvivalentní poměr sekundárních aminických skupin nebo terciárních aminických skupin odvozených z druhého sekundárního aminu k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík jako poměr aldehydických skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík v poly(terciárním aminu) dle (a) a za předpokladu, že když redukční aminace dle (b) je provedena s primárním aminem v přítomnosti borohydridu alkalického kovu, primární amin je stericky bráněný alifatický nebo cykloalifatický primární amin nebo aromatický primární amin.

Podle způsobu uvedeného ve druhém provedení vynálezu je polyaldehyd vyroben uvedením do kontaktu polymeru obsahujícího olefinické nenasycení s oxidem uhelnatým a vodíkem za přítomnosti hydroformylačního katalyzátoru. Navíc, je-li redukční aminace (a) nebo (b) prováděna za přítomnosti vodíku a ruthenium obsahujícího iminového hydrogenačního katalyzátoru může být tato redukční aminace alternativně prováděna za přítomnosti oxidu uhelnatého. Je-li během redukční aminace přítomen oxid uhelnatý, je molární poměr oxidu uhelnatého k vodíku menší než asi 0,15:1, přednostně menší než asi

0,1:1 a nejlépe menší než asi 0,05:1.

Třetí provedení vynálezu se týká způsobu přípravy polyaminu obsahujícího regulovaná množství bočních terciárních aminových skupin a regulovaná množství bočních sekundárních aminových skupin a zahrnuje:

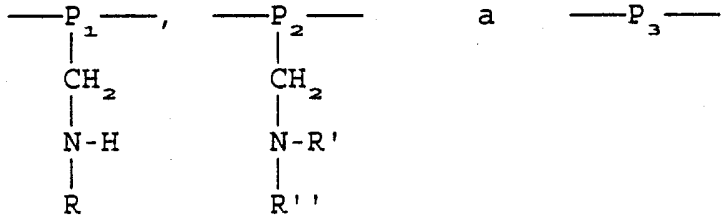
(a) uvedení do kontaktu polyaldehydu obsahujícího regulovaná množství bočních aldehydických skupin a dvojných vazeb uhlík-uhlík, prvního sekundárního aminu a primárního aminu za podmínek redukční aminace a za přítomnosti (1) vodíku a ruthenium obsahujícího iminového hydrogenačního katalyzátoru, nebo (2) borohydridu alkalického kovu tak, aby vznikl poly(sekundární/terciární amin) mající v podstatě ekvivalentní poměr součtu počtů terciárních a sekundárních aminických skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík jako poměr aldehydických skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík v polyaldehydu, kde molární poměr prvního sekundárního aminu k primárnímu aminu je založen na relativních reaktivitách prvního sekundárního aminu a primárního aminu a požadovaných regulovaných množstvích bočních terciárních a bočních sekundárních aminových skupin a za předpokladu, že když je redukční aminace provedena za přítomnosti borohydridu alkalického kovu, je primární amin stericky bráněný alifatický nebo cykloalifatický primární amin nebo aromatický primární amin.

Podle způsobu uvedeného ve třetím provedení vynálezu je polyaldehyd vyroben uvedením do kontaktu polymeru obsahu-

jícího olefinické nenasycení s oxidem uhelnatým a vodíkem za přítomnosti hydroformylačního katalyzátoru. Navíc, je-li redukční aminace prováděna za přítomnosti vodíku a ruthenium obsahujícího iminového hydrogenačního katalyzátoru, může být tato redukční aminace alternativně prováděna za přítomnosti oxidu uhelnatého. Je-li během redukční aminace přítomen oxid uhelnatý, je molární poměr oxidu uhelnatého k vodíku menší než asi 0,15 : 1, přednostně menší než asi 0,1 : 1 a nejlépe menší než asi 0,05 : 1.

Polyaminy připravené podle tohoto vynálezu jsou snadno izolovatelné a dobře vyhovují pro použití v gumárenských chemikáliích, v materiálech na bázi urethan/močovina, nátěrech, lepidlech, tmelech a je-li boční funkční skupina sekundární amin, je možný vznik třírozměrné sítě vazeb, což však není možné u terciárních aminů.

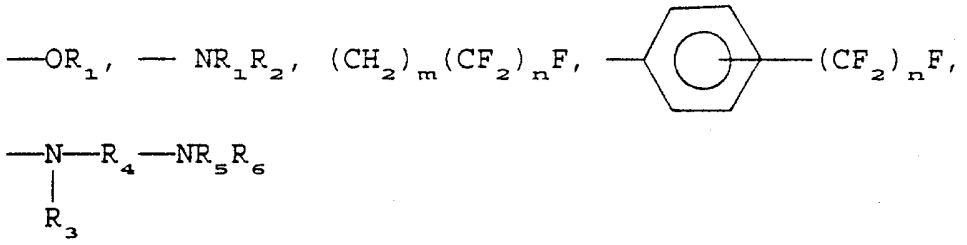
Čtvrté provedení vynálezu se týká polyaminů obsahujících opakující se jednotky



kde opakující se jednotky obsahující P_1 a P_2 představují opakující se jednotky polymeru obsahujícího olefinické nenasycení, který byl podroben hydroformylaci a redukční aminaci, P_3 představuje opakující se jednotku stejného polymeru

obsahující olefinické nenasycení a mající reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík, R, R' a R''jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené alifatickými, aromatickými, cykloalifatickými a substituovanými alifatickými, aromatickými a cykloaromatickými skupinami; součet opakujících se jednotek obsahujících P_1 a P_2 je asi od 2 do asi 90 procent součtu opakujících se jednotek obsahujících P_1, P_2 a opakujících se jednotek P_3 a počet opakujících se skupin obsahujících P_2 je asi od 5 do asi 95 procent součtu počtů opakujících se jednotek obsahujících P_1 a P_2, za předpokladu, že počet opakujících se jednotek obsahujících P_1 a P_2 je pro každou z nich nejméně jedním procentem ze součtu počtů opakujících se jednotek obsahujících P_1, P_2 a opakujících se jednotek P_3.

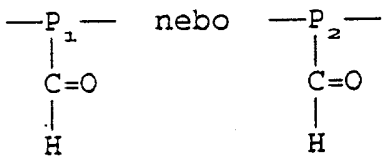
Substituent substituovaných alifatických, aromatických, a cykloalifatických skupin je vybrán ze skupiny tvořené



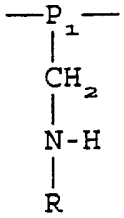
a směsmi výše uvedených, kde R_1, R_2, R_3, R_5 a R_6 jsou nezávisle vybrány ze skupiny sestávající z vodíku, alifatických skupin, aromatických skupin, a cykloalifatických skupin, za předpokladu, že nejméně jeden z R_1 a R_2 a nejméně jeden z R_5 a R_6 je jiný než vodík, R_4 je vybrán ze skupiny sestávající z alifatických, aromatických a cykloalifatických skupin, m je celé číslo od 0 do 4 a n je celé číslo od 1 do 7.

Polyaminy připravené podle tohoto vynálezu v podstatě

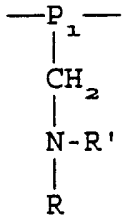
neobsahují opakující se jednotky následujících vzorců:



tj. v podstatě všechny aldehydické skupiny v polyaldehydu, nebo v poly(terciárním aminu) obsahujícím boční aldehydické skupiny jsou během redukční aminace převedeny na aminové skupiny. Navíc když polyaminy připravené podle tohoto vynálezu obsahují boční aminické skupiny mající vzorec

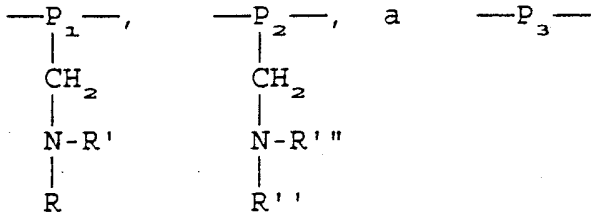


neobsahuje polyamin v podstatě opakující se jednotky mající vzorec:



kde R' je vybrán ze skupiny složené z alifatických, aromatických cykloalifatických, substituovaných alifatických, aromatických a cykloalifatických skupin a jejich kombinací, tj. polyamin v podstatě neobsahuje žádné terciární aminové skupiny odvozené od bočních sekundárních aminových skupin.

Páté provedení vynálezu se týká polyaminů obsahujících opakující se jednotky jako:



kde opakující se jednotky obsahující P_1 a P_2 reprezentují opakující se jednotky polymeru obsahujícího olefinické nenasycení, který byl podroben hydroformylaci a redukční aminaci, P_3 reprezentuje opakující se jednotku stejného polymeru obsahujícího olefinické nenasycení a majícího reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík, R, R', R'' a R''' jsou nezávisle vybrané ze skupiny složené z alifatických aromatických cykloalifatických, substituovaných alifatických, aromatických a cykloalifatických skupin, za předpokladu, že -NRR' se liší od -NR''R''', součet opakujících se jednotek obsahujících P_1 a P_2 je od 2 asi do 90 procent součtu opakujících se jednotek obsahujících P_1, P_2 a opakujících se jednotek P_3 a počet opakujících se jednotek obsahujících P_1 je asi od 5 do asi 95 procent součtu počtů opakujících se jednotek obsahujících P_1 a P_2, za předpokladu, že počet opakujících se jednotek P_1 a P_2 je pro každou nejméně 1 procento součtu počtů P_1, P_2 obsahujících a P_3 opakujících se jednotek.

Substituent substituovaných alifatických, aromatických a cykloalifatických skupin je definován výše.

Hydroformylace

Podle vynálezu jsou polyaminy připravovány z aldehydicky funkcionalizovaných polymerů získaných hydroformylací olefinicky nenasyceného polymeru nebo poly(terciárního aminu) obsahujícího reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík připraveného podle vynálezu.

Polymery obsahující olefinické nenasycené vazby vhodné pro průběh postupu popsaného podle vynálezu mohou být homopolymery vzniklé z monomerů od C_4 do C_{10} majících násobné dvojné vazby uhlík-uhlík jako například butadien, isopren, cyklopentadien, dimery cyklopentadienu, 1,3-pentadien, 1,4-pentadien, 1,3-hexadien, 1,4-hexadien, 1,5-hexadien, 2,4-hexadien, 1,3,5-hexatrien a podobné. Polymer obsahující olefinické nenasycení použitý v tomto vynálezu může být kterýkoliv z jejich prostorových izomerů. Například v případě polybutadienu to mohou být jeho konfigurace cis-1,4-, trans-1,4-, nebo trans-1,2-, nebo jejich směs. Dále polymery vhodné pro způsob uváděný vynálezem mohou být kopolymery vzniklé ze dvou nebo více monomerních sloučenin z nichž každá je schopna vytvořit polymerní článek obsahující dvojné vazby uhlík-uhlík jako kopolymery mající polybutadienové články, jako například kopolymery poly(butadien-isopropen), poly(butadien-1,4-pentadien) a podobné.

Polymery obsahující olefinické nenasycení vhodné v postupu uvedeném ve vynálezu mohou být rovněž kopolymery vzniklé z nejméně jednoho monomeru, jak je popsáno výše, schopné vytvořit olefin obsahující polymerní články a z nejméně jed-

noho kopolymerace schopného vinylového monomeru, který netvoří olefin obsahující polymerní články, jako jsou akrylamidy, akrylonitril, styren, akryláty, alkylvinilethery, alkylvinilketony a podobné a jejich směsi a C_1 - C_{20} uhlovodíkové deriváty těchto monomerů, jako jsou α-methylstyren, methylakrylát a podobné. Takovéto materiály vznikají běžnými způsoby, radikálovými, kationtovými nebo aniontovými polymeračními technikami, jak je dobře známo. Mnoho druhů těchto polymerů může být získáno přímo komerčně, jako poly(butadien-akrylonitril), poly(butadien-styren), akrylonitril-butadien-styrenové (ABS) pryskyřice, ethylen-propylen-dienové (EPDM) polymery a podobné. Polymery obsahující olefinické nenasycení mohou být vytvářeny s neolefinickými monomerními skupinami v jakémkoliv požadovaném stupni tak dlouho, až vzniklý polymer obsahuje dostatečná množství dvojných vazeb uhlík-uhlík, aby působily jako aktivní místa požadovaného polyaldehydického produktu.

Polymery obsahující olefinické nenasycení potřebné v postupu podle vynálezu mohou také vzniknout z olefinických monomerů jako ethylen, propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 2-methyl-1-propen, 3-methyl-1-penten, 4-methyl-1-penten, 3,3-dimethyl-1-buten, 2,4,4-trimethyl-1-penten, 3-methyl-1-hexen, 3-methyl-1-buten a podobné, které tvoří větvením, isomerací a podobně polymerní materiály mající uvnitř zbytkové dvojné vazby uhlík-uhlík.

Vhodné polymery obsahující olefinické nenasycení, zahr-

nují i homopolymery, jako polyethylen, polypropylen, polybuten, polybutadien a polyokten; kopolymery olefinů jako jsou poly(ethylenpropylen), poly(ethylenokten), poly(ethylenisobutylen), poly(ethylen-1-buten), poly(ethylenhexen) a poly(propylenokten); kopolymery olefinů a alespoň jedné kopolymerace schopné monoolefinické monomery, tj. kopolymery dvou nebo více olefinů a dienového monomeru, jako jsou poly(ethylenpropylendien monomer) (EPDM), poly(ethylenvinilacetát), poly(ethylenvinilalkohol), poly(ethylenethylakrylát), poly(propylenmethylakrylát), kopolymer dienů a akrylonitrilu jako je kopolymer butadienu a akrylonitrilu a podobné.

Vhodné dienové monomery včetně dienů s přímým řetězcem (necyklických), jako jsou 1,4-hexadien, 2-methyl-2, 4-pentadien, 1,4,9,-dekatrien a 11-ethyl-1,11-tridekadien; monocyklické dieny jako 1,5-cyklooktadien, dieny jako 5-ethylidennorbornen (EBN), 5-methylen-2-norbornen, 5-isopropyldien-2-norbornen, a 2-methyl-bicyklo-(2.2.1)-2, 5-heptadien; bicyklické sloučeniny se spojenými cykly jako bicyklo(4.3.0)-3,7-nonadieny, 5-methyl-bicyklo-(4.3.0)-3, 7-nonadien a 5-6-dimethyl-bicyklo-(4.3.0)-3,7-nonadien a bicyklo(3.2.0)-2,6-heptadien; alkenylem substituované monocyklické sloučeniny jako 4-vinyl-cyklohexen, 1, 2-divinylcyklobutan a 1,2,4-trivinylcyklohexan; a tricyklické sloučeniny jako dicyklopentadien (DCPD). Druhy EPDM kaučuků vhodné pro použití při realizaci vynálezu jsou komerčně dostupné; *Rubber World Blue Book* vydání 1975, *Materials and*

Compounding Ingredients for Rubber, strany 406-410. Preferované EPDM kaučuky jsou označeny *Uniroyal Chemical Company, Inc., Middlebury, CT* obchodním jménem Trilene^{R}, jako Trilene^{R}66 a 67 (ENB dienmonomer), Trilene^{R}55 a 65 (DCPD dienmonomer) a podobné. Ostatními preferovanými EPDM kaučuky jsou ty, kde dienmonomer je 5-isopropyliden-2-norbornen. Speciálně nevyžadovaný poměr ethylenu a propylenu v takových EPDM kaučucích je preferován v intervalu od asi 40/60 do asi 50/50.

Výhodné polymery obsahující olefinické nenasycení požadované podle vynálezu jsou polybutadieny a poly(ethylenpropylendienmonomer).

Aby mohl být podroben hydroformylační reakci polymer obsahující olefinické nenasycení nebo poly(terciární amin) obsahující reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík, musí obsahovat hladinu nenasycení, tj. dvojnou vazbu uhlík-uhlík, která je na místě, kde syngas (oxid uhelnatý a vodík) vytvoří aldehydickou skupinu (-CHO). Toto nenasycení může být přítomno v hlavním řetězci polymeru a/nebo v jeho bočních skupinách, tj. jako v EPDM polymerech. S výhodou bude hladina nenasycení v polymeru obsahujícím olefinické nenasycení v rozsahu 1 dvojná vazba uhlík-uhlík na polymerní řetěz (nebo molekulu) asi do 1 dvojné vazby uhlík-uhlík na 4 atomy uhlíku. Způsoby určení hladiny nenasycení polymerů jsou dobře známy. Například hladina nenasycení může být určena podle ASTM D-1638-59T. Hladina nenasycení může být také určena infračervenou spektroskopií nebo jadernou magnetickou resonancí

(^{1}H NMR). Tato metoda může být provedena dobře známými postupy popsanými v práci: Willard et al, *Instrumental Methods of Analysis*, kapitoly 5 a 6, *Van Nostrand Co., Inc., Publishers* (1965). Alternativně mohou být také použity dobře známé titrační metody. Metoda, které je dávána přednost při určování hladin nenasycení, je jaderná magnetická resonance (^{1}H NMR).

Vhodné polymery obsahující olefinické nenasycení jsou takové, které mají průměrnou molekulovou váhu (M_w) od asi 300 do asi 250 000, lépe od asi 600 do asi 150 000 a nejlépe od asi 1000 do asi 15 000.

Polymer obsahující olefinické nenasycení, nebo poly(terciární amin) obsahující reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík je smíchán s oxidem uhelnatým a vodíkem roztavený nebo rozpuštěný v inertním rozpouštědle. Tam, kde není používáno rozpouštědlo, je polymer zahříván přibližně nad teplotu skelného přechodu (T_g), která odpovídá určitému polymeru, potom je přidán oxid uhelnatý a vodík a vše je mícháno. Je-li použito inertní rozpouštědlo, je polymer rozpuštěn v rozpouštědle a poté je přidán oxid uhelnatý a vodík a vše je mícháno. Vhodná inertní rozpouštědla pro rozpouštění polymerů zahrnují toluen a směsi toluenu a dimethylformamidu.

Vodík a oxid uhelnatý jsou uvedeny do kontaktu s polymerem v molárním poměru vodíku ku oxidu uhelnatému od asi 1:3 do asi 3:1, lépe od asi 1:2 do asi 2:1 a nejlépe v poměru asi 1:1. V průběhu reakce je přítomnost vodíku a oxidu uhel-

natého přednostně udržována v podstatě na počátečním molárním poměru.

Po přidání vodíku a oxidu uhelnatého je do směsi přidán vhodný katalyzátor. Alternativně, katalyzátor může být uveden do kontaktu s polymerem dříve, než se přidá vodík a oxid uhelnatý. Vhodné katalyzátory pro hydroformylaci polymeru obsahujícího olefinické nenasycení zahrnují, ale nejsou omezeny na katalyzátory kovů VIII. skupiny. Preferovaný kov skupiny VIII je rhodium(I). Příklady vhodného katalyzátoru s rhodiem(I) zahrnují dikarbonylacetylacetonát rhodný ($Rh(CO)_2AcAc$), dimer cyklooktadientrifluoroacetylu rhodného ($[Rh(COD)(O_2CCF_3)]_2$, $RhH(CO)PPh_3)_3$ a podobné. Výhodnými hydroformylačními katalyzátory jsou $Rh(CO)_2AcAc$ a $RhH(CO)(PPh_3)_3$.

Hydroformylační reakce je prováděna v atmosféře oxid uhelnatý/vodík. Tlak směsi oxid uhelnatý/vodík je v průběhu hydroformylační reakce od asi 345 kPa (50 psig) do asi 6895 kPa (1000 psig), lépe od asi 1379 kPa (200 psig) do asi 6895 kPa (1000 psig). Teplota hydroformylační reakce je asi od 25 °C do asi 200 °C, lépe asi od 50 °C do asi 150 °C a nejlépe asi od 80 °C do asi 120 °C. Hustota funkčních skupin polyaldehydu nebo poly(terciárního aminu) obsahujících boční aldehydické skupiny, které jsou vyrobeny hydroformylační reakcí, se bude lišit v závislosti na množstvích oxidu uhelnatého a vodíku a bude ve vztahu ke stupni nenasycení výchozího polymeru obsahujícího olefinické nenasycení nebo poly(terciárního aminu) obsahujícího reaktivní dvojné vazby

uhlík-uhlík. Hustota funkčních skupin polyaldehydů je regulována měřením spotřeby plynu oxid uhelnatý/vodík v průběhu hydroformylace. Tímto způsobem může být měřeno a regulováno množství aldehydických skupin umístěných na polymeru obsahujícím olefinické nenasycení, nebo na poly(terciárním aminu) obsahujícím reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík. Když je dosaženo požadované hustoty funkčních skupin, může být reakce zastavena.

Hydroformylační katalyzátory, jmenovitě katalyzátory s rhodiem (I), jsou v hydroformylačních reakcích použity v množstvích menších než asi 200 dílů katalyzátoru založeného na kovovém rhodiu na 10^6 dílů polymeru obsahujícího olefinické nenasycení. Hydroformylační reakce může být potom provedena ekonomicky, tj. při nízké ceně katalyzátoru a při relativně mírných podmínkách.

Postup uvedený podle vynálezu dává možnost regulovat hustotu funkčních skupin polyaldehydu od 2 molárních do asi 90 molárních procent, přičemž hustota funkčních skupin je molárním procentem dvojných vazeb uhlík-uhlík v polymeru obsahujícím olefinické nenasycení které jsou hydroformylovány na aldehydické skupiny. Způsob podle vynálezu také umožňuje, aby hustota funkčních skupin polyaldehydu byla regulována jakkoliv v rámci výše uvedeného rozmezí, tj. aby byla hustota funkčních skupin přednostně v intervalu od asi 10 molárních do asi 85 molárních procent. Podobně, když je poly(terciární amin) obsahující reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík podroben hydroformylaci, způsob podle vynálezu

dává možnost regulovat hustotu funkčních aldehydických skupin vzniklých hydroformylací dostupných reaktivních dvojných vazeb uhlík-uhlík v poly(terciárním aminu), takže celková hustota funkčních skupin poly(terciárního aminu) je od 2 molárních procent do asi 90 molárních procent. Celková hustota funkčních skupin je molárním procentem dvojných vazeb uhlík-uhlík v polymeru obsahujícím olefinické nenasycení, které jsou podrobeny hydroformylaci na aldehydické skupiny, buď před, nebo po redukční aminaci na terciární aminické skupiny.

V jednom provedení vynálezu se uvádí, že polyaldehyd může být separován před redukční aminací. Když je polyaldehyd separován, může být separace jakoukoliv konvenční separační metodou. Například, když je provedena hydroformylační reakce za přítomnosti rozpouštědla, například toluenu, množství rozpouštědla v reakční směsi může být redukováno a polyaldehyd vysrážen pomalým přidáním methylalkoholu při míchání směsi. Polymer může být potom separován, znovu rozpuštěn v původním rozpouštědle, a znovu vysrážen methylalkoholem. Tak může být separován přečištěný polyaldehyd.

Redukční aminace

Redukční aminace je prováděna reakcí výše popsaného polyaldehydu s prvním sekundárním aminem a vodíkem ve vhodném rozpouštědle za přítomnosti ruthenium obsahujícího iminového katalyzátoru, nebo reakcí výše popsaného polyaldehydu s prvním sekundárním aminem za přítomnosti borohydridu alkalické-

ho kovu. Poly(terciární aminy) připravené postupem uvedeným podle vynálezu mají v podstatě ekvivalentní poměr terciárních aminových skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík jako poměr aldehydických skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík v polyaldehydu.

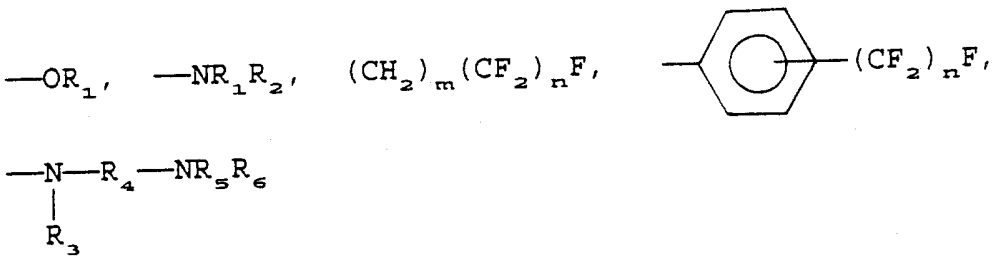
Redukční aminace poly(terciárního aminu) obsahujícího regulovaná množství aldehydických skupin a reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík je prováděna reakcí poly(terciárního aminu) s primárním aminem, nebo druhým sekundárním aminem a vodíkem ve vhodném rozpouštědle za přítomnosti ruthenium obsahujícího iminového hydrogenačního katalyzátoru, nebo reakcí výše popsaného poly(terciárního aminu) s primárním aminem nebo druhým sekundárním aminem za přítomnosti borohydridu alkalického kovu, za předpokladu, že když redukční aminace je provedena s primárním aminem za přítomnosti borohydridu alkalického kovu, je primární amin stericky bráněný alifatický nebo cykloalifatický primární amin, nebo aromatický primární amin. Polyaminy připravené podle procesu podle vynálezu mají v podstatě ekvivalentní poměr sekundárních aminických skupin, nebo terciárních aminických skupin odvozených od druhého sekundárního aminu k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík jako poměr aldehydických skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík v poly(terciárním aminu) obsahujícím regulovaná množství aldehydických skupin a reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík.

Hustota funkčních skupin polyaminu a/nebo poly(terciárního aminu) bude záviset na hustotě funkčních

aldehydických skupin v polyaldehydu a/nebo v poly(terciárním aminu). Tak může být hustota funkčních skupin snadno regulována v rozmezí od 2 molárních do asi 90 molárních procent, kde celková hustota bočních aminických funkčních skupin je založena na množství dvojných vazeb uhlík-uhlík v polymeru obsahujícím olefinické nenasycení použitého k přípravě výchozího polyaldehydu. Celková hustota bočních funkčních aminických skupin se pak může v polyaminu pohybovat kdekoliv v intervalu od 2 do asi 90 molárních procent, přednostně od asi 10 do asi 85 molárních procent v závislosti na jmenovitých hustotách funkčních skupin požadovaných pro finální použití polyaminu. Hustota bočních funkčních terciárních aminových skupin odvozená od prvního sekundárního aminu v polyaminu je od asi 5 do asi 95 procent celkové hustoty bočních funkčních aminových skupin, za předpokladu, že hustota bočních funkčních terciárních aminových skupin odvozená od prvního sekundárního aminu je nejméně 1 molární procento a hustota bočních funkčních sekundárních aminových skupin odvozená od druhého sekundárního aminu je nejméně 1 molární procento. Zbytek celkové hustoty funkčních aminických skupin je jako takový odvozen z hustoty funkčních skupin bočních sekundárních aminových skupin nebo bočních terciárních aminových skupin odvozených z druhého sekundárního aminu v polyaminu.

Aminy vhodnými pro použití ve způsobu podle vynálezu, využívajícím ruthenium obsahující iminový hydrogenační katalyzátor, jsou sekundární aminy reprezentované vzorcem

RR'NH, kde R a R'jsou vybrány nezávisle ze skupiny sestávající z alifatických, aromatických, cykloalifatických a substituovaných alifatických aromatických a cykloalifatických skupin, a primárních aminů reprezentovaných vzorcem RNH_2, kde R je definován výše. V provedeních vynálezu, kde jsou použity první sekundární amin a druhý sekundární amin, jsou R a R' vybrány tak, že první sekundární amin se liší od druhého sekundárního aminu. V případě substituovaných alifatických, aromatických a cykloalifatických skupin je substituent alifatické, aromatické a cykloalifatické skupiny vybrán ze skupiny sestávající z



a směsí výše uvedených, kde R_1, R_2, R_3, R_5 a R_6 jsou nezávisle vybrány ze skupiny sestávající z vodíku, alifatických skupin, aromatických skupin, a cykloalifatických skupin, za předpokladu, že nejméně jeden z R_1 a R_2 a nejméně jeden z R_5 a R_6 je jiný než vodík, R_4 je vybrán ze skupiny sestávající z alifatických , aromatických a cykloalifatických skupin, m je celé číslo od 0 do 4 a n je celé číslo od 1 do 7. Je-li v postupu podle vynálezu použit substituovaný primární nebo sekundární amin, je preferovaný substituent vybrán ze skupiny sestávající z $-OR_1$ a $-NR_1R_2$ a nejpreferovanějším je substituent $-NR_1R_2$, kde jeden z R_1 a R_2 je vodík a druhý z R_1 a R_2 je alifatická nebo cykloalifatická

skupina.

Zde používaný termín "aromatický" odpovídá nenasyceným cyklickým uhlovodíkům obsahujícím jeden nebo více kruhů tvořených nejlépe od 6 do 14 uhlíkovými atomy. Příklady aromatických kruhů zahrnují, ale nejsou jimi limitovány, fenyl, naftyl a podobné. Zde používaný termín "alifatický" odpovídá uhlovodíkům s rovnými nebo rozvětvenými řetězci majícími 1 až asi 22 uhlíkových atomů. Zde používaný termín "cykloalifatický" odpovídá alicyklickým sloučeninám, tj. uhlovodíkům charakterizovaným uspořádáním uhlíkových atomů do uzavřených kruhů, majících od 3 asi do 18 atomů uhlíku, nejlépe 3 až asi 8 uhlíkových atomů. Příklady cykloalifatických kruhů zahrnují, ale nejsou jimi limitovány, cyklopropyl, cyklopentyl, cyklohexyl, cyklooktyl a podobné.

Příklady vhodných primárních aminů zahrnují, ale nejsou jimi limitovány, methylamin, ethylamin, isopropylamin, n-butylamin, n-hexylamin, n-oktylamin, 2-aminoheptan, cyklohexylamin, cyklooktylamin, anilin, benzylamin, 2-aminoethanol, 4-amino-1-butanol, 2-amino-1-butanol, 6-amino-1-hexanol, 2-amino-1-metoxypropan, 4-aminofenol, 4-aminocyklohexanol, 4-aminobenztrifluorid, N-isopropyl-4-aminofenylamin, N-(2-butyl)-4-aminofenylamin, N-methylisoamyl-4-aminofenylamin, N-cyklohexyl-4-aminofenylamin, N-oktyl-4-aminofenylamin, 4-aminodifenylamin, N,N-dimethylethylendiamin a podobné.

Příklady vhodných sekundárních aminů zahrnují, ale nejsou jimi limitovány, dimethylamin, diethylamin, methyl-

ethylamin, n-methylethanolamin di(n-propyl)amin, di(ethylhexyl)amin, piperidin, morfolin, piperazin, di(n-heptylamin), N-methylanilin, 2-aminooktan, 4-aminodifenylamin, N-fenyl-N'-cyklohexyl-p-fenylendiamin, N,N'-bis-(1-methylpropyl)-phenylendiamin, dibenzylamin methylnaftylamin a podobné. Vhodné aminy pro použití v postupu podle vynálezu využívajícím borohydridu alkalického kovu jsou sekundární aminy definované výše, stericky bráněné alifatické nebo cykloalifatické primární aminy, aromatické primární aminy, a substituované stericky bráněné alifatické nebo cykloalifatické primární aminy, aromatické primární aminy. V případě stericky bráněných alifatických nebo cykloalifatických primárních aminů, aromatických primárních aminů, je substituent na alifatické, cykloalifatické nebo aromatické skupině definován výše.

Příklady stericky bráněných alifatických nebo cykloalifatických aminů zahrnují, ale nejsou jimi limitovány, isopropylamin, cyklohexylamin, cyklooktylamin, isobutylamin a cyklopentylamin.

V prvním provedení vynálezu může být jednoduše vyjádřeno množství prvního sekundárního aminu použitého v postupu podle vynálezu jako poměr počtu molů prvního sekundárního aminu k počtu molů -CHO v polyaldehydu, tj. množství prvního sekundárního aminu se bude měnit v závislosti na hustotě funkčních skupin polyaldehydu. Takový molární poměr se může měnit od asi 1:1 do asi 30:1, lépe od asi 1:1 do asi 20:1 a nejlépe od 2:1 do asi 10:1. Výsledné poly(terciární aminy)

obsahují boční funkční terciární aminové skupiny, kde v podstatě všechny aldehydické skupiny jsou aminovány. Množství primárního aminu nebo druhého sekundárního aminu použité v postupu podle vynálezu může být jednoduše vyjádřeno jako poměr počtu molů primárního aminu k počtu molů -CHO v poly(terciárním aminu), tj. množství primárního nebo sekundárního aminu se bude měnit v závislosti na hustotě funkčních aldehydických skupin v poly(terciárním aminu). Takový molární poměr se může měnit od asi 1:1 do asi 30:1, lépe od asi 1:1 do asi 20:1 a nejlépe od asi 2:1 do asi 10:1. Výsledné polyaminy obsahují boční funkční sekundární a terciární aminové skupiny, kde v podstatě všechny aldehydické skupiny jsou redukčně aminovány.

Ve druhém provedení vynálezu může být jednoduše vyjádřeno množství prvního sekundárního aminu použitého v postupu podle vynálezu jako poměr počtu molů prvního sekundárního aminu k počtu molů -CHO v polyaldehydu, tj. množství prvního sekundárního aminu se bude měnit v závislosti na hustotě funkčních skupin polyaldehydu a požadovaném procentu redukčně aminovaných bočních aldehydických skupin. Takovýto molární poměr bude typicky asi 1:1 a bude založen na množství aldehydických skupin, které budou redukčně aminovány prvním sekundárním aminem. Alternativně se molární poměr může měnit od 0,01:1 do 99: 1 v závislosti na celkovém množství aldehydických skupin v polyaldehydu. Množství primárního aminu nebo druhého sekundárního aminu použitého v postupu podle vynálezu může být jednoduše vyjádřeno jako poměr počtu molů

primárního aminu nebo druhého sekundárního aminu k počtu molů -CHO v poly(terciárním aminu), tj. množství primárního aminu nebo druhého sekundárního aminu se bude měnit v závislosti na hustotě funkčních aldehydických skupin v poly(terciárním aminu). Takový molární poměr se může měnit od asi 1:1 do asi 30:1, lépe od asi 1:1 do asi 20:1 a nejlépe od asi 2:1 do asi 10:1. Výsledné polyaminy obsahují boční funkční sekundární a terciární aminové skupiny, kde v podstatě všechny aldehydické skupiny jsou redukčně aminovány.

Ve třetím provedení vynálezu může být jednoduše vyjádřeno celkové množství aminu použitého v postupu podle vynálezu jako poměr celkového počtu aminu k počtu molů -CHO v polyaldehydu, tj. celkové množství aminu se bude měnit v závislosti na hustotě funkčních skupin v polyaldehydu. Takový molární poměr se může měnit od asi 1:1 do asi 30:1, lépe od asi 1:1 do asi 20:1 a nejlépe od asi 2:1 do asi 10:1. Množství sekundárního aminu a primárního aminu použitá v postupu podle vynálezu mohou být jednoduše vyjádřena jako molární poměr primárního aminu a sekundárního aminu. Takový molární poměr se bude lišit v závislosti na (1) požadovaném množství bočních sekundárních a terciárních aminických skupin na výsledném polyaminovém produktu a (2) relativních reaktivitách primárního a sekundárního aminu. Pracovník s běžnou zručností v oboru bude rychle schopen určit požadovaný molární poměr primárního aminu k sekundárnímu aminu z omezeného počtu rutinních experimentů založených na návodu uvedeném v popisu tohoto provedení. Výsledné polyaminy obsahují

boční terciární a sekundární funkční skupiny, přičemž v podstatě všechny aldehydické skupiny jsou redukčně aminovány.

Katalyzátor použitý při redukční aminační reakci bude ruthenium obsahující iminový hydrogenační katalyzátor, který během redukční aminace nehydrogenuje dvojné vazby uhlík-uhlík. Ruthenium obsahující iminový hydrogenační katalyzátor může mít mnoho rozdílných forem. Například ruthenium může být přidáno k reakční směsi ve formě oxidu, jako v případě například hydrátu oxidu rutheničitého, bezvodého oxidu rutheničitého, a oxidu rutheničelého. Alternativně může být přidáno jako sůl minerální kyseliny, jako v případě jako v případě hydrátu chloridu ruthenitého, bromidu ruthenitého, jodidu ruthenitého, trikarbonylruthenium(II) jodidu, bezvodého chloridu ruthenitého a dusičnanu ruthenia, nebo jako sůl vhodné organické karboxylové kyseliny, například octan ruthenitý, naftenát ruthenitý, valerát ruthenitý a rutheniové komplexy s karbonyl obsahujícími ligandami, jako acetylacetonát ruthenitý. Ruthenium může být také přidáno do reakční zóny jako karbonyl, nebo karbonyl- hydrid derivát. Zde vhodné příklady zahrnují trirutheniumdodekakarbonyl a jiné karbonyl-hydridy ruthenia jako je $H_2Ru_4(CO)_{13}$ a $H_4Ru_4(CO)_{12}$ a substituované karbonylové látky, jako dimer trikabonylruthenium(II) chloridu $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$.

Preferované ruthenium obsahující iminové hydrogenační katalyzátory zahrnují oxidy ruthenia, soli ruthenia s organickými karboxylovými kyselinami a ruthenium karbonylové, nebo ruthenium karbonyl hydridové deriváty. Mezi nimi jsou

obzvláště preferovány hydrát oxidu rutheničitého, oxid ruthenič elý, bezvodý oxid rutheničitý, octan ruthenitý, acetylacetonát ruthenitý, a trirutheniumdodekakarbonyl. Nejvíce preferovaným ruthenium obsahujícím iminovým hydrogenačním katalyzátorem je trirutheniumdodekakarbonyl ($Ru_3(CO)_{12}$).

Je-li použit ruthenium obsahující iminový hydrogenační katalyzátor, je redukční aminace prováděna ve vodíkové atmosféře. Redukční aminace může být případně v atmosféře vodíku a oxidu uhelnatého, kde poměr oxidu uhelnatého k vodíku je menší než asi 0,15:1, lépe menší než asi 0,1:1, a nejlépe menší než asi 0,05:1. Tlak vodíku nebo směsi oxid uhelnatý/vodík je během redukční aminace asi od 1034 kPa (150 psig) do asi 6895 kPa (1000 psig), lépe, asi od 1379 kPa (200 psig) do asi 6895 kPa (1000 psig). Teplota redukční aminace je od asi 110 °C do asi 200 °C, lépe od asi 120 °C do asi 150 °C.

Borohydridy alkalických kovů používané při redukční aminaci jsou přednostně borohydridy sodné a litné, nejlépe borohydridy sodné. Příklady vhodných borohydridů alkalických kovů zahrnují, ale nejsou jimi limitovány, $NaBH(O_2CCH_3)_3$, $NaBH_3CN$, $NaBH_4$, $LiBH_4$ a jejich směsi. Současně preferovanými borohydridy alkalických kovů jsou $NaBH(O_2CCH_3)_3$ a $NaBH_3CN$, pro jejich efektivnost a dobré výsledky s nimi dosažené.

Redukční aminace je typicky prováděna za přítomnosti vhodného rozpouštědlového systému. Příklady vhodných rozpouštědlových systémů zahrnují, ale nejsou jimi limitovány, toluen, xylen, směsi dimethylformamidu (DMF) s alkánem nebo

cykloalkánem, jako DMF/cyklohexan, étery, jako tetrahydrofuran, chlorované uhlovodíky, jako dichlorethan a podobné. Současně preferovaným rozpouštědlovým systémem, je-li použit ruthenium obsahující iminový hydrogenační katalyzátor je směs DMF a cyklohexanu. Současně preferovaným rozpouštědlovým systémem, je-li použit borohydrid alkalického kovu je tetrahydrofuran.

Polyaminy připravené postupem podle vynálezu mohou být separovány kteroukoliv konvenční separační metodou. Příklady takovéto separační metody mohou být nalezeny v příkladech dále.

PŘÍKLADY

Příklad 1

Tento příklad demonstruje přípravu polyaldehydu na bázi polybutadienu.

Vzorek 1000,19 g polybutadienu (Revertex N4500; 45% vinylu M_n=4500) bylo rozpuštěno v 1300 ml toluenu. Pod atmosférou N_2 byl tento roztok polymeru přelit do 1 galonového autoklávu (3,785 l). Dále bylo pod dusíkem do autoklávu přidáno 6.9 g trifenylfosfidu a 0,42 g hydridokarbonyl tris-(trifenylfosfidu) rhodného. Autokláv byl utěsněn a odplyněn, natlakováním autoklávu N_2 na 1379 kPa (200 psi) a následným vypuštěním N_2. Autokláv byl potom vyhřát na 80 °C při tlaku N_2 2758 kPa (400 psi). Po odstranění dusíku byl autokláv naplněn směsí CO/H_2 1:1 na 1103 kPa (160 psi)

při 80 °C. Reakce byla míchána 1000 otáčkami za minutu dokud 17148 kPa (2487 psig) směsi CO/H_2 1:1 z kalibrovaného rezervoáru reagovalo. Po odvětrání autoklávu byl z něho vyňat polymerní produkt. Autokláv byl omyt 100 ml toluenu a oplachy byly přidány k polymernímu produktu. Roztok produktu byl zkoncentrován rotačním odpařováním. Tento roztok polymeru byl potom pomalu přikapáván do roztoku obsahujícího methanol a vodu v poměru 4:1. Roztoku bylo umožněno, aby se separoval do dvou fází a horní fáze byla odlita. Spodní, polymerní fáze byla rozpuštěna v toluenu a výše uvedená srážecí procedura byla opakována. Touto procedurou byl izolován polymerní produkt. Infračervené spektrum tenkého filmu polymerního produktu na KBr destičce indikovalo aldehydickou absorpci při 1730 cm^{-1}. ^1H NMR indikovala, že 32,67% dvojných vazeb v P(bd) polymeru bylo hydroformylováno. Aldehydické protony byly integrovány relativně k olefinickým píkům polymerního skeletu, aby se vypočetlo množství butadienových jednotek které byly hydroformylovány. Vybrané ^1H NMR rezonance: δ 9,75 hlavní (>90%); 9,55 a 9,65 minoritní, aldehyd; 4,8-5,1, m, CH_2=C, 5,15-5,65, m.

Příklad 2

Tento příklad demonstruje přípravu poly(terciárního aminu) s použitím polyaldehydu připraveném v příkladě 1.

Toluenový roztok polyaldehydu (1) připravený v příkladě 1 byl vakuově zkoncentrován. Do 1 galonového autoklávu (3,785 l) bylo potom založeno 306 g (1) v 909 ml DMF,

573 ml cyklohexanu, 318 g dimethylaminu a 3,1 g karbonylu ruthenia. Autokláv byl utěsněn a profouknut směsí CO/H_2 za tlaku 690 kPa (100 psig). Autokláv byl naplněn 690 kPa (100 psig) CO/H_2 a 6206 kPa (900 psig) H_2, zahříván na teplotu 120 °C a míchán rychlostí 1000 otáček za minutu. Spotřeba plynu začala, když reakční teplota dosáhla asi 100 °C. Reakce mohla probíhat dokud nepřestala spotřeba plynu (přibližně 4 hodiny). Po ochlazení na teplotu místnosti byl obsah autoklávu umístěn do tří 2 l děliček a bylo umožněno oddělení fází. Na každé děličce byl označen celkový objem. Nižší, červeno-hnědá hladina DMF byla oddělena a přemístěna. Do každé děličky bylo přidáno 300 ml DMF a dále byl přidán cyklohexan, aby se v nich zvýšila hladina kapaliny na původní hodnotu. Děličkami se třepalo, aby se extrahovala cyklohexanová vrstva DMF a proces dělení se opakoval. DMF extrakce byla prováděna celkově třikrát. Cyklohexanová vrstva byla byla filtrována přes skleněnou fritu střední porozity v Büchnerově nálevce a odpařována na rotačním odpařováku s toluenem při 50 °C, aby se odstranil zbytkový DMF. Polymer byl sušen ve vakuové lince po 2 hodiny. ^1H NMR v d_4-kyselině octové indikovala totální konverzi skupin aldehydických na terciární aminické skupiny. Aminovaný polymer potom skladován v toluenu ve tmě. Vybrané protonové NMR rezonance (CD_3CO_2D): Olefinické píky: δ 5, 45-5,1, m, a 4,9-4,65, m, $C\underline{H}_2=C$ δ 2,65, s, $(C\underline{H}_3)_2NH$; δ 2,9, s, polymer-$C\underline{H}_2NH(C\underline{H}_3)_2$. Nebyly pozorovány žádné aldehydické píky.

Příklad 3

Tento příklad demonstruje alternativní přípravu poly(terciárního aminu) za použití polyaldehydu metodou uvedenou v příkladu 1.

Roztok polyaldehydu připravený metodou uvedenou v příkladu 1 mající 33% dvojných vazeb v hydroformylovaném polybutadienu (63,14 g) ve 100 ml toluenu sušeného 4 Å molekulárním sítem a 20 ml methanolu bylo umístěno ve 2 l Erlenmayerově baňce opatřené teploměrem, přidávací nálevkou a magnetickou míchací tyčinkou. Roztok byl později zředěn 500 ml THF (tetrahydrofuran) a 40 ml methanolu. Po ochlazení na 5 °C pod dusíkem byl za míchání přidán dimethylamin (50 g). Po 15 minutách bylo pomalu přidáno 85,5 ml roztoku 4,5 M HCl v dioxanu za pomoci přidávací nálevky. Konečně bylo přidáno 17 g kyanoborohydridu sodného pomocí nálevky a spláchnutím 20 ml THF. Roztok byl míchán 40 hodin a bylo umožněno pomalé ohřátí na pokojovou teplotu. Roztok polymeru byl míchán s 60 ml vody po 1 hodinu a potom filtrován. Filtrát byl zkoncentrován na 200 ml objem a po dvouhodinovém usazování byla vrchní polymerická fáze pomalu přikapávána do směsi 400 ml methanolu a 100 ml vody. Spodní polymerická fáze byla dekantována a izolována. Srážecí procedura byla opakována. Bylo izolováno 64,6 g poly(terciárního aminu). Analytický rozbor: %C 80,62, %H 11,66, %N 6,62 ^{1}H NMR v d_4-kyselině octové indikovala totální konverzi skupin aldehydických na terciární aminické skupiny. Vybrané protonové

NMR resonance (CD_3CO_2D): Olefinické píky: δ 5,45-5,1, m, a 4,9-4,65, m, $C\underline{H}_2$=C δ 2,65, s, $(C\underline{H}_3)_2NH$; δ 2,9, s, polymer-$C\underline{H}_2NH(C\underline{H}_3)_2$. Nebyly pozorovány žádné aldehydické píky.

Příklad 4

Tento příklad demonstruje přípravu poly(terciárního aminu) na bázi polybutadienu s regulovaným množstvím aldehydických skupin.

Poly(terciární amin) na bázi polybutadienu připravený v příkladu 2 (30 g) obsahující 32,67% dvojných vazeb uhlík-uhlík funkcionalizovaný dimethylaminoskupinami byl rozpuštěn ve 180 ml toluenu ve 300 ml Parrově reaktoru. Do reaktoru bylo přidáno 0,009 g $HRh(CO)(PPh_3)_3$ a 0,09 g PPh_3. Reaktor byl potom utěsněn a profouknut třikrát dusíkem při tlaku 172 kPa (25 psig). Reaktor byl zahřát na 100 °C za tlaku 21 kPa (3 psig) dusíku. Když byla teplota reaktoru stabilizována na 100 °C, byl naplněn 4137 kPa (600 psig) směsi H_2/CO 1:1. Spotřeba plynu byla monitorována za použití kalibrovaného rezervoáru a když požadované množství plynu bylo do reaktoru odebráno, byl ochlazen a odvětrán, aby se reakce ukončila. Reakční směs pak byla z reaktoru vyňata. Malý vzorek byl ve vakuu usušen a analyzován pomocí ^1H NMR. NMR ukázala, že 43,07% dvojných vazeb výchozího poly(terciárního aminu), nebo 29,00% původních dvojných vazeb bylo nyní funkcionalizováno aldehydickými skupinami.

Příklad 5

Tento příklad demonstruje přípravu polyaminu na bázi polybutadienu používající poly(terciární amin) s regulovaným množstvím aldehydických skupin připravený v příkladu 4.

Poly(terciární amin) obsahující regulovaná množství aldehydických skupin připravený v příkladu 3 byl kondenzován na rotačním odpařováku, aby se odstranil téměř všechen přítomný toluen. Polymer byl potom rozpuštěn ve směsi 60 ml dimethylformamidu (DMF) a 60 ml cyklohexanu. Bylo přidáno 0,100 g $Ru_3(CO)_{12}$ a isopropylamin (3 ekviv./CHO; 0,318 molu; 18,80 g). Reaktor byl uzavřen a 6 krát profouknut H_2/CO (1:1). Reaktor byl naplněn na 462 kPa (67 psig) směsí H_2/CO (1:1) a dále naplněn na celkový tlak 2841 kPa (412 psig) vodíkem. Reaktor byl zahřát na 120 °C. Když se reaktor stabilizoval na teplotě, byl doplněn na 4137 kPa (600 psig) vodíkem a ponechán, aby reakce probíhala přes noc. Reaktor byl ochlazen a odvětrán. Reakční směs byla filtrována přes skelnou vatu a přelita do 250 ml děličky a bylo umožněno oddělení fází. Cyklohexanová vrstva byla třikrát proprána 60 ml DMF, izolována a byla z ní odstraněna všechna rozpouštědla. Polymer byl poté znovu rozpuštěn v toluenu. Vzorky pro analýzu byly sušeny pod vakuem. ^1H NMR v d_4-kyselině octové indikovala píky charakteristické pro dimethylamino- a isopropylamino- skupiny připojené na polymer. V NMR nebyl viditelný žádný nezreagovaný aldehyd.

Elementární analýza:

Spočteno: C 78,02%, H 12,84%, N 9,14%

Nalezeno: C 77,79%, H 12,98%, N 9,04%.

Toto indikuje, že jsme selektivně funkcionalizovali polymer se sekundárními a terciárními aminovými skupinami jak bylo požadováno. Konečný produkt byl stabilní, rozpustný polymer.

Příklad 6

Tento příklad je srovnávací příklad ukazující, že stabilní rozpustný polyamin obsahující regulovaná množství sekundárních a terciárních aminových skupin nevzniká, když jsou sekundární aminové skupiny adovány dříve než terciární aminové skupiny.

Polyaldehyd:

Polybutadien (25,0 g; Aldrich 20, 0,50-6; 4500 M_n; 45% vinyl; 55% cis a trans) byl navážen do Parrova reaktoru. Do reaktoru bylo přidáno 0,30 g trifenylfosfidu (PPh_3) a 0,03 g $HRh(CO)(PPh_3)_3$. Reagencie byly rozpuštěny ve 150 ml toluenu a reaktor byl uzavřen. Reaktor byl potom profouknut za míchání třikrát dusíkem 193 kPa (25 psig) a potom při 14 kPa (2 psig) dusíku zahřát na 100 °C. Když se teplota v reaktoru stabilizovala byl naplněn na tlak 1379 kPa (200 psig) směsí H_2/CO (syngas). Spotřeba plynu byla monitorována pozorováním poklesu tlaku v kalibrovaném rezervoáru. Když bylo příslušné množství plynu spotřebováno, byla reakce zastavena rychlým ochlazením reakce a odvětráním směsi H_2/CO. Reakční směs byla profouknuta dusíkem 3 x 172 kPa (3 x 25 psig) a vyňata z reaktoru. Roztok byl zkoncentrován rotačním vypařováním. Polymer byl čištěn srážením z toluenu

roztokem methanolu a vody (4:1). Rozpouštědla byla dekantována a polymer byl znovu rozpuštěn v toluenu a srážen znovu roztokem methanolu a vody (4:1). Polymer byl znovu rozpuštěn v toluenu a vzorek pro ^{1}H NMR analýzu byl sušen. ^{1}H NMR analýza ukázala 33,85% funkcionalizaci aldehydickými skupinami.

Polysekundární amin:

Byl navážen alikvotní podíl roztoku polyaldehydu (12.69 g roztoku; 5,0 g polymeru) a toluen byl odstraněn rotačním odpařováním. Polymer byl rozpuštěn v dimethylformamidu (DMF) a převeden do 300 ml Parrova reaktoru s celkově 75 ml DMF. Do reaktoru byl přidán ruthenium karbonyl ($Ru_3(CO)_{12}$; 0,01 g) a isopropylamin (3,0 ekvivalentů; 6,74 g). Do reaktoru bylo přidáno 75 ml cyklohexanu a reaktor byl uzavřen. Reaktor byl dvakrát profouknut 414 kPa (60 psig) směsi H_2/CO 1:1 (syngas). Reaktor byl naplněn na 413 kPa (60 psig) směsí syngas (H_2/CO 1:1) a potom do celkového tlaku 2758 kPa (400 psig) vodíkem. Vstupní ventily byly zavřeny a reaktor byl zahříván na teplotu do 120 °C. Bylo umožněno, aby reakce probíhala po 7 hodin a v tomto momentě bylo spotřebovávání plynu zastaveno. Reaktor byl ochlazen a odvětrán a potom profouknut třikrát 172 kPa (25 psig) dusíku. Reakční směs byla vyňata z reaktoru a byla umožněna její fázová separace v 500 ml děličce. Když bylo fázové dělení skončeno, spodní DMF fáze byla odstraněna. Cyklohexanová vrstva byla extrahována podruhé přídavkem 75 ml DMF a 30 ml cyklohexanu k roztoku polymeru, zamíchána a potom byla umožněna fázová separace. DMF vrstva byla odstraněna

a cyklohexanová vrstva byla sušena na rotačním odpařováku. Polymer byl znovu rozpuštěn v toluenu. ^{1}H NMR vzorku polymeru ukázala konverzi aldehydických skupin v isopropylaminové skupiny na polymeru.

Polysekundární aminoaldehyd:

Isopropylamino- substituovaný polybutadien v toluenovém roztoku byl dán do 100 ml Parrova reaktoru. Do reaktoru bylo přidáno 1,5 g trifenylfosfidu a 0,03 g $HRh(CO)PPh_3)_3$ a spláchnuto malým množstvím toluenu(≈ 5 ml). Reaktor byl uzavřen a profouknut třikrát 172 kPa (25 psig) dusíku. Potom byl reaktor zahřát na 100 °C při 14 kPa (2 psig) dusíku. Když se reaktor stal rovnovážným z hlediska teploty, byl naplněn na 1379 kPa (200 psig) směsí syngas (H_2/CO 1:1). Reakci bylo umožněno probíhat tak dlouho, až bylo spotřebováno 379 kPa (55 psig) z kalibrovaného rezervoáru. Reaktor byl ochlazen a odvětrán a profouknut třikrát 172 kPa (25 psig) dusíku. Reakční směs byla vyňata z reaktoru, umístěna do láhve vypláchnuté dusíkem a uchovávána v mrazničce. Vzorek roztoku byl vysušen ve vakuové lince pro ^{1}H NMR analýzu. Protože na polymeru jsou aktivní formylové skupiny a sekundární aminové skupiny, byl vzorek sušen jen velmi krátce (30 s), aby se odstranila hlavní část toluenu. Vzorek, který byl sušen delší čas, zgelovatěl a nerozpouštěl by se v organických rozpouštědlech. Polymer byl potom rozpuštěn v $CDCl_3$. ^{1}H NMR polymeru ukázala, že 17,42% původních dvojných vazeb v polymeru bylo hydroformylováno.

Redukční aminace polysekundárního aminoaldehydu:

Polysekundární aminoaldehyd v toluenu byl umístěn do 300 ml Parrova reaktoru. Do reaktoru bylo přidáno 0,100 g karbonylu ruthenia ($Ru_3(CO)_{12}$). Zvláštní odváženou láhví, uzavřenou pryžovou zátkou s 50 ml DMF, byl probubláván dimethylamin dokud se nerozpustilo dostatečné množství dimethylaminu (1,68 g, 3 ekvivalenty) v DMF. Roztok dimethylaminu byl přidán do reaktoru a reaktor byl uzavřen. Reaktor byl dvakrát profouknut 690 kPa (100 psig) směsi H_2/CO 1:1 (syngas) a potom byl naplněn toutéž směsí H_2/CO 1:1 na 414 kPa (60 psig). Reaktor byl naplněn na celkově 2758 kPa (400 psig) vodíkem a a se vstupním ventilem zavřeným byl zahřát na 120 °C. Reakce mohla probíhat 17 hodin, v kterémžto bodě byla spotřeba plynu zastavena. Reaktor byl ochlazen a odvětrán a potom profouknut třikrát 172 kPa (25 psig) dusíku. Toluen byl z roztoku odstraněn rotačním odpařováním a v tomto bodě polymer zgelovatěl a dále již nebyl rozpustný v organických rozpouštědlech. Tato metoda nevytvořila stabilní, rozpustný polymer, obsahující obojí, sekundární i terciární aminické skupiny.

PV 1441-96

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
PŘÍL.
11. VII. 96
DOŠLO
č.j. 0501 71

P A T E N T O V É N Á R O K Y

(upravené v mezinárodní fázi - podklad pro řízení)

1. Způsob přípravy polyaminu obsahujícího regulované množství bočních terciárních aminových skupin a regulované množství bočních sekundárních nebo různých terciárních aminových skupin sestávající z:

(a) uvedení do kontaktu polyaldehydu obsahujícího regulovaná množství bočních aldehydických skupin a reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík a prvního sekundárního aminu za podmínek redukční aminace a za přítomnosti (1) vodíku a ruthenium obsahujícího iminového hydrogenačního katalyzátoru, nebo (2) borohydridu alkalického kovu za vzniku poly(terciárního aminu) majícího v podstatě ekvivalentní poměr terciárních aminových skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík jako poměr aldehydických skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík v polyaldehydu,

(b) uvedení do kontaktu uvedeného poly(terciárního aminu) obsahujícího reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík s oxidem uhelnatým a vodíkem za hydroformylačních podmínek a za přítomnosti hydroformylačního katalyzátoru tak, aby vznikal poly(terciární amin) obsahující regulovaná množství aldehydických skupin a reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík

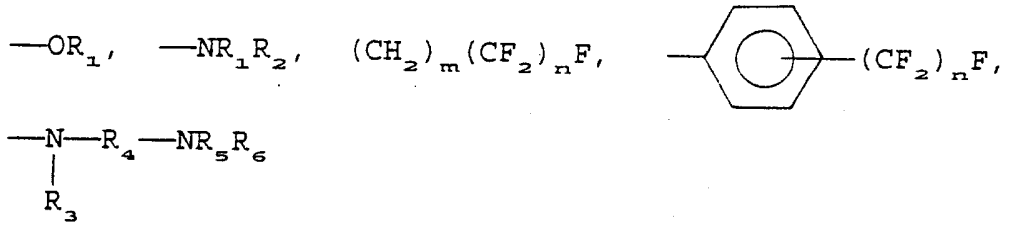
(c) reakce uvedeného poly(terciárního aminu) obsahujícího regulované množství aldehydických skupin a reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík a primárního aminu nebo druhého

SUBSTITUTE SHEET

sekundárního aminu za podmínek redukční aminace a za přítomnosti (1) vodíku a ruthenium obsahujícího iminového hydrogenačního katalyzátoru, nebo (2) borohydridu alkalického kovu, aby vznikal uvedený polyamin mající v podstatě ekvivalentní poměr sekundárních aminových skupin nebo terciárních aminových skupin odvozených z uvedeného druhého sekundárního aminu k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík jako poměr aldehydických skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík v uvedeném poly(terciárním aminu) obsahujícím regulované množství aldehydických skupin a reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík, za předpokladu, že když uvedená redukční aminace (c) se provádí s primárním aminem za přítomnosti borohydridu alkalického kovu, je uvedený primární amin stericky bráněný alifatický nebo cykloalifatický primární amin nebo aromatický primární amin.

2. Způsob podle nároku 1, kde uvedený první sekundární amin a uvedený druhý sekundární amin jsou reprezentovány vzorcem RR'NH, kde R a R' jsou vybrány nezávisle ze skupiny sestávající z alifatických, aromatických, cykloalifatických a substituovaných alifatických, aromatických a cykloalifatických skupin, za předpokladu, že uvedený první sekundární amin a uvedený druhý sekundární amin jsou různé a kde uvedený primární amin je reprezentován vzorcem RNH_2, kde R je definováno výše.

3. Způsob podle nároku 2, kde substituent na uvedené substituované alifatické, aromatické nebo cykloalifatické skupině je vybrán ze skupiny sestávající z



a směsí výše uvedených, kde R_1, R_2, R_3, R_5 a R_6 jsou nezávisle vybrány ze skupiny sestávající z vodíku, alifatických skupin, aromatických skupin, a cykloalifatických skupin, za předpokladu, že nejméně jeden z R_1 a R_2 a nejméně jeden z R_5 a R_6 je jiný než vodík, R_4 je vybrán ze skupiny sestávající z alifatických, aromatických a cykloalifatických skupin, m je celé číslo od 0 do 4 a n je celé číslo od 1 do 7.

4. Způsob podle nároku 1, kde amin (c) je uvedený primární amin.

5. Způsob podle nároku 1, kde amin (c) je uvedený sekundární amin.

6. Způsob podle nároku 1, kde celková hustota bočních funkčních skupin uvedeného polyaminu je od 2 do asi 90 molárních procent a hustota funkčních bočních terciárních aminových skupin odvozených od uvedeného prvního

sekundárního aminu je od asi 5 do asi 95 procent celkové hustoty bočních funkčních aminických skupin, za předpokladu, že hustota bočních terciárně aminických funkčních skupin odvozená od uvedeného prvního sekundárního aminu je nejméně 1 molární procento a hustota bočních sekundárních aminických funkčních skupin nebo terciárně aminických funkčních skupin odvozených od uvedeného druhého sekundárního aminu je nejméně 1 molární procento.

7. Způsob podle nároku 1, kde uvedená redukční aminace (a) nebo (c) se provádí za přítomnosti ruthenium obsahujícího iminového hydrogenačního katalyzátoru.

8. Způsob podle nároku 7, kde uvedený ruthenium obsahující iminový hydrogenační katalyzátor je trirutheniumdodekakarbonyl.

9. Způsob podle nároku 1, kde uvedená redukční aminace (a) nebo (c) se provádí za přítomnosti borohydridu alkalického kovu.

10. Způsob podle nároku 9, kde uvedený borohydrid alkalického kovu je $NaBH(O_2CCH_3)_3$ nebo $NaBH_3CN$.

11. Způsob podle nároku 7, kde uvedená redukční aminace (a) nebo (c) se provádí za přítomnosti oxidu uhelnatého.

SUBSTITUTE SHEET

12. Způsob podle nároku 1, kde uvedený polyaldehyd (a) se vyrábí uvedením do kontaktu polymeru obsahujícího olefinické nenasycení s oxidem uhelnatým a vodíkem za přítomnosti hydroformylačního katalyzátoru.

13. Způsob podle nároku 12, kde uvedený polymer obsahující olefinické nenasycení je vybrán ze skupiny sestávající z polybutadienu a poly(ethylenpropylendien monomeru).

14. Způsob podle nároku 12, kde množství aldehydických skupin v uvedeném polyaldehydu se reguluje regulováním spotřeby oxidu uhelnatého a vodíku během uvedené hydroformylace.

15. Způsob podle nároku 1, kde množství aldehydických skupin v uvedeném poly(terciárním aminu) obsahujícím regulovaná množství aldehydických skupin a reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík se reguluje regulováním spotřeby oxidu uhelnatého a vodíku během uvedené hydroformylace (b).

16. Způsob podle přípravy polyaminu obsahujícího regulované množství bočních terciárních aminových skupin a regulovaná množství bočních sekundárních aminových skupin, nebo různých terciárních aminových skupin sestává z

(a) uvedení do kontaktu polyaldehydu obsahujícího regulovaná množství bočních aldehydických skupin a reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík a prvního sekundárního aminu za

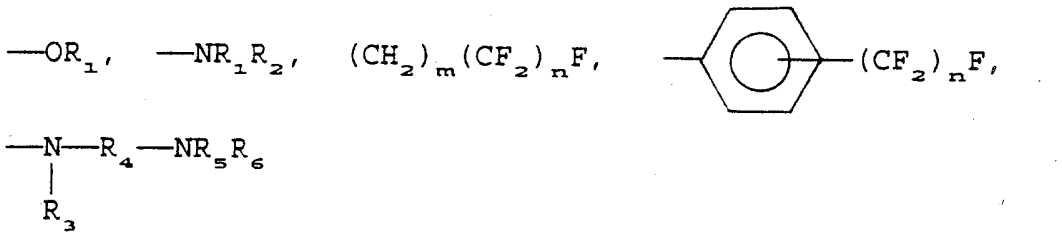
podmínek redukční aminace a za přítomnosti (1) vodíku a ruthenium obsahujícího iminového hydrogenačního katalyzátoru, nebo (2) borohydridu alkalického kovu, kde množství uvedeného prvního sekundárního aminu je založeno na procentu bočních aminických skupin, které mají být redukčně aminovány, aby byl vyroben poly(terciární amin) mající regulované množství bočních terciárních aminových skupin, regulované množství bočních aldehydických skupin a regulované množství reaktivních vazeb uhlík-uhlík, kde poměr součtu bočních terciárních aminových skupin a bočních aldehydických skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík v uvedeném poly(terciárním aminu) je v podstatě ekvivalentní poměru bočních aldehydických skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík v uvedeném polyaldehydu,

(b) uvedení do kontaktu uvedeného poly(terciárního aminu) (a) a primárního aminu nebo druhého sekundárního aminu za podmínek redukční aminace a za přítomnosti (1) vodíku a iminového hydrogenačního katalyzátoru obsahujícího ruthenium, nebo (2) borohydridu alkalického kovu za vzniku uvedeného polyaminu majícího v podstatě ekvivalentní poměr skupin sekundárních aminů nebo skupin terciárních aminů odvozený od uvedeného druhého sekundárního aminu k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík jako poměr aldehydických skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík v uvedeném poly(terciárním

aminu) (a), za předpokladu, že když se provádí uvedená redukční aminace (b) za přítomnosti borohydridu alkalického kovu, uvedený primární amin je stericky bráněný alifatický nebo cykloalifatický primární amin nebo aromatický primární amin.

17. Způsob podle nároku 16, kde uvedený první sekundární amin a uvedený druhý sekundární amin jsou reprezentovány vzorcem RR'NH, kde R a R' jsou vybrány nezávisle ze skupiny sestávající z alifatických, aromatických, cykloalifatických a substituovaných alifatických, aromatických a cykloalifatických skupin, za předpokladu, že uvedený první sekundární amin a uvedený sekundární amin jsou různé a kde uvedený primární amin je reprezentován vzorcem RNH_2, kde R je definováno výše.

18. Způsob podle nároku 17, kde substituent na uvedené substituované alifatické, aromatické nebo cykloalifatické skupině je vybrán ze skupiny sestávající z



a směsí výše uvedených, kde R_1, R_2, R_3, R_5 a R_6 jsou nezávisle vybrány ze skupiny sestávající z vodíku, alifatických skupin, aromatických skupin, a cykloalifatických skupin, za předpokladu, že nejméně jeden

SUBSTITUTE SHEET

z R_1 a R_2 a nejméně jeden z R_5 a R_6 je jiný než vodík, R_4 je vybrán ze skupiny sestávající z alifatických, aromatických a cykloalifatických skupin, m je celé číslo od 0 do 4 a n je celé číslo od 1 do 7.

19. Způsob podle nároku 16, kde amin (b) je uvedený primární amin.

20. Způsob podle nároku 16, kde amin (b) je uvedený druhý sekundární amin.

21. Způsob podle nároku 16, kde celková hustota bočních funkčních skupin uvedeného polyaminu je od 2 do asi 90 molárních procent a hustota funkčních bočních terciárních aminových skupin odvozených od uvedeného prvního sekundárního aminu je od asi 5 do asi 95 procent celkové hustoty bočních funkčních aminických skupin, za předpokladu, že hustota bočních terciárně aminických funkčních skupin odvozených od uvedeného prvního sekundárního aminu je nejméně 1 molární procento a hustota bočních sekundárních aminických funkčních skupin nebo terciárně aminických funkčních skupin odvozených od uvedeného druhého sekundárního aminu je nejméně 1 molární procento.

22. Způsob podle nároku 16, kde uvedená redukční aminace (a) nebo (b) se provádí za přítomnosti ruthenium obsahujícího iminového hydrogenačního katalyzátoru.

23. Způsob podle nároku 22, kde uvedený ruthenium obsahující iminový hydrogenační katalyzátor je triruthenіumdodekakarbonyl.

24. Způsob podle nároku 16, kde uvedená redukční aminace (a) nebo (b) se provádí za přítomnosti borohydridu alkalického kovu.

25. Způsob podle nároku 24, kde uvedený borohydrid alkalického kovu je $NaBH(O_2CCH_3)_3$ nebo $NaBH_3CN$.

26. Způsob podle nároku 22, kde uvedená redukční aminace (a) nebo (b) se provádí za přítomnosti oxidu uhelnatého.

27. Způsob podle nároku 16, kde uvedený polyaldehyd (a) se vyrábí uvedením do kontaktu polymeru obsahujícího olefinické nenasycení s oxidem uhelnatým a vodíkem za přítomnosti hydroformylačního katalyzátoru.

28. Způsob podle nároku 27, kde uvedený polymer obsahující olefinické nenasycení je vybrán ze skupiny sestávající z polybutadienu a poly(ethylenpropylendien monomeru).

29. Způsob podle nároku 27, kde množství aldehydických skupin v uvedeném polyaldehydu se reguluje regulováním spotřeby oxidu uhelnatého a vodíku během uvedené hydroformylace.

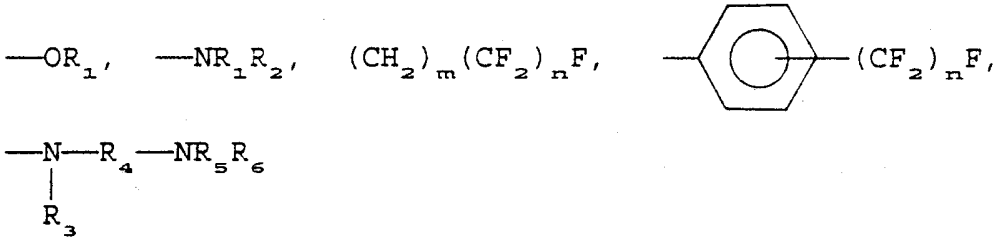
30. Způsob přípravy polyaminu obsahujícího regulované množství bočních terciárních aminových skupin a regulované množství bočních sekundárních aminových skupin, sestávající z:

(a) uvedení do kontaktu polyaldehydu obsahujícího regulovaná množství bočních aldehydických skupin a dvojné vazby uhlík-uhlík, prvního sekundárního aminu a primárního aminu za podmínek redukční aminace, za přítomnosti (1) vodíku a ruthenium obsahujícího iminového hydrogenačního katalyzátoru, nebo (2) borohydridu alkalického kovu za účelem vzniku poly(sekundárního/terciárního aminu) majícího v podstatě ekvivalentní poměr terciárních aminových skupin a sekundárních aminových skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík jako poměr aldehydických skupin k reaktivním dvojným vazbám uhlík-uhlík v uvedeném polyaldehydu, kde molární poměr uvedeného prvního sekundárního aminu k uvedenému primárnímu aminu je založen na relativních reaktivitách uvedeného prvního sekundárního aminu a uvedeného primárního aminu a požadovaná regulovaná množství bočních terciárních aminových skupin a bočních sekundárních aminových skupin, za předpokladu, že uvedená redukční aminace se provádí za přítomnosti borohydridu alkalického kovu, je uvedený primární amin sterický bráněný alifatický nebo cykloalifatický primární amin nebo aromatický primární amin.

SUBSTITUTE SHEET

31. Způsob podle nároku 30, kde uvedený první sekundární amin je reprezentován vzorcem RR'NH, kde R a R' jsou vybrány nezávisle ze skupiny sestávající z alifatických, aromatických, cykloalifatických a substituovaných alifatických, aromatických a cykloalifatických skupin a kde uvedený primární amin je reprezentován vzorcem RNH_2, kde R je definováno výše.

32. Způsob podle nároku 31, kde substituent na uvedené substituované alifatické, aromatické nebo cykloalifatické skupině je vybrán ze skupiny sestávající z



a směsí výše uvedených, kde R_1, R_2, R_3, R_5 a R_6 jsou nezávisle vybrány ze skupiny sestávající z vodíku, alifatických skupin, aromatických skupin, a cykloalifatických skupin, za předpokladu, že nejméně jeden z R_1 a R_2 a nejméně jeden z R_5 a R_6 je jiný než vodík, R_4 je vybrán ze skupiny sestávající z alifatických, aromatických a cykloalifatických skupin, m je celé číslo od 0 do 4 a n je celé číslo od 1 do 7.

33. Způsob podle nároku 30, kde celková hustota bočních aminových funkčních skupin uvedeného polyaminu je od 2 do asi 90 molárních procent a hustota bočních funkčních

terciárních aminových skupin odvozených od uvedeného prvního sekundárního aminu je od asi 5 do asi 95 procent celkové hustoty bočních funkčních aminických skupin, za předpokladu, že hustota bočních terciárně aminických funkčních skupin odvozená od uvedeného prvního sekundárního aminu je nejméně 1 molární procento a hustota bočních sekundárních aminických funkčních skupin je nejméně 1 molární procento.

34. Způsob podle nároku 30, kde uvedená redukční aminace se provádí za přítomnosti ruthenium obsahujícího iminového hydrogenačního katalyzátoru.

35. Způsob podle nároku 34, kde uvedený ruthenium obsahující iminový hydrogenační katalyzátor je trirutheniumdodekakarbonyl.

36. Způsob podle nároku 30, kde uvedená redukční aminace se provádí za přítomnosti borohydridu alkalického kovu.

37. Způsob podle nároku 36, kde uvedený borohydrid alkalického kovu je $NaBH(O_2CCH_3)_3$ nebo $NaBH_3CN$.

38. Způsob podle nároku 34, kde uvedená redukční aminace se provádí za přítomnosti oxidu uhelnatého.

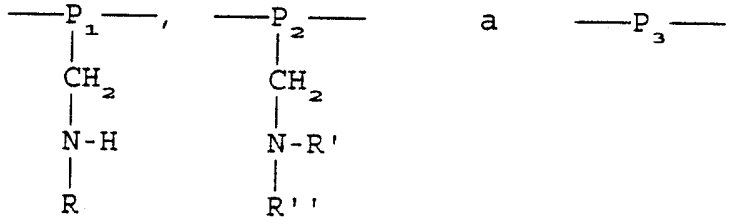
39. Způsob podle nároku 30, kde uvedený polyaldehyd (a) se vyrábí uvedením do kontaktu polymeru obsahujícího olefinické

nenasycení s oxidem uhelnatým a vodíkem za přítomnosti hydroformylačního katalyzátoru.

40. Způsob podle nároku 39, kde uvedený polymer obsahující olefinické nenasycení je vybrán ze skupiny sestávající z polybutadienu a poly(ethylenpropylendien monomeru).

41. Způsob podle nároku 39, kde množství aldehydických skupin v uvedeném polyaldehydu se reguluje regulováním spotřeby oxidu uhelnatého a vodíku během uvedené hydroformylace.

42. Polyamin zahrnující opakující se jednotky

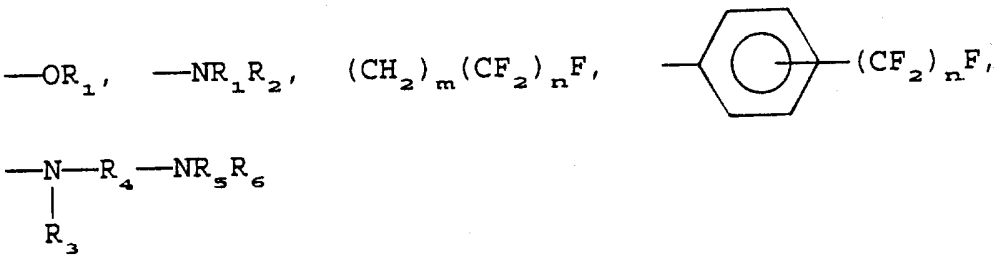


kde opakující se jednotky obsahující P_1 a P_2 představují opakující se jednotky polymeru obsahujícího olefinické nenasycení, který byl podroben hydroformylaci a redukční aminaci, P_3 představuje opakující se jednotku stejného polymeru obsahující olefinické nenasycení a mající reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík, R, R' a R''jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené alifatickými, aromatickými, cykloalifatickými a substituovanými alifatickými, aromatickými a cykloalifatickými skupinami, součet opakujících se jednotek obsahujících P_1 a P_2 je od 2 do asi

90 procent součtu opakujících se jednotek obsahujících P_1, P_2 a opakujících se jednotek P_3, a počet opakujících se jednotek obsahujících P_2 je asi od 5 do 95 procent součtu počtů opakujících se jednotek obsahujících P_1 a P_2, za předpokladu, že počet opakujících se jednotek obsahujících P_1 a P_2 je pro každou z nich nejméně jedním procentem ze součtu počtů opakujících se jednotek obsahujících P_1, P_2 a opakujících se jednotek P_3.

43. Polyamin podle nároku 42, kde součet opakujících se jednotek obsahujících P_1 a P_2 je asi od 10 do asi 85 procent součtu počtů opakujících se jednotek obsahujících P_1, P_2 a opakujících se jednotek P_3.

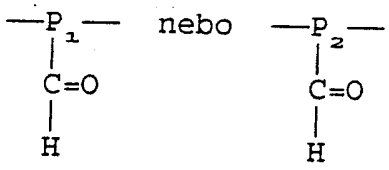
44. Polyamin podle nároku 42, kde substituent uvedených substituovaných alifatických, aromatických a cykloalifatických skupin je vybrán ze skupiny sestávající z



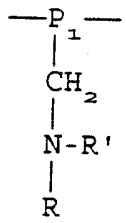
a směsí výše uvedených, kde R_1, R_2, R_3, R_5 a R_6 jsou nezávisle vybrány ze skupiny sestávající z vodíku, alifatických skupin, aromatických skupin, a cykloalifatických skupin, za předpokladu, že nejméně jeden z R_1 a R_2 a nejméně jeden z R_5 a R_6 je jiný než vodík, R_4 je vybrán ze skupiny sestávající z alifatických, aromatických

a cykloalifatických skupin, m je celé číslo od 0 do 4 a n je celé číslo od 1 do 7.

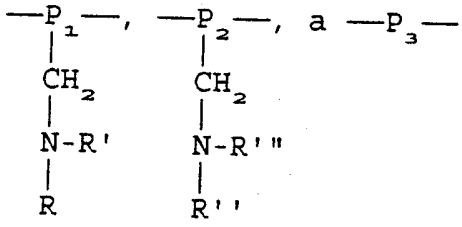
45. Polyamin podle nároku 42, kde uvedený polyamin v podstatě neobsahuje opakující se jednotky vzorce



46. Polyamin podle nároku 42, kde uvedený polyamin v podstatě neobsahuje opakující se jednotky vzorce



47. Polyamin sestávající z opakujících se jednotek

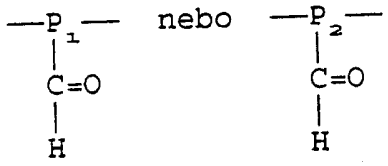


kde opakující se jednotky obsahující P_1 a P_2 odpovídají opakujícím se jednotkám polymeru obsahujícího olefinické nenasycení, které byly podrobeny hydroformylaci a redukční aminaci, P_3 odpovídá opakující se jednotce stejného polymeru obsahujícího olefinické nenasycení a majícího reaktivní dvojné vazby uhlík-uhlík, R, R', R'' a R''' jsou nezávisle

SUBSTITUTE SHEET

alifatických skupin, aromatických skupin, a cykloalifatických skupin, za předpokladu, že nejméně jeden z R_1 a R_2 a nejméně jeden z R_5 a R_6 je jiný než vodík, R_4 je vybrán ze skupiny sestávající z alifatických, aromatických a cykloalifatických skupin, m je celé číslo od 0 do 4 a n je celé číslo od 1 do 7.

50. Polyamin podle nároku 47, kde uvedený polyamin v podstatě neobsahuje opakující se skupiny následujících vzorců:



SUBSTITUTE SHEET