



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

205002

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 F 5/06

(22) Přihlášeno 30 06 75

(21) (PV 4608-75)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 01 07 74
(24661 A/74) Itálie

(40) Zveřejněno 31 07 80

(45) Vydáno 15 12 83

(72)

Autor vynálezu

CORBELLINI MARGHERITA, MILÁN a BALDUCCI AGOSTINO, SAN
DONATO MILANESE (Itálie)

(73)

Majitel patentu

SNAMPROGETTI S.p.A., MILÁNO (Itálie)

(54) Způsob výroby polymerních sloučenin hliníku polyiminové povahy

1

Předložený vynález se týká nových sloučenin hliníku polyiminové povahy, způsobu jejich výroby a rovněž procesů, využívajících těchto sloučenin jako složek katalytických systémů, používaných při polymeraci nenasycených látek.

Z italského patentního spisu č. 885 567 a z čs. patentů č. 193 514 a č. 199 593 je známa existence hliníkových derivátů polyiminové povahy, obsahujících halogenové atomy vázané na hliník.

Oba výše citované čs. patenty se týkají oligomerních N-alkyl-iminoalanů o chemických vzorcích

(a) $[AlX-NR]_n$ popřípadě

(b) $(X-AlNR)_x(XYAl)_y(NHR)_y$

kde substituenty

X a Y jsou stejné nebo rozdílné a značí hydridový vodík a/nebo halogenové atomy přímo vázané na hliník,

n značí celé číslo nižší nebo rovné 10, součet $(x + y)$ značí celé číslo nižší než nebo rovné 10,

y je celé číslo rozdílné od nuly,

R značí alifatický, aromatický nebo cykloalifatický uhlovodík, vyznačující se trojroz-

2

měnou strukturou a atomovými poměry $X/Al = 1$ a $N/Al = 1$, pokud jde o (a) a $(X + Y)/Al > 1$, a $N/Al = 1$, pokud jde o (b).

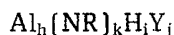
Některé z těchto sloučenin, jsou-li použity jako složky katalytických systémů společně s deriváty přechodových kovů při polymeraci konjugovaných diénů, umožňují provádět polymerační reakce při polymeračních rychlostech vyšších, než jsou rychlosti, kterých je možno dosáhnout jinými katalytickými systémy, a zároveň nedochází k vedlejší reakcím nebo cyklizacím polymerních řetězců.

Mimo jiné to umožňuje získávat polymery při snížené spotřebě derivátů přechodových kovů.

Nyní bylo zjištěno, že shora zmíněné sloučeniny hliníku mohou být modifikovány reakcí s alanáty alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin nebo s aluminiumhydridovými komplexy za vzniku nových derivátů hliníku, majících v podstatě polyiminovou povahu, a kromě zachování nebo zlepšení shora zmíněných charakteristik při polymeraci konjugovaných diénů mohou být používány jako složky katalytických systémů při polymeraci jiných nenasycených látek, zejména ethylenu a monoolefinů.

Vynálezem je tedy způsob výroby polymer-

ních sloučenin hliníku polyiminové povahy obecného vzorce



ve kterém

R značí C_1 až C_3 alifatický uhlovodíkový radikál,

H představuje hydridový vodík,

Y halogen,

k je číslo od 2 do 50,

$h/k > 1$,

$(i + j)/h > 1$,

$i \neq 0$ a

$j \geq 0$, spočívající v tom, že se sloučeniny hliníku polyiminové povahy s chemickým složením

(a) $[\text{AlX}-\text{NR}]_n$ a

(b) $[\text{X}-\text{AlNR}]_x(\text{XYAl})_y(\text{NHR})_y$

kde

X a Y jsou stejné nebo rozdílné a značí hydridový vodík a/nebo halogenové atomy přímo vázané na hliník,

n je celé číslo nižší než nebo rovné 10,

y je celé číslo větší než nula a

R značí totéž jako uđáno výše, uvádějí v reakci s alankáty alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin obecného vzorce



kde

Me je alkalický kov nebo kov alkalické zeminy a

n je 1 nebo 2, nebo s aluminiumhydridovými komplexy, při teplotě od 0 do 70 °C.

Způsob podle vynálezu lze provádět tak, že se reakce provádí v přítomnosti rozpouštědla zvoleného ze skupiny etherů, uhlovodíků nebo jejich směsí; výhodně se reakce provádí při tlaku rovném tlaku par rozpouštědla při pracovní teplotě.

Podle použité výchozí látky může nastávat vývoj vodíku a/nebo se může oddělovat halogenid alkalického kovu.

Reakce snadno probíhá při teplotách v rozmezí od 0 do 70 °C a s výhodou při tlacích rovných tlaku par rozpouštědla, ve kterém se reakce provádí, při pracovní teplotě.

Je možné použít rozpouštědel, náležejících ke třídě etherů, jako například dimethyletheru, diethyletheru, methylethyletheru, cyklických etherů, nebo jejich směsí s uhlovodíky, nebo jen uhlovodíků.

Jak bylo uvedeno vpředu, jsou sloučeniny podle vynálezu užitečnými složkami katalytických systémů pro polymeraci sloučenin majících alespoň olefinové nenasyacení spolu se sloučeninami přechodových kovů.

Mohou být proto použity k přípravě katalyzátorů se širokým rozsahem využití a pokud se týče alkylhliníků, s vlastností nesa-mozápalnosti v přítomnosti vzduchu.

Příklady

1) 26 mmol LiAlH_4 v etherovém roztoku (1 M) bylo přidáno během 5 minut ke 176 mg-atomů polyiminoalanu (jako Al), rozpuštěných ve 300 ml směsi ether-heptan (30 % jako ethylether) s $\text{Cl}/\text{Al} = 0,26$, $\text{N}/\text{Al} = 0,97$. Přidávání bylo prováděno při 45 °C a za míchání. Tyto podmínky byly udržovány po dobu 4 hodin, poté byla směs zfiltrována skleněnou fritou. Všechny operace byly prováděny pod inertní bezvodou atmosférou. Filtrát byl destilován pod vakuem za účelem odstranění přidaného ethyletheru a heptanu. Roztok měl po analýze následující složení:



2) 28 mmol NaAlH_4 suspendovaných v ethyletheru bylo přidáno ke 187 mmol poly-po dobu 4 hodin, poté byla ochlazena a zfiltrována skleněnou fritou. Filtrát byl destilován pod vakuem za účelem odstranění přidaného ethyletheru a heptanu. Roztok byl analysován s následujícím výsledkem složení:

$\text{Al} = 0,95$ mol/litr

$\text{N} = 0,82$ mol/litr

$\text{Cl} = 0,10$ mol/litr

$\text{H} = 1,10$ mol/litr

odpovídajícímu hrubému vzorci



iminoalanu (jako Al), rozpuštěných ve 300 ml směsi ether-hexan (30 % jako ethylether) s $\text{Cl}/\text{Al} = 0,26$, $\text{N}/\text{Al} = 0,97$. Přidávání bylo prováděno za míchání a při teplotě 45 °C. Směs byla udržována při těchto podmínkách po dobu 4 hodin a poté odfiltrována od chloridu sodného.

Filtrát byl destilován pod vakuem za účelem odstranění přidaného ethyletheru a heptanu. Roztok měl po analýze následující složení:

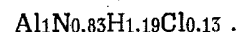
$\text{Al} = 0,724$ mol/litr

$\text{N} = 0,602$ mol/litr

$\text{Cl} = 0,95$ mol/litr

$\text{H} = 0,864$ mol/litr

odpovídající hrubému vzorci

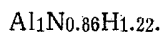


3) 25 mmol NaH bylo přidáno za míchání při 45 °C ke 180 mg atomů polyiminoalanu (jako Al), rozpuštěného ve 300 ml směsi ether-heptan s $\text{Cl}/\text{Al} = 0,25$, $\text{N}/\text{Al} = 0,86$. Směs byla udržována při těchto podmínkách

4) Etherový roztok polyiminoalanu s molárním poměrem N/Al rovným 1, prostý chloru a obsahující 30,78 mg hliníku, byl smísen s etherovým roztokem bezvodého HCl v takovém množství, aby bylo dosaženo molár-

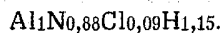
ního poměru $\text{Al/Cl} = 0,165$, poté bylo přidáno 6,05 ml etherového roztoku LiAlH_4 s koncentrací 0,824 M [4,98 mmol]. Směs byla míchána 1 hodinu a poté ponechána v klidu po dobu 20 hodin.

LiCl byl odfiltrován a roztok byl zbaven rozpouštědla destilací pod vakuem. Pevný zbytek byl delší dobu sušen pod vakuem při teplotě místnosti a analysován s výsledkem: Al 33,25 %, N 14,90 %, H 14,88 mekv/g odpovídajícímu hrubému vzorci



Získaný produkt byl rozpustný v aromatických a cykloalifatických uhlovodíkových rozpouštědlech.

5) Etherový roztok $\text{AlH}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (6,2 mmol) byl přidán k ether-hexanovému roztoku (30 procent jako ethylether) polyiminoalanu s molárním poměrem $\text{N/Al} = 0,99$, $\text{Cl/Al} = 0,10$ obsahujícího 42,7 mg atomů hliníku. Po dobu 4 hodin byla směs udržována za míchání při varu, poté bylo rozpouštědlo pod vakuem odstraněno a hexan nahrazen ethyletherem. Jelikož byl roztok lehce zakalen, byl zfiltrován. Výsledek analýsy:



Příklady polymerace: ethylen

1) 5 l autokláv, opatřený kotvovým míchadlem, byl naplněn 2 l bezvodého a vzduchu prostého n-heptanu, poté byl termostatován na 90 °C. Poté byl přidán stranou připravený katalyzátor, tvořený 1,00 g $\text{TiCl}_3\cdot\text{AA}$ odpovídající 2,5 miligramatemu/litr a 1,27 gramu polyiminoalanu (PIAPE) syntetizovaného podle některého ze shora uvedených návodů, odpovídající 7,5 miligramatemu/l = M^+ . Jako regulátor molekulové hmotnosti byl přiváděn vodík pod tlakem 0,3 MPa, poté byl přiváděn ethylen až do dosažení celkového tlaku 0,5 MPa a tlak byl udržován na této hodnotě při samotném průběhu polymerační reakce. Po dvou hodinách reakce byl autokláv otevřen, suspenze odstředěna a polymer vysušen pod vakuem při 60 °C. Bylo získáno 750 g polymeru s hustotou (d) 0,958 g/cm³ a indexem toku (IT) 0,720 g/10 min. Polymerační test, prováděný za stejných podmínek s použitím polyiminoalanu s $\text{N/Al} = 1$ podle italského patentu 885 567 poskytl 250 g polymeru s IT = 0,70 g/10 min.

2) Bylo postupováno jako v předchozím příkladě s použitím tlaku 0,5 MPa vodíku. Bylo získáno 550 g polymeru s IT = 3,60 g/10 min.

Příklad polymerace: isopren

1) 90 ml bezvodého a vzduchu prostého hexanu, $1,82 \cdot 10^{-3}$ mol TiCl_4 a PIAPE v takovém množství, aby bylo dosaženo poměru

Al/Ti : 0,95; 1; 1,05; 1,1 a 1,2 bylo naplněno do série lahví. Tyto byly uzavřeny a katalyzátor byl protřepán; poté bylo přidáno 30 ml bezvodého čerstvě destilovaného isoprenu. Lahve byly uzavřeny korunkovými uzávěry a vloženy do termostatu s teplotou 30 °C. Všechny operace byly prováděny pod inertní atmosférou. Po dvou hodinách polymerace byla reakce ukončena přidáním ethylalkoholu a byla provedena koagulace ethylalkoholem. Po vysušení byly získány následující konverse:

Al/Ti	konverse % g jako suchý polymer
1,00	35
1,05	90
1,10	60
1,20	45

Srovnávací serie polymerace, provedená dále s použitím PIA podle italského patentu 885 567 poskytla následující výsledky:

Al/Ti	konverse % g jako suchý polymer
1,00	25
1,05	86
1,10	75
1,20	52

Získaný polyisopren měl obsah 1,4 cis vyšší než 95 %.

Příklady kopolymerace: monoolefiny

1) 5 l autokláv, opatřený kotvovým míchadlem, byl naplněn 2 l bezvodého a vzduchu prostého n-heptanu, obsahujícího 15 g bezvodého a vzduchu prostého hexenu-1; byl termostatován na 85 °C, poté byl nadávkován předem připravený katalyzátor, tvořený 1,00 g $\text{TiCl}_3\cdot\text{AA}$ odpovídající 2,5 miligramatemu/litr a 0,9 g polyiminoalanu (PIAPE) odpovídající 5 miligramatům/litr M^+ .

Jako regulátor molekulové hmotnosti byl přiváděn vodík za tlaku 0,2 MPa, poté byl přiváděn ethylen až do celkového tlaku 0,5 MPa a tato hodnota byla udržována přítokem ethylenu, regulovaným průběhem polymerační reakce samé. Po dvou hodinách polymerace, během kterých bylo přivedeno 20 gramů hexenu-1, byla reakce ukončena 250 ml ethylalkoholu, který též solubilizuje katalyzátor. Suspenze byla odstředěna a polymer byl vysušen pod vakuem.

Bylo získáno 620 g kopolymeru s obsahem popela rovným 300 ppm, $d = 0,947$ g/cm³, IT = 0,20 g/10 min, odolnost proti štěpení napětím, působením vnějších vlivů > 430 hodin.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby polymerních sloučenin hliníku polyiminové povahy obecného vzorce



ve kterém

R značí $\text{C}_1\text{--C}_3$ alifatický uhlovodíkový radikál,

H představuje hydridový vodík,

Y halogen,

k je číslo od 2 do 50,

$h/k > 1$,

$(i+j)/h > 1$,

$i \neq 0$ a

$j \geq 0$, vyznačený tím, že se sloučeniny hliníku polyiminové povahy s chemickým složením

(a) $-\text{AlX}(\text{NR})_n-$ a

(b) $(\text{X}(\text{AlNR})_x(\text{XYAl})_y(\text{NHR})_y$

kde

X a Y jsou stejné, nebo rozdílné a značí hydridový vodík, a/nebo halogenové atomy přímo vázané na hliník,

n je celé číslo nižší nebo rovné 10,

y je celé číslo větší než nula a

R značí totéž jako udáno výše, uvádějí v reakci s alanáty alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin obecného vzorce



kde

Me je kov alkalický nebo alkalické zemi-ny a

n je 1 nebo 2, nebo s aluminiumhydridovými komplexy, při teplotě od 0 do 70 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti rozpouštědla zvoleného ze skupiny etherů, uhlovodíků nebo jejich směsí.

3. Způsob podle některého z předcházejících bodů, vyznačující se tím, že se reakce provádí při tlaku rovném tlaku par rozpouštědla při pracovní teplotě.