

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145421 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Ansøgning nr. 2886/78

(51) Int.Cl.³ C 07 F 5/06

(22) Indleveringsdag 27. jun. 1978

C 08 F 4/62

(24) Løbedag 30. jun. 1975

(41) Alm. tilgængelig 27. jun. 1978

(44) Fremlagt 15. nov. 1982

(86) International ansøgning nr. -

(86) International indleveringsdag -

(85) Videreførelsesdag -

(62) Stamansøgning nr. 2957/75

(30) Prioritet 1. jul. 1974, 24662/74, IT

(71) Ansøger SNAMPROGETTI S.P.A., Milano, IT.

(72) Opfinder Giovanni Dozzi, IT: Giovanni Perego, IT: Carlo Bu-
setto, IT.

(74) Fuldmægtig Internationalt Patent-Bureau.

(54) Oligomere aluminiumhydridderivater
og fremgangsmåde til fremstilling
heraf.

DK 145421 B

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte oligomere aluminiumhydridderivater til anvendelse som bestanddele af polymerisationskatalysatorsystemer, og opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af sådanne oligomere aluminiumhydridderivater, ved hvilken ét eller flere hydridhydrogenatomer erstattes med chlor ved tilstedeværelse af et chlorid.

De omhandlede oligomere aluminiumhydridderivater er ejendommelige ved, at de har den almene formel

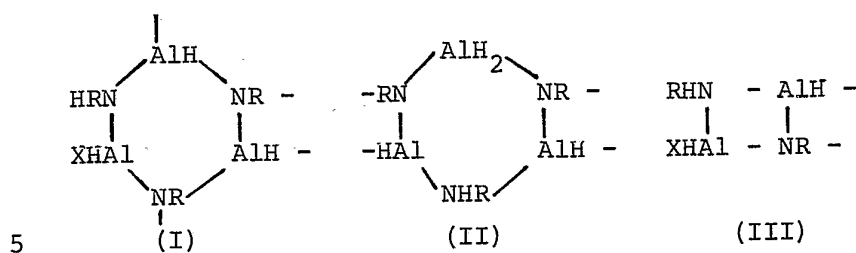
$$(XAlNR)_x (XYAl)_y (NHR)_y$$

hvor R betegner en alkylgruppe med 1-5 carbonatomer, X og Y, der kan være ens eller forskellige, betegner til aluminium direkte bundne hydridhydrogenatomer eller chloratomer, idet antallet af chloratomer er mindst 1 og lavere end $x + 2y$, og forskellen op til $x + 2y$ udgøres af hydridhydrogenatomer, og summen $(x + y)$ er et helt tal, der er mindre end eller lig med 10, idet x og y er fra nul forskellige hele tal, hvorhos x og y ikke nødvendigvis refererer til gentagne imin- eller aminenheder med samme sammensætning, hvad angår betydningerne af X og Y.

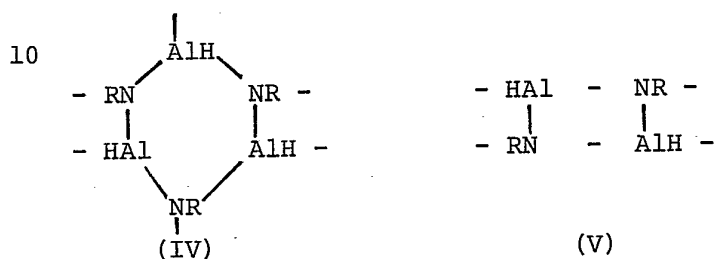
Med hydridhydrogenatomer, H_{aktivt} , menes direkte til aluminium bundne hydrogenatomer, og de kan bestemmes ved kendte analysemetoder.

En karakteristisk egenskab ved de omhandlede forbindelser er, som det fremgår af den almene formel, at atomforholdet $N/Al = 1$ og $(X + Y)/Al > 1$.

Ifølge en mere specifik karakterisering er forbindelserne ifølge opfindelsen mono- eller polycycliske oligomere derivater, der er karakteriserede ved kondenserede ringe, som indeholder aluminium- og nitrogenatomer. For eksempel kan de være opbygget af 4- og/eller 6-leddede ringe, eksemplificerede ved delformlerne I, II og III



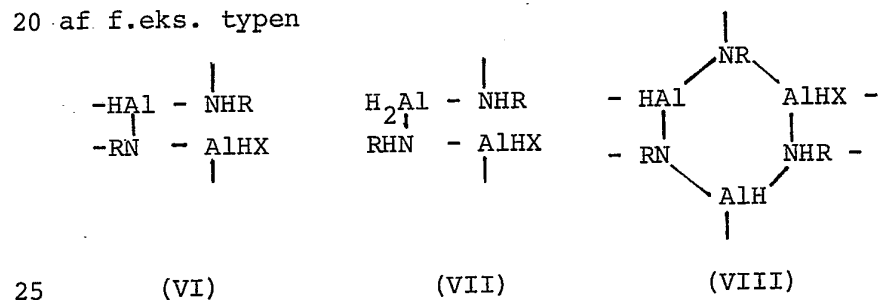
hvor de resterende valenser kan være delvis eller fuldstændigt mættede med hydrogen eller chlor og/eller kan være kondenseret med andre ringe af samme type eller af typen IV og V



15 til dannelsen af burlignende tredimensionale strukturer.

Den ovennævnte almene formel omfatter også forbindelser med en åben burlignende tredimensionel struktur hidrørende fra kondensation af de ovennævnte ringe med iminenheder og/eller 4- og/eller 6-leddede åbne ringe

20 af f.eks. typen



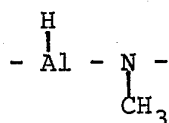
Den ovennævnte almene formel omfatter endvidere forbindelser, hvor grupperne AlXY og NHR kan ligge nær hinanden eller langt fra hinanden i molekylet, således at indbyrdes reaktion ikke er mulig uden en væsentlig strukturel omlejring.

Aluminiumpolyiminderivater samt fremgangsmåder til fremstilling heraf er kendte.

Således er reaktion mellem ether-dioxan-opløsnin-

ger af AlH_3 og methylamin blevet rapporteret af Wiberg og May i "Z. Naturforsch. 10b, 232 (1955)", ifølge hvilke forfattere det er muligt at opnå et i organiske opløsningsmidler uopløseligt stof, der havde en

5 polymerstruktur svarende til en poly-(N-methyliminoalan) indeholdende gentagelsesenheder af typen



10 Senere har Ehrlich og May i USA-patentskrift nr. 3.505.246 beskrevet fremstillingen af lignende forbindelser, som de kalder poly-(N-ethylalazener) og poly-(N-methylalazener) og definerer som langkædede lineære polymere forbindelser, hvori polymerisationsgraden for

15 enheden HAL-NR er mindst 10.

I beskrivelsen til dansk patentansøgning nr. 6136/74 er der desuden beskrevet fremstillingen af poly-(N-alkyl-iminoalaner) ved omsætning af alkalimetaller jordalkalimetallalanater med primære aminer.

20 Det har nu vist sig, at det er muligt at fremstille de omhandlede oligomere aluminiumhydridderivater ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der er ejendommelig ved, at man omsætter aluminiumhydrid, der er omdannet til kompleksforbindelser med Lewis-baser, med primære

25 aminer med formlen RNH_2 , hvor R har ovennævnte betydning, i nærværelse af aluminiumchlorid, idet omsætningen udføres i et opløsningsmiddel, der ikke indeholder nogen funktionel gruppe, som kan reagere med hydridhydrogenatomerne, og ved en temperatur i området fra -20°C til opløsningsmidlets kogepunkt.

30 Eksempler på aminer, der kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er isopropylamin, sec-butylamin, isobutylamin og tert-butylamin.

Som opløsningsmiddel kan der benyttes et carbonhydrid- eller etheropløsningsmiddel. Hvis omsætningen

35 udføres ved det anvendte opløsningsmidlets kogepunkt, må blandingens kogning ikke være langvarig.

Denne fremgangsmåde er fordelagtig på grund af

følgende faktorer:

- a) lave temperaturer, hvorved man undgår intramolekylære omlejringer og/eller intramolekylære reaktioner, som kan give anledning til ringslutning,
- 5 b) erstatning af nogle hydridhydrogenatomer med chloratomer, som stabiliserer de åbne strukturer,
- c) anvendelse af aminer indeholdende alkylgrupper med forgreninger, i α - eller β -stilling med hensyn til nitrogen, karakteriserede ved en høj sterisk hindring
- 10 f.eks. tert-butylamin.

De oligomere derivater ifølge opfindelsen kan sammen med overgangsmetalforbindelser anvendes som bestanddele af katalysator-systemer til polymerisation af olefiner, specielt diolefiner. Der opnås herved en højere polymerisationsgrad end med de kendte katalysatorsystemer af poly-(N-alkylimino-alaner) og overgangsmetalforbindelser, og dette medfører et lavere forbrug af overgangsmetalforbindelse.

Opfindelsen belyses nærmere ved hjælp af de efterfølgende eksempler.

20 Eksempel 1

En opløsning af 109 mmol LiAlH_4 i 100 ml diethylether sattes til en suspension af 104 mmol iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ i 40 ml diethylether, som omrørtes ved stuetemperatur. Derefter opvarmedes det hele til kogepunktet
 25 i 2,5 timer. Der frafiltreredes LiCl , og opløsningen koncentreredes ved afdampning af opløsningsmidlet under formindsket tryk og tilsattes 90 ml hexan. Der skete ingen udfældning af en lille smule uopløseligt materiale, som fjernedes ved filtrering.

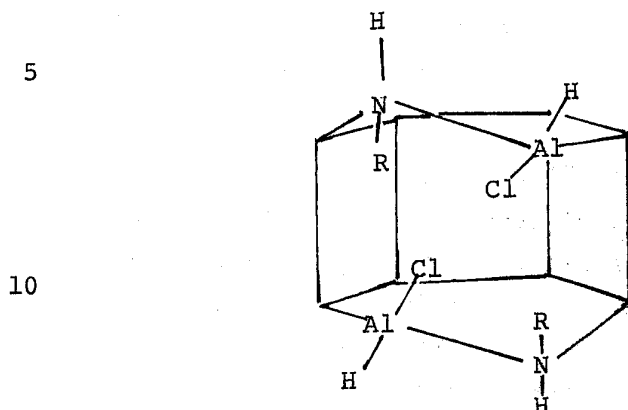
30 På opløsningen bestemtes følgende atomforhold

$$\text{N/Al} = 0,967, \quad \text{H}_{\text{aktivt}}/\text{Al} = 1,30.$$

Den således opnåede opløsning af forbindelsen tilsattes derefter en etheropløsning af AlCl_3 i en mængde svarende til et atomforhold $\text{Cl/Al} = 0,3$.

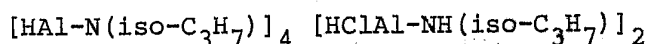
35 Opløsningsmidlet fjernedes fuldstændigt ved afdampning under formindsket tryk og erstattedes med n-hexan til opnåelse af en klar opløsning, for hvilken der bestemtes

$N/Al = 0,975$, $H_{\text{aktivt}}^5/Al = 0,969$, $Cl/Al = 0,30$
i overensstemmelse med erstatningen af hydridhydrogen-
atomer med chloratomer som vist i følgende formel.



Eksempel 2 (anvendelseseksempel)

15 Idet man arbejdede under en nitrogenatmosfære,
indførtes 90 ml hexan, 0,64 mmol $TiCl_4$ og en poly-(N-
isopropyliminoalan) med åben-bur-struktur og med følgen-
de formel



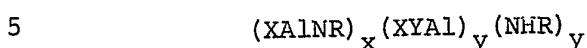
20 i en mængde ækvivalent med 0,8 atom Al i en flaske med
et rumfang på 200 ml, som på forhånd var tørret ved $130^\circ C$
og afkølet i en nitrogenstrøm.

Der udvikledes hydrogen og dannedes et brunt bund-
fald, og reaktionsblandingen ældedes i 10 minutter under
25 afbrudt omrøring og tilsattes derefter 20 g isopren.
Flasken lukkedes tæt til ved hjælp af en neoprenprop med
kapsellukke og anbragtes i en roterende holder i et bad,
som ved hjælp af en termostat holdtes på $30^\circ C$. Denne
temperatur holdtes i 2 timer, hvorefter flasken åbnedes,
30 og polymerisationen blev afbrudt ved tilsætning af en
lille smule methanol. Til blandingen sættes overskud af
methanol til koagulering af den rå polymer, og den koagu-
lerede polymer tørredes i vakuum ved $50^\circ C$. Der opnåedes
19,4 g polymer med følgende fordeling af monomerenheder-
35 ne:

96,8% 1,4 cis-; 0% 1,4 trans-; 0% 1,2- og 3,2% 3,4-struktur.
Total umættethed: 99,5%.

P A T E N T K R A V

1. Oligomere aluminiumhydridderivater til anvendelse som bestanddele af polymerisationskatalysatorsystemer, k e n d e t e g n e t ved, at de har den almene formel



hvor R betegner en alkylgruppe med 1-5 carbonatomer, X og Y, der kan være ens eller forskellige, betegner til aluminium direkte bundne hydridhydrogenatomer eller chloratomer, idet antallet af chloratomer er mindst 1 og lavere end $x + 2y$, og forskellen op til $x + 2y$ udgøres af hydridhydrogenatomer, og summen $(x + y)$ er et helt tal, der er mindre end eller lig med 10, idet x og y er fra nul forskellige hele tal, hvorhos x og y ikke nødvendigvis refererer til gentagne imin- eller aminenheder med samme sammensætning, hvad angår betydningerne af X og Y.

2. Fremgangsmåde til fremstilling af oligomere aluminiumhydridderivater ifølge krav 1, ved hvilken ét eller flere hydridhydrogenatomer erstattes med chlor ved tilstedeværelse af et chlorid, k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter aluminiumhydrid, der er omdannet til kompleksforbindelser med Lewis-baser, med primære aminer med formlen RNH_2 , hvor R har ovennævnte betydning, i nærværelse af aluminiumchlorid, idet omsætningen udføres i et opløsningsmiddel, der ikke indeholder nogen funktionel gruppe, som kan reagere med hydridhydrogenatomerne, og ved en temperatur i området fra $-20^{\circ}C$ til opløsningsmidlets kogepunkt.

Fremdragne publikationer:

DK ans. nr. 257/71 (patent nr. 142952), 5007/71, 5008/71.