



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

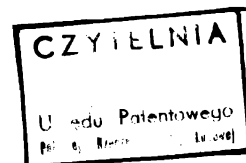
Int. Cl.³ C07F 5/06

Zgłoszono: 81 12 21 (P. 234349)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 82 10 25

Opis patentowy opublikowano: 1985 11 30



Twórcy wynalazku: Aleksandra Wolińska, Sergiusz Dzierzgowski, Andrzej Okniński,
Stanisław Pasynkiewicz

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania rozpuszczalnych polialumoksanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rozpuszczalnych polialumoksanów o wzorze ogólnym 1, w którym R i R' oznaczają takie same lub różne grupy alkilowe, X oznacza atom wodoru, chlorowca, grupę alkoksylową lub resztę kwasu organicznego zawierającą 2–20 atomów węgla, M oznacza atom metalu II-giej lub III-ciej grupy głównej układu okresowego pierwiastków, takich jak atom magnezu, boru, glinu oraz atom cynku, tytanu lub cyrkonu; l jest większe od 2, m jest równe zeru lub większe od zera a $m+n$ równe jest wartościowości metalu M. Związki te znajdują zastosowanie jako katalizatory polimeryzacji tlenków olefin, aldehydu octowego lub jako składniki katalizatorów polimeryzacji, oligomeryzacji, dysmutacji lub uwodornienia olefin.

Znany sposób wytwarzania alumoksanów polega na reakcji związku glinoorganicznego z wodą w stosunku molowym 1 : 0,5. Proces prowadzi się w sposób ciągły lub periodyczny, w niskiej temperaturze, stosując roztwór lub emulsję wody w rozpuszczalniku organicznym.

Znana jest również synteza alumoksanów polegająca na reakcji związku glinoorganicznego z zawiesinami hydratów soli metali w rozpuszczalniku organicznym.

Znany z publikacji A. Ston'a, K. Jones'a, A. W. Laubeugayer'a, Journal of Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 3177, sposób otrzymywania polialumoksanów polega na przeprowadzeniu reakcji związku glinoorganicznego z większą niż wynosi stosunek molowy 1 : 0,5 ilością wody. Przykładowo przy stosunku molowym związku glinoorganicznego 1 : 1 w wyniku hydrolizy i polikondensacji powstaje polimeryczny produkt o wzorze ogólnym 2, w którym R i l mają wyżej podane znaczenie. Reakcja ta zachodzi w dwóch etapach. Pierwszy — hydroliza prowadzi do otrzymania związku o wzorze R_2AlOH , a drugi — polikondensacja, do polimerycznego produktu końcowego o wzorze ogólnym 2. Prowadząc proces w niskiej temperaturze i/lub stosując związki glinoorganiczne zawierające grupy R o małej reaktywności w stosunku do wody, reakcję z wodą w stosunku 1 : 1 można zatrzymać po zakończeniu pierwszego etapu. Poddanie produktu pierwszego etapu (R_2AlOH) reakcji z następną cząsteczką R_3Al prowadzi do uzyskania alumoksanu, tak jak w reakcji związku glinoorganicznego z wodą w stosunku molowym 1 : 0,5. Reakcja z innym związkiem metaloorganicznym — związkiem cynkoorganicznym, przedstawiona w opisie patentowym nr 117973, daje w wyniku produkt zawierający glin i inny metal grupy głównej, na przykład cynk. Otrzymane produkty są związkami monomerycznymi.

Polimeryczny produkt uzyskany w wyniku przebiegu obu etapów reakcji z wodą, to jest hydrolizy i polikondensacji po oddzieleniu od rozpuszczalnika nie rozpuszcza się ponownie w rozpuszczalnikach organicznych.

Stosowane dotychczas sposoby wytwarzania umożliwiają otrzymywanie polialumoksanów zawierających ściśle określone ilości różnych grup alkilowych. Dotychczas nie otrzymano mieszanych polialumoksanów zawierających obok atomów glinu ściśle określoną ilość atomów innego metalu.

Celem wynalazku było opracowanie nowego sposobu wytwarzania rozpuszczalnych polialumoksanów oraz mieszanych polialumoksanów zawierających obok atomów glinu ściśle określoną ilość atomów innego metalu.

Sposób według wynalazku polega na reakcji związku glinoorganicznego o wzorze ogólnym R_3Al , w którym R oznacza grupę alkilową z wodą przy stosunku molowym związku glinoorganicznego do wody 1 : 1, w rozpuszczalniku organicznym, korzystnie w eterze etylowym, w temperaturze od $-70^\circ C$ do $20^\circ C$, aż do wydzielienia się 2 moli węgłowodoru na każdy mol użytego związku glinoorganicznego, a następnie po wydzieleniu polimerycznego produktu tej reakcji, o wzorze ogólnym 2, w którym R i l mają wyżej podane znaczenie, jego reakcji z kwasem Lewisa o wzorze ogólnym R'_mMX_n , w którym R', M, X, m i n mają wyżej podane znaczenie, przy stosunku molowym R_3Al do kwasu Lewisa 1 : 0,5 do 10 w rozpuszczalniku lub bez rozpuszczalnika w temperaturze do $10^\circ C$ do $50^\circ C$.

Sposób według wynalazku umożliwia uzyskanie rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych polialumoksanów zawierających ściśle określone ilości różnych grup alkilowych, grup alkilowych i atomów chlorowca lub różnych od glinu metali.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania, które nie ograniczają zakresu wynalazku.

Przykład I. Do oziębionego do temperatury $-70^\circ C$ roztworu 2,85 g (25 mmoli) trietyloglinu w 60 cm^3 eteru etylowego dodano 0,45 g (25 mmoli) wody. Reagenty mieszano i ogrzewano powoli do temperatury pokojowej w ciągu 6 godzin, aż do wydzielienia się 90–95% stechiometrycznej ilości gazu. Następnie oddestylowano eter etylowy do sucha uzyskując 1,80 g produktu w postaci białego, bezpostaciowego proszku. Produkt ten nie rozpuszcza się ponownie w świeżo dodanej porcji eteru etylowego lub innego rozpuszczalnika organicznego. Do otrzymanego proszku w temperaturze pokojowej dodano 2,85 g (mmoli) trietyloglinu. Po 24 godzinach reakcji w temperaturze pokojowej uzyskano 4,65 g (100% wydajności) rozpuszczalnego w rozpuszczalnikach organicznych produktu o wzorze $(EtAlO)_l(Et_3Al)_l$, w którym $l \approx 10$, w postaci lepkiej bezbarwnej cieczy, silnie dymiącej na powietrzu. Skład elementarny produktu obliczony dla wzoru sumarycznego $C_8H_{20}Al_2O$ wynosi: Al — 29,3%, Et — 62,36%; znaleziono: Al — 29,2%, Et — 61,21%. W widmie 1H NMR grupy etylowe tworzą triplet przy $\tau = 8,70$ ppm (CH_3) i kwartet przy $\tau = 9,47$ ppm (CH_2). W widmie w podczerwieni szerokie pasmo drgań rozciągających Al-O-Al występuje przy 800 cm^{-1} .

Przykład II. Do stałego produktu otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I z 2,85 g (25 mmoli) trietyloglinu i 0,45 g (25 mmoli) wody, dodano równomolową ilość trimetyloglinu otrzymując 3,60 g rozpuszczalnego w rozpuszczalnikach organicznych produktu o wzorze $(EtAlO)_l(Me_3Al)_l$, w którym $l \approx 10$, w postaci bezbarwnej, przezroczystej, lepkiej, silnie dymiącej dla wzoru sumarycznego $C_5H_{14}Al_2O$ wynosi: Al — 37,50%, Et — 20,13, Me — 31,25%; znaleziono: Al — 37,32, Et — 19,38%, Me — 32,10%. W widmie 1H NMR grupy metylowe tworzą singlet przy $\tau = 10,11$ ppm a grupy etylowe tworzą triplet przy $\tau = 8,70$ ppm (CH_3) i kwartet przy $\tau = 9,47$ ppm (CH_2). W widmie w podczerwieni szerokie pasmo drgań rozciągających Al-O-Al występuje przy 800 cm^{-1} .

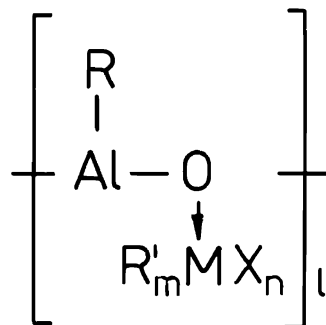
Przykład III. Do stałego produktu otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I z 2,85 g (25 mmoli) wody dodano równomolową ilość etylodichloroglinu, otrzymując 4,95 g rozpuszczalnego w rozpuszczalnikach organicznych produktu o wzorze $(EtAlO)_l(EtAlCl_2)_l$, w którym $l \approx 10$, o kondensacji miodu, co stanowi 100% wydajności. Skład elementarny produktu obliczony dla wzoru sumarycznego $C_4H_{10}Cl_2Al_2O$ wynosi: Al — 27,13%, Et — 29,14%, Cl — 35,76%; znaleziono: Al — 27,01%, Et — 29,01%, Cl — 35,21%. W widmie 1H NMR grupy etylowe tworzą triplet przy $\tau = 8,81$ ppm (CH_3) i kwartet przy $\tau = 9,72$ ppm (CH_2). W widmie w podczerwieni szerokie pasmo drgań rozciągających Al-O-Al występuje przy 800 cm^{-1} .

Przykład IV. Do stałego produktu opisanego w przykładzie I z 2,85 g (25 mmoli) trietyloglinu i 0,45 g (25 mmoli) wody dodano równomolową ilość BF_3 użytego w postaci kompleksu z eterem metylowym otrzymując 3,50 g produktu o wzorze $(\text{EtAlO})_l(\text{BF}_3)_l$, w którym $l \approx 10$, o konsystencji miodu, rozpuszczalnego w rozpuszczalnikach organicznych. Skład elementarny produktu obliczony dla wzoru sumarycznego $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlOBF}_3$, wynosi: Al — 19,28%, Et — 20,78%; znaleziono: Al — 19,15%, Et — 20,54%. Po ogrzaniu do około 60°C rozpuszczalny produkt rozkłada się ilościowo na gazowy BF_3 i biały proszek, substrat użyty do reakcji z BF_3 . Skład elementarny stałego produktu obliczony dla wzoru sumarycznego $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlO}$ wynosi: Al — 37,45%, Et — 40,34%; znaleziono: Al — 36,5% Et — 39,9%.

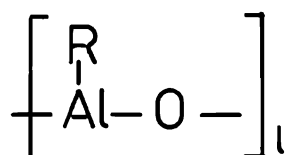
Przykład V. Do stałego produktu otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I z 2,85 g (25 mmoli) trietyloglinu i 0,45 g (25 mmoli) wody dodano równomolową ilość dimetylocynku, otrzymując 5,23 g rozpuszczalnego w rozpuszczalnikach organicznych produktu o wzorze $(\text{EtAlO})_l(\text{ZnMe}_2)_l$, w postaci lepkiej, bezbarwnej, przezroczystej cieczy, silnie dymiącej na powietrzu. Skład elementarny produktu obliczony dla wzoru sumarycznego $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{AlZnO}$ wynosi: Al — 16,28%, Et — 17,36%, Zn — 38,92%, Me — 17,96%; znaleziono: Al — 16,86%, Et — 18,16%, Zn — 38,11%, Me — 17,33%. W widmie ^1H NMR grupy metylowe tworzą singlet przy $\tau = 10,58$ ppm a grupy etylowe tworzą triplet przy $\tau = 8,70$ ppm (CH_3) i kwartet przy $\tau = 9,48$ ppm (CH_2). W widmie w podczerwieni szerokie pasmo drgań rozciągających Al-O-Al występuje przy 800 cm^{-1} .

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania rozpuszczalnych polialumoksanów o wzorze ogólnym 1, w którym R i R' oznaczają takie same lub różne grupy alkilowe, X oznacza atom wodoru, chlorowca, grupę alkoksylową lub resztę kwasu organicznego zawierającą 2–20 atomów węgla, M oznacza atom metalu II-giej lub III-ciej grupy głównej układu okresowego pierwiastków takich jak magnez, bor, glin oraz cynk, tytan lub cyrkon; l jest większe od 2, n jest równe zero lub większe od zera a $m + n$ równe jest wartościowości metalu M, **znamienny tym**, że związek glinoorganiczny o wzorze R_3Al , w którym R oznacza grupę alkilową poddaje się reakcji z wodą przy stosunku molowym związku glinoorganicznego do wody 1 : 1, w rozpuszczalniku organicznym, korzystnie w eterze etylowym, w temperaturze od -70°C do 20°C , aż do wydzielenia się 2 moli węgłowodoru na każdy mol użytego związku glinoorganicznego, co wskazuje na eliminację dwóch grup alkilowych, a następnie wydzielony przez oddestylowanie rozpuszczalnika produkt o wzorze ogólnym 2, w którym R i l mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z kwasem Lewisa o wzorze ogólnym $\text{R}'_m\text{MX}_n$, w którym R', M, X, m i n mają wyżej podane znaczenie, przy stosunku molowym R_3Al do kwasu Lewisa 1 : 0,5 do 10, w rozpuszczalniku lub bez rozpuszczalnika, w temperaturze od 10°C do 50°C .



WZÓR.1



WZÓR 2