

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

83 452

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.02.1973 (P. 160517)

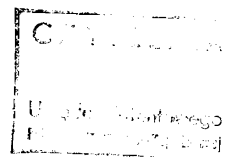
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.1974

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1976

MKP C07f 5/06

Int. Cl². C07F 5/06



Twórcy wynalazku: Marek Boleśławski, Stanisław Pasynkiewicz, Krzysztof Jaworski,
Andrzej Sadownik

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

Sposób wytwarzania kompleksów eterowych alumoxanów alkilowych lub alkilochlorowcowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania eterowych kompleksów związków metaloorganicznych o ogólnym wzorze $R_nX_{4-n}Al_2O$, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy, ewentualnie rozgałęziony, a X oznacza atom chloru, bromu lub jodu, n oznacza liczbę równą 2, 3 lub 4.

Związki te są wykorzystywane jako aktywne katalizatory polimeryzacji i kopolimeryzacji tlenku propyleny, tlenku styrenu oraz cyklicznych eterów, dlatego otrzymanie ich w stanie czystym lub w postaci ich kompleksów z eterami jest szczególnie pożądane. Ponieważ eterowe kompleksy alumoxanów są bardzo dobrze rozpuszczalne w węglowodorach alifatycznych i aromatycznych oraz eterach, więc można przyrządzać roztwory o odpowiednim stężeniu wymaganym w danym procesie polimeryzacji i kopolimeryzacji.

W dotychczasowej praktyce związki te otrzymuje się na drodze częściowej hydrolizy wodą eterowych kompleksów związków trójalkiloglinowych, dwualkilochlorowcoglinowych oraz alikolodwuchlorowcoglinowych.

Sposobem tym nie udaje się jednak syntezować eterowych kompleksów związków typu $=Al-O-Al=$ zawierających rodniki metylowe, gdyż tworzą się związki polimeryczne nie mające aktywności katalitycznych.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania kompleksów eterowych alumoxanów alkilowych lub alkilochlorowcowych o ogólnym wzorze $R_nX_{4-n}Al_2O$, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy ewentualnie rozgałęziony, X oznacza atom chloru, bromu lub jodu, a n oznacza liczbę 2, 3 lub 4, który to sposób zapewniłby dużą czystość produktu końcowego i nie powodowałby powstawania ubocznych związków mogących obniżać aktywność katalityczną.

W sposobie według wynalazku jako produkt wyjściowy stosuje się trójalkiloglin, dwualkilochlorowcoglin, alikolodwuchlorowcoglin, żółtą odmianę polimorficzną tlenku ołowianego oraz eter etylowy, dioxan lub tetrahydrofuran. Sposób wytwarzania kompleksów eterowych alumoxanów alkilowych lub alkilochlorowcowych według wynalazku polega na tym, że do zawiesiny tlenku ołowianego w postaci żółtej odmiany polimorficznej w rozpuszczalniku organicznym zwłaszcza takim jak n-heksan, benzen, ksylen lub ich mieszaniny dodaje się w atmosferze oczyszczonego gazu obojętnego, korzystnie argonu lub azotu, związki glikoorganiczne o ogólnym wzorze R_mAlX_{3-m} , w którym R i X mają wyżej podane znaczenie a m oznacza liczbę całkowitą mniejszą od 3

i reakcję prowadzi się w ciągu 0,5–140 godzin, w temperaturze 18–135°C a po jej ukończeniu dodaje się eter etylowy lub dioxan-1,4 lub tetrahydrofuran, a następnie produkt końcowy oczyszcza przez dwukrotną destylację najpierw w warunkach ciśnienia $p=1-10$ mm Hg i $p=10^{-6}$ mm Hg.

Przedmiot wynalazku jest bliżej wyjaśniony na przykładach wykonania, które jednakże nie ograniczają jego zakresu.

Przykład I. Do zawiesiny tlenku ołowianego w ilości 20,0 g (0,0896 mola) w 19,0 ml benzenu dodaje się w temperaturze 80°C w ciągu 1 godziny 16,49 g (0,1792 mola) trójmetyloglinu i utrzymuje temperaturę 80°C przy jednoczesnym mieszaniu przez 0,5 godziny. Po zakończeniu reakcji dodaje się w temperaturze 35°C w czasie 1 godziny, nadmiar eteru etylowego w ilości 70 ml. odstawia w celu sedymentacji ciał stałych. Po sedymentacji odsącza się warstwę organiczną i dwukrotnie ekstrahuje 10 ml porcjami eteru etylowego pozostały w reaktorze osad, a ekstrakty dołącza do przesączu. Całość poddaje się destylacji wstępnej pod ciśnieniem 1 mm Hg w temperaturze 20°C a następnie pozostałość po destylacji wstępnej destyluje pod ciśnieniem 10^{-6} mm Hg, aż do uzyskania stałej masy. Niedestylująca pozostałość, kompleks eterowy alumoxanu czterometyldwuglinowego, jest lepka, bezbarwną cieczą dobrze rozpuszczającą się w rozpuszczalnikach alifatycznych, aromatycznych oraz eterze etylowym. Wydajność syntezy wynosi 12,5%, skład uzyskanego produktu jest następujący: (w procentach wagowych):

CH₃—29,6 Al—26,3 C₄H₁₀O—36,0
obl.: CH₃—29,4 Al—26,5
C₄H₁₀O—36,3

Przykład II. Do zawiesiny tlenku ołowianego w ilości 24,2 g (0,1084 mola) w 33,4 ml n-hexanu dodaje się w temperaturze 18–25°C 20 g (0,2168 mola) dwumetylochloroglinu w ciągu 1 godziny. Po zakończeniu dozowania dwumetylochloroglinu jeszcze przez 10 godzin utrzymuje się temperaturę 18–25°C przy jednoczesnym silnym mieszaniu, po czym dodaje w ciągu 1 godziny nadmiar eteru etylowego w ilości 40 ml i odstawia w celu sedymentacji ciał stałych. Po sedymentacji warstwę organiczną sączy się do odbieralnika, a pozostały osad przemywa dwukrotnie 10 ml porcjami eteru etylowego i dołącza do przesączu. Całość przesączu wraz z ekstraktami poddaje się dwukrotnej destylacji w analogicznych warunkach jak w przykładzie I. Uzyskuje się 5,0 g kompleksu eterowego alumoxanu trójmetylochlorodwuglinowego. Wydajność wynosi 15%, a skład uzyskanego produktu jest następujący:

CH₃—20,0 Cl—15,9 Al—23,8 C₄H₁₀O—33,0
[obl.: CH₃—20,1 Cl—15,6 Al—24, C₄H₁₀O—33,0]

Przykład III. Do zawiesiny tlenku ołowianego w ilości 24,2 g (0,1084 mola) w 31 ml benzenu dodaje się w temperaturze 80°C 25% roztwór w ilości 97,6 g w tym 24,4 g (0,2168 mola) metyldwuchloroglinu w ciągu 1 godziny, po czym jeszcze przez 4 godziny utrzymuje temperaturę 80°C, a następnie w temperaturze 35°C dodaje w nadmiarze eteru etylowego w ilości 50 ml w ciągu 1 godziny. Po sedymentacji warstwę organiczną odsącza się, a pozostałość w reaktorze przemywa dwukrotnie 10 ml eteru etylowego i ekstrakty dołącza do przesączu. Całość poddaje się dwukrotnej destylacji w analogicznych warunkach jak opisane w przykładzie I. Uzyskuje się 4,2 g kompleksu eteru etylowego z alumoxanem dwumetyldwuchlorodwuglinowym. Wydajność syntezy wynosi 12,8%, a skład produktu końcowego jest następujący:

CH₃—12,9 Al—23,0 Cl—30,1 C₄H₁₀O—32,3
[Obl.: CH₃—12,8 Al—23,1 Cl—29,9 C₄H₁₀O—31,6].

Przykład IV. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I z tym, że zamiast eteru etylowego dodaje się nadmiar dioxanu-1,4 w ilości 30 ml, a następnie pozostałość w reaktorze ekstrahuje dwukrotnie 5 ml porcjami dioxanu-1,4 i destyluje dwukrotnie. Otrzymuje się 3,8 g kompleksu alumoxanu czterometyldwuglinowego z dioxanem-1,4. Wydajność syntezy wynosi 15,0%, a skład produktu końcowego:

CH₃—28,3 Al—24,0 C₄H₈O₂—40,1
[obl.: CH₃—27,5 Al—24,8 C₄H₈O₂—40,4].

Przykład V. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie II z tym, że zamiast eteru etylowego dodaje się nadmiar dioxanu-1,4 w ilości 40 ml i po dwukrotnej ekstrakcji pozostałości w reaktorze 5 ml porcjami dioxanu-1,4 postępuje dalej analogicznie jak w przykładzie II. Uzyskuje się 4,5 g kompleksu alumoxanu trójmetylochlorodwuglinowego z dioxanem-1,4. Wydajność syntezy wynosi 14,5% a czystość produktu końcowego jest nie mniejsza niż produktów w przykładach I do IV.

Przykład VI. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie III z tym, że zamiast eteru etylowego dodaje się nadmiar dioxanu-1,4. Otrzymuje się 4,0 g kompleksu alumoxanu dwumetyldwuchlorodwuglinowego

z dioxanem-1,4. Wydajność syntezy wynosi 12,5% a czystość produktu końcowego jest nie mniejsza niż produktów w przykładach I do IV.

Przykład VII. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I z tym, że zamiast trójmetyloglinu dodaje się 20,4 g (0,1792 mola) trójetyloglinu. Otrzymuje się 16,0 g kompleksu alumoxanu czteroetylodwuglinowego z eterem etylowym. Wydajność syntezy wynosi 13,0 g, a czystość produktu końcowego jest nie mniejsza niż produktów w przykładach I do IV.

Przykład VIII. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie VII z tym, że zamiast eteru etylowego dodaje się dioxanu-1,4. Otrzymuje się 17,0 g kompleksu alumoxanu czteroetylodwuglinowego z dioxanem-1,4. Wydajność syntezy wynosi 12,8%, a czystość produktu końcowego jest nie mniejsza niż produktów w przykładach I do IV:

Przykład IX. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie II z tym, że zamiast dwumetylochloroglinu dodaje się 29,5 g (0,2168 mola) dwumetylobromoglinu. Otrzymuje się 8 g kompleksu alumoxanu trójmetylobromodwuglinowego z eterem etylowym. Wydajność syntezy wynosi 16%, a czystość produktu końcowego jest nie mniejsza niż w przykładach I do IV.

Przykład X. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie II z tym, że zamiast dwumetylochloroglinu dodaje się 40,0 g (0,2168 mola) dwumetylojodoglinu. Otrzymuje się 9 g kompleksu alumoxanu trójmetylojodoglinowego z eterem etylowym. Wydajność syntezy wynosi 15,0%, a czystość produktu końcowego jest nie mniejsza niż produktów w przykładach I do IV.

Przykład XI. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie III z tym, że zamiast metylochwloroglinu dodaje się 221 g 20% roztworu metylochwujodoglinu – 54,2 g (0,2168 mola). Otrzymuje się 8,5 g kompleksu alumoxanu dwumetylodwujododwuglinowego z eterem etylowym. Wydajność syntezy wynosi 12,5% a czystość produktu końcowego jest nie mniejsza niż produktów w przykładach I do IV:

Przykład XII. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I z tym, że zamiast trójmetyloglinu dodaje się 28 g (0,1792 mola) trójpropyloglinu.

Otrzymuje się kompleks eterowy alumoxanu czteropropylochwuglinowego z wydajnością 17%, a czystość produktu jest nie mniejsza niż produktów w przykładach I do IV.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kompleksów eterowych alumoxanów alkilowych o ogólnym wzorze $R_nX_{4-n}Al_2O$, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy ewentualnie rozgałęziony, X oznacza atom chloru, bromu lub jodu, a n oznacza liczbę 2, 3, 4, z n a m i e n n y t y m, że do zawiesiny tlenku ołowianego w postaci żółtej odmiany polimorficznej w rozpuszczalnikach organicznych dodaje się, w atmosferze oczyszczonego gazu obojętnego korzystnie argonu lub azotu, związki glinoorganiczne o ogólnym wzorze R_mAlX_{3-m} , w którym R i X mają wyżej podane znaczenie, a m oznacza liczbę całkowitą mniejszą od 3 i reakcję prowadzi się w ciągu 0,5–140 godzin w temperaturze 18–135°C, a po jej ukończeniu dodaje się eter etylowy lub dioxan-1,4 lub tetrahydrofuran, a następnie otrzymany produkt końcowy oczyszcza przez dwukrotną destylację najpierw w warunkach ciśnienia 1–50 mm Hg, a następnie 10⁻⁶ mm Hg.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalniki organiczne stosuje się korzystnie n-heksan, benzen, ksylen lub ich mieszaniny.

