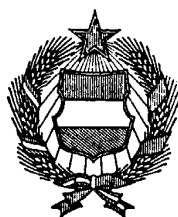


MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

180936

A bejelentés napja: 1978. X. 30. (SA—3145)

Hollandia-i elsőbbsége: 1977. X. 31. (7711923)

Közzététel napja: 1982. VIII. 30.

Megjelent: 1984. VI. 30.

Nemzetközi
csztályjelzet:

NSZO₃
C 07 F 3/02
C 08 F 4/42



Feltaláló:

Van Den BERG Cornelis Emile Petrus Valerius,
vegyészmérnök, Geleen, Hollandia

Szabadalmas:

Stamicarbon B. V., Geleen, Hollandia

Eljárás magnézium-alkanolát- és -cikloalkanolát-oldatok előállítására

1

A találmány tárgya eljárás $Mg(OR)_2$ általános képletű magnéziumalkanolátok és -cikloalkanolátok szénhidrogén oldatainak előállítására, ahol a képletben az R csoportok jelentése 3—30 szénatomos — azonban a két csoportban összesen legalább 7 szénatomos — alkil- vagy cikloalkilcsoport.

A találmány szerinti eljárással előállított vegyületekben a szerves csoportok oxigénatom közvetítésével kapcsolódnak a magnéziumhoz. Megjegyezzük, hogy azokat a fémvegyületeket, különösen magnéziumvegyületeket, amelyekben valamilyen szerves csoport fématomhoz, különösen magnéziumatomhoz szénatomon át kapcsolódik, fémorganikus vegyületeknek, illetve magnéziumorganikus vegyületeknek nevezzük és azok nem tévesztendőek össze az itt tárgyalt vegyületekkel.

A találmány szerinti eljárással előállított vegyületek szénhidrogén oldatai katalizátorként használhatók Ziegler-típusú katalizátorokban, olefinek polimerizálásánál.

A magnézium-alkanolátok és előállításuk módja is régóta ismertek. Gmelin Szervetlen Kémiai Kézikönyve (Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Ausgabe, Magnesium, System No. 27, Band A, 315. és 316. oldalak) szerint már a századfordulón ismeretes volt, hogy a magnézium szobahőmérsékleten vízmentes metil-alkoholban magnézium-metilát keletkezése közben oldódik.

2

A magnézium és az etil-alkohol reakciója már nehezebb, míg a propil-alkohollal vagy magasabb alkohollal való reakciók már igen nehezen folytathatók le, például csak gázfázisban és hevített magnéziummal, vagy egyáltalán nem mennek végbe. Módszerek találhatók még a magnézium-alkanolátok előállítására Beilstein Szerves Kémiai Kézikönyvében (Handbuch der Organischen Chemie) a metil-alkohol, etil-alkohol, propil-alkohol, izopropil-alkohol és a magasabb alkoholok címszavaknál is (az alapkötetben és a kiegészítő kötetekben 19, 20 és 24-es rendszámok alatt).

A magnézium-metanolát metil-alkoholban oldódik. A magnézium-etanolát viszont már lényegesen kevésbé oldható etilalkoholban és ahogyan növekszik az alkoxicsoport szénatomjainak száma, úgy csökken tovább mégpedig gyorsan, az oldékonyság a megfelelő alkoholban. És valóban, a magnézium-propilát vagy -izopropilát a megfelelő alkoholban már lényegében oldhatatlan.

A 2 570 058 lajstromszámú Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírás szerint a magnézium legalább 4 szénatomot tartalmazó alkoholokkal reagáltatható, ha a reakciót kloroform vagy tetraklór-metán és katalitikus mennyiségű higanyvegyület jelenlétében folytatják le. Ha a magnéziumot például n-amil-alkohollal, kismennyiségű higanyvegyület jelenlétében, de

180936

kloroform vagy tetraklór-metán nélkül reagáltatják, a reakció csakhamar megáll és a fém-magnézium felületén bevonat észlelhető.

Ha azonban a reakciót 95% n-amil-alkohol és mindössze 5% tetraklór-metán keverékével és katalitikus mennyiségű higanyvegyülettel folytatják le, a reakció mindaddig tart, míg a magnézium teljesen fel nem oldódott. A klórvegyületnek tehát nyilvánvalóan szolubilizáló, oldatbavívő hatása van. Ez a hatás akkor is észlelhető, ha alkohol és szénhidrogén oldószer elegyét használjuk. Semmiféle közlés nem található azonban a szénhidrogénekben való oldhatóságról.

A magnézium aroxidok, különösen a magnézium-fenolat, ugyancsak jól ismert vegyületek. A magnézium-fenolat vizes közegben állítható elő fenolból és magnézium-oxidból vagy -hidroxidból.

Az 1,3-diketonok magnézium-kelátjai közül az irodalomban elsősorban a magnézium-acetil-acetonátot említik, amely acetyl-acetonáttól magnézium-karbonáttal vízben vagy magnézium-oxiddal alkoholban végrehajtott reakcióval állítható elő.

A 70 17569 számú hollandiai szabadalmi bejelentésünkben leírtuk, hogy a magnézium-alkoholátok szénhidrogénekben nem oldódnak vagy csak erősen viszkózus oldatok keletkezése közben vihetők oldatba. E szabadalmi bejelentésben néhány műszaki intézkedést is említettünk, amelyek célja kevésbé sűrűn folyó oldatok előállítása. Feltételezzük, hogy e sűrűn folyó oldatokban valamiféle, a Bryce-Smith és Wakefield által a J. Chem. Soc. 1964. (július) 2483-5. oldalakon leírtakhoz hasonló magnézium-plimerrek lehetnek jelen.

A hivatkozott szabadalmi bejelentésben azonban nem ismertettünk közvetlen módszert a magnézium-alkanolátok oldatbevitelére és a leírt módszerek eredményét is sok esetben kevésbé kielégítőnek találtuk azóta.

Kutatásaink során most meglepő módon azt találtuk, hogy az oxigéntartalmú szerves magnéziumvegyületek csak enyhén viszkózus oldatokat kapjuk, ha az $Mg(OR)_2$ általános képletű magnéziumvegyületet, amelyben R jelentése a már megadott, a magnéziumvegyület mennyiségére számítva legalább 5 mól% mennyiségű, valamely, $MtOp(OR)_q-2p$ általános képletű átmeneti fémvegyület hozzáadása mellett, ahol Mt egy átmeneti fém, így titán, vanádium, cirkónium, króm, molibdén; p értéke 0—1, q az esetleg 2p-vel csökkentett vegyértékek száma, R' 1—20 szénatomos alkilcsoport, szénhidrogén oldószerben oldunk.

Az $Mg(OR)_2$ általános képletű magnéziumvegyületek szénhidrogén oldószerben — előnyösen enyhe melegítés közben, — feloldhatók, ha közben a fenti átmeneti fémvegyületet adjuk a rendszerhez. A rendszert általában legalább 50 °C, előnyösen 70 °C hőmérsékletre melegítjük. Alacsony forráspontú oldószer, így propán, bután vagy pentán esetében nyomás alatt kell dolgoznunk. Ha egyéb szempontok, például

a termék oldat szándékolt alkalmazási területei nem követelik meg az ilyen alacsony forráspontú oldószer alkalmazását, a légköri nyomáson való munka érdekében előnyösebben magasabb forráspontú oldószeret használhatunk. Az oldás műveletét ilyenkor előnyösen enyhe melegítéssel és visszafolyató hűtő alkalmazásával végezzük. Ha még magasabb forráspontú szénhidrogéneket használunk oldószerekként, magasabb, például 100 °C vagy akár 200 °C fölötti hőmérsékleten is dolgozhatunk, ami egyes esetekben előnyösebbnek bizonyul és mindenképpen növeli a konverzió és az oldódás sebességét. Gazdaságossági okokból azonban a sima oldódáshoz szükségesnél magasabb hőmérsékletet ne válasszunk.

Jóllehet a rövidszénláncú alkoholok magnézium-alkanolátjait közvetlenül magnéziumból és a szóban forgó alkoholból is előállíthatjuk, az 5 vagy ennél nagyobb szénatomszámú alkilcsoportokat tartalmazó magnézium-alkanolátokat rendszerint úgy állítjuk elő, hogy az alacsonyabb szénatomszámú alkoholok magnézium-alkanolátjaiból, például magnézium-metanoláttól, magnézium-etanoláttól vagy magnézium-izopropanoláttól indulunk ki és ezeket magasabb szénatomszámú alkohollal, például hexanollal, oktanollal, dekanollal stb. melegítve, a magasabb szénatomszámú alkohol magnézium-alkanolátjává alakítjuk, miközben az alacsonyabb szénatomszámú alkohol felszabadul. Az ilyen típusú reakciók hátránya azonban, hogy alacsonyabb szénatomszámú alkohol eltávolítása a reakciókeverékből rendszerint igen tökéletlen, ezért a reakció nem válik teljessé. Ha például magnézium-izopropanolátot szénhidrogén oldószerben egy vagy mindkét izopropoxi-csoport kicseréléséhez elegendő mennyiségű dekanollal melegítünk, a szabadabbá váló izopropil-alkoholt kezdetben forralással távolítjuk el a reakciókeverékből. Csakhamar azonban a magnézium-izopropanolát-dekanolát vagy a magnézium-didekanolát igen viszkózus szénhidrogén oldata jön létre. Ebből a nagyon viszkózus masszából az izopropil-alkohol forralással azonban többé már nem távolítható el és a reakció az átalakulás teljessé válásáig nem folytatható. A magnézium-didekanolát előállításához kívánt esetben nagy dekanol felesleget alkalmazhatunk és az erős hígítás hatására a reakció teljessé tehető ugyan, a decil-alkohol felesleg helyettesítése azonban a rendszerint a dekanolénál (231 °C) alacsonyabb forráspontú szénhidrogén oldószerrel, munkaigényes és költséges.

A találmány szerinti eljárás különösen alkalmas arra, hogy az alkilcsoportokban 1—3 szénatomot tartalmazó magnézium-alkanoláttól szervesen kötött oxigént tartalmazó átmeneti fémvegyület, például valamilyen tetraalkoxi-titánvegyület hozzáadásával közvetlenül állítsunk elő az alkoxicsoportban a kiindulási vegyületnél nagyobb szénatomszámú alkoxicsoportokat tartalmazó magnézium-alkanolátot, valamely 1—3 szénatomszámú magnézium-alkanolát és vala-

milyen magasabb szénatomszámú, például 4—30 szénatomszámú alkanol reakciója során.

Ha magnézium-izopropanolátot például a magnézium mennyiségére vonatkoztatva 20 mól⁰/₀ mennyiségű tetrabutoxi-titánnal és egy vagy két egyenértékűnyi mennyiségű dekanollal szerves oldószerbe viszünk és a keveréket melegítjük, a magnézium-izopropanolát-dekanolát vagy a magnézium-didekanolát kisvizkozitási oldata keletkezik, melyből a szabaddá vált izopropil-alkoholt a reakció teljessé válásáig könnyen elpárologtathatjuk. E reakcióhoz előnyösen olyan oldószert választunk, amely az izopropil alkoholtól desztillálással elválasztható.

Az alkalmazott oldószerek és a termékként kapott oldatnak — az oxigéntartalmú szerves vegyületeken kívül — nem vagy csak kis mennyiségben szabad oxigénvegyületeket, például a magnézium-alkoholát és a magasabb alkohol reakciója során keletkezett alacsonyabb szénatomszámú alkoholt, tartalmazniok. Az ilyen vegyületekben jelenlevő oxigén mennyisége, mindenesetre ne legyen nagyobb annak az oxigénnek a mennyiségénél, amellyel a szerves csoport a fémhez kapcsolódik. Előnyös, ha ilyen vegyületek nincsenek jelen, ezért kívánatos a képződő alkohol és a szénhidrogén oldószer hatékony szétválasztása.

A magnézium-izopropanolát és a dekanol reakciójának példája kapcsán mondottak természetesen bármely más, legfeljebb 3 szénatomot tartalmazó magnézium-alkanolát magasabb szénatomszámú alkanollal, például 4—30 szénatomszámú alkanollal végrehajtott reakciójára is érvényes.

Bár a magnézium-alkoholátok közvetlenül butil-alkoholból vagy pentil-alkoholból is előállíthatók, majd ezt követően magasabb szénatomszámú alkoholokkal hasonló módon reagáltathatók. Megállapításunk szerint azonban az ilyen típusú eljárás nem előnyös. Sokkal könnyebb a metanolátot, etanolátot, propanolátot vagy az izopropanolátot előállítani, ezért valamely magnézium-alkoholát magasabb alkanolból való előállításánál e kiindulási anyagokat részesítjük előnyben. Megállapításunk szerint a magnézium-butanolát vagy -pentanolát előállítása valamilyen alacsonyabb szénatomszámú alkohol magnéziumvegyülete útján könnyebb mint a közvetlen úton. Ezért ezekben az esetekben az alacsonyabb szénatomszámú alkanolátok útján való előállítást is előnyben részesítjük.

Azt találtuk, hogy előnyös, ha az oldandó magnézium-alkoholátok alkoxicsoportjainak egyike legalább 5 szénatomot tartalmaz, min-hogy az oldékonyság az alkoxicsoportok szénatomszámának emelkedésével növekszik.

Megállapítottuk, hogy az átmeneti fémvegyületek nélkül már 0,5 mólosnál kisebb, tehát például már 0,1 vagy 0,2 mólos koncentrációkban is igen viszkózus oldatok vagy éppen szilárd gélek keletkeznek, amelyeket igen nehéz vagy éppen lehetetlen kezelni vagy feldolgozni. Azt találtuk, hogy azoknak a magnéziumalkoholátoknak az oldatai, amelyekben egymástól különbö-

ző alkoxicsoportok kötődnek a magnéziumhoz, kevésbé viszkózusak mint azokéi, amelyekben az alkoxicsoportok azonosak. Ezért az eltérő alkoxicsoportokat tartalmazó magnézium-alkoholátokat részesítjük előnyben.

A különböző alkoholátok ilyen oldatait oly módon is előállíthatjuk, hogy valamilyen kisebb szénatomszámú alkoxicsoporttal rendelkező magnézium-alkoholát és valamilyen nagyobb szénatomszámú alkoxicsoportot tartalmazó magnézium-alkoholát, például magnézium-diizopropanolát és magnézium-didekanolát keverékét melegítjük.

Az átmeneti fémvegyületekben az oxigénatom közvetítésével valamilyen átmeneti fématomhoz kapcsolódó szerves csoportok 1—20. előnyösen 4—8 szénatomot tartalmazhatnak. Jó eredményeket értünk el az átmeneti fémek alkanolátjaival. Alkalmasságát átmeneti fémvegyületek a titán-, cirkónium-, vanádium- és a krómvegyületek, amelyek közül a legelőnyösebbeknek a titánvegyületeket találtuk. Az ilyen titánvegyületek közül különösen jó eredményeket kaptunk a titán-tetrabutanolát vagy tetrabutoxi-titán (rövidítéssel TBT) esetében.

A találmány szerint a csak enyhén viszkózus oldatokat úgy állíthatjuk elő, hogy valamilyen magnézium-alkanolátot szénhidrogén oldószerben oldunk, amikoris igen viszkózus oldat keletkezik. Ehhez az oldathoz adjuk azután az átmeneti fémvegyületet, aminek hatására a viszkózitás erősen csökken. A célt természetesen csak az ilyen szénhidrogénekben oldható magnézium-alkanolátok esetében érhetjük el.

A magnézium-alkanolátot előnyösen az átmeneti fémvegyület jelenlétében oldjuk.

Az átmeneti fémvegyületet a magnéziumvegyület mennyiségére vonatkoztatva legalább 5 mól⁰/₀ mennyiségben alkalmazzuk és ennek az aránynak elvileg nincs felső határa. Gyakorlati okokból azonban az átmeneti fémvegyület mennyiségét nem választjuk túl nagyra és a vegyületet előnyösen nem alkalmazzuk a szükségesnél nagyobb mennyiségben. A magnéziumvegyület oldatának viszkózitása a körülmények függvényében adott átmeneti fémvegyület koncentráció fölött már nem csökken, ezért ennél nagyobb mennyiséget általában nem alkalmazunk. Az átmeneti fémvegyület legjobb eredményt adó mennyiségét kísérleti úton egyszerűen határozhatjuk meg. Az átmeneti fémvegyület hatékonysága az átmeneti fém és a szerves csoportok függvénye. A titán-alkoholátok igen hatékonyak, míg a cirkónium-alkoholátokból nagyobb mennyiségeket kell alkalmaznunk. Általában azt tapasztaltuk, hogy elegendő az átmeneti fémvegyületet a magnéziumvegyületre számítva 100 mól⁰/₀-nál kisebb mennyiségben használni. Az esetek többségében legfeljebb 60 mól⁰/₀-ot, többnyire pedig legfeljebb 35 mól⁰/₀-ot alkalmazunk. A legjobb eredményeket, tehát a legkisebb mennyiségű átmeneti fémvegyülettel a legkevésbé viszkózus oldatokat a titán-tetraalkoholátokkal kaptuk. E vegyületekből már 5 mól⁰/₀ mennyiséget használva olyan oldatokat

kapunk, amelyek jól kezelhetők, azonban még mindig enyhén viszkózusak. Az ilyen típusú oldatok a szobahőmérséklet alatti és különösen 0 °C alatti hőmérsékleteken, amelyekkel a mérésélt éghajlatú övezetekben a szabadban való tárolás során számolnunk kell, igen viszkózusakká válhatnak. Ezért előnyösen legalább 15 mól% mennyiségű titán-alkoholátot használunk olyan adatok előállítására, amelyek alacsony, például -10 °C körüli hőmérsékleten való tartós tárolás során is kis viszkozitásúak maradnak.

Az ilyen titán-tetraalkoxidokat a nagyobb hatékonyság érdekében ezért legfeljebb 60 mól%, előnyösen pedig legfeljebb 35 mól% mennyiségben alkalmazzuk. Az egyéb átmeneti fémek vegyületeit rendszerint ennél nagyobb mennyiségben használjuk.

A találmány szerinti eljárásban oldószerként alkalmazott szénhidrogének alifásak vagy cikloalifásak, így például propán, bután, izobután, egy vagy több pentán, hexán, heptán stb., ciklopentán, ciklohexán és ezek homológjai stb. lehetnek, de jól használhatók az aromás szénhidrogének is. Gyakorlati szempontokból az alifás vagy cikloalifás szénhidrogéneket találtuk előnyösebbeknek.

Az alacsonyabb szénatomszámú szénhidrogéneket, így a propánt és a butánt csak nyomás alatt használhatjuk. Előnyösen a légköri nyomáson cseppfolyós oldószereket alkalmazzuk. Jól használhatók az alifás és cikloalifás szénhidrogéneket tartalmazó ásványolajpárlatok is, amelyek tág határok között változó mennyiségekben tartalmazhatnak aromás szénhidrogéneket. A túl magas forráspontú szénhidrogén párlatok használatát nem találtuk előnyösnek, minthogy ezek a molekulásúly növekedésével egyre viszkózusabbakká válnak. Vizsgálataink szerint előnyös, ha az oldószer 300 °C alatti, előnyösen 200 °C alatti, még inkább 120 °C alatti forráspontú vagy, ha forrási tartományának felső határa e hőmérsékleteket nem haladja meg.

A magnézium-alkoholátok ilyen oldatai például katalizátor összetevőkként és szerves vegyipari szintézisekben használhatók.

A találmány szerinti eljárást az alábbi néhány példán mutatjuk be részletesebben.

1. példa

Mg(OC₁₀H₂₁)₂ oldat készítése

48 g magnéziumforgácsot és egy csipetnyi jódot 2 literes, keverővel és visszafolyató kondenzátorral ellátott háromnyakú lombikba visszük és cseppenként 0,5 liter vízmentes metil-alkohol adunk hozzá. A reakció erőteljesen folyik le és viszkózus fehér massa keletkezik. Ekkor feleslegben (0,5 liter) 1-dekanolt adunk a reakciókeverékhez és azt 70 °C-on 3 órán át keverjük. Az alkoholt vákuumban elpárologjuk. Szűrészínű szilárd masszát kapunk, amihez 1,5 liter vízmentes gázolint és 0,2 mól (68 ml) tetrabutoxi-titánt adunk. A 70 °C-on végrehajtott keverés közben a szilárd massa teljesen felol-

dódik. A szobahőmérsékletre történt lehülés után az oldat hígfolyós marad.

5 2. példa

Mg(iOC₃H₇) (OC₁₀H₂₁) oldat készítése

250 ml gázolint, 40 mmól (4,56 g) magnézium-etanolátot, 40 mmól (3,1 ml) izopropil-alkoholt és 40 mmól (7,6 ml) 1-dekanolt keverővel, visszafolyató kondenzátorral, valamint gáz- és folyadékbevezetővel ellátott, 0,5 literes, háromnyakú lombikba viszünk és a rendszert nitrogénáram átvezetése közben 70 °C hőmérsékleten 48 órán át keverjük. A gáz-gőz áramot a levegővel csekély mértékben hűtött kondenzátoron át vezetjük el és az elpárologott motorbenzint rendszeresen pótoljuk. Az oldhatatlan magnézium-etanolát magnézium-izopropanolát, dekanolát keletkezése közben lassan oldatba megy. A szabadra váló etil-alkohol gőzként, a reakciókeveréken átvezetett nitrogénnel és a gázolint gőzével együtt távozik a rendszerből. Végül viszkózus gél keletkezik, amihez 4 mmól (1,36 ml) tetrabutoxi-titánt adunk. Ennek hatására a viszkózus kocsonya viszkozitása fokozatosan csökken és 1 órai, 70 °C-on végrehajtott melegítés után enyhén zavaros oldat keletkezik.

Ha 0,3 mól Mg(iOC₃H₇) (OC₁₀H₂₁) oldathoz egyáltalán nem vagy 4 mól%-nál kevesebb tetrabutoxi-titánt adunk, olyan viszkózus gél keletkezik, amelynek viszkozitása nem határozható meg. Ha a magnéziumvegyületet mennyiségére vonatkoztatva 10 mól%, 20 mól% és 30 mól% tetrabutoxi-titánt adunk az oldathoz, annak viszkozitása 25 °C-on rendre 13—0,8 és 0,7 m²/s.

3. példa

Mg(OC₁₀H₂₁) (OC₁₆H₃₃) oldat előállítása

250 ml pentametil-heptánban 8,6 g (75 mmól) magnézium-etanolátot 500 ml térfogatú, keverővel, visszafolyató kondenzátorral, valamint gáz- és folyadékbevezetővel ellátott háromnyakú lombikba viszünk és 22,1 ml cetil-alkoholt (1-hexadekanol azaz C₁₆H₃₃OH) adunk hozzá. A reakciókeveréket 110 °C-ra melegítjük, miközben azon folyamatosan nitrogént vezetünk át. 1 óra múltán 14,3 ml dekanolt adunk a rendszerbe és az oldatot 110 °C-on, nitrogénátvezetés közben keverjük.

Kocsonyás részecskéket tartalmazó viszkózus masszát kapunk, amihez 7,5 mmól (2,6 ml) tetrabutoxi-titánt adunk. A viszkózus reakciókeverék viszkozitása csakhamar csökken és 1 óra elteltével hígfolyós-oldat keletkezik, amelynek viszkozitása a szobahőmérsékletre történt lehülés után sem növekszik.

4. példa

Mg(iOC₃H₇) (OC₁₀H₂₁) oldat készítése

76 mmól (10,8 g) magnézium-diizopropanolá-

tot, 76 mmól (14,5 ml) 1 dekanolt és 250 ml gázolint keverővel, visszafolyató kondenzátorral, valamint gáz- és folyadékbevezetőkkel ellátott 0,5 literes háromnyakú lombikba viszünk és a keveréket mechanikus keverés közben 70 °C-ra melegítjük és kevés folyadékáram átvezetése közben 4 órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk. Az izopropil-alkohol és gázolín gőzöket tartalmazó nitrogént a levegővel csekély mértékben hűtött kondenzátoron át vezetjük el. Az elpárolgott gázolint időnként pótoljuk. Viszkózus oldatot kapunk, amihez 7,6 mmól (2,5 ml) tetrabutoxi-titánt adunk és az oldatot továbbra is 70 °C-on tartva, 1 órán át keverjük. Az oldat, amely már a tetrabutoxi-titán hozzáadására hígabbá vált, az egyórás keverést követően már vízsűrűségűvé válik és ezt a viszkozitást a szobahőmérsékletre való lehűlést követően is megtartja.

Összehasonlító példa

A 4. példában ismertetett módszer szerint kapott viszkózus magnézium-izopropanolát-dekanolát oldathoz a tetrabutoxi-titán helyett 7,6 mmól alumínium-triizopropanolátot adunk. Az oldat viszkozitása a 70 °C-on végrehajtott egyórás keverést követően sem változik.

5. példa

Mg(iOC₃H₇) (OC₁₀H₂₁) oldat készítése
250 ml gázolínban 72 mmól (10,2 g) magnézium-izopropanolátot és 14,4 mmól (4,9 ml) tetrabutoxi-titánt háromnyakú, félliteres, keverővel, visszafolyató kondenzátorral, valamint gáz- és folyadékbevezetővel ellátott lombikba viszünk. A reakciókeveréket keverés és nitrogénátvezetés közben 8 órán át 70 °C-on melegítjük. Azt látjuk, hogy a magnézium-izopropanolát nem oldódik és a rendszerben semmiféle változás nem észlelhető. Ezután 72 mmól (13,7 ml) n-dekanolt adunk a reakciókeverékhez és azt 70 °C hőmérsékleten további 8 órán keresztül keverjük, miközben a rendszeren nitrogén gázáramot vezetünk át. Az elgőzölgött gázolint időszakonként pótoljuk. Tiszta oldat keletkezik, amely a szobahőmérsékletre történt lehűtés után is vízsűrűségű marad. Az oldat viszkozitása a -7 °C-on végrehajtott 3 hónapos tárolást követően sem változik.

6. példa

Mg(iOC₃H₇) (OC₈H₁₇) oldat készítése
A 4. példában ismertetett módon járunk el, azonban azzal az eltéréssel, hogy a reakciókeverékhez most 76 mmól n-1-oktanolt is adunk. Ezúttal is olyan oldatot kapunk, amely szobahőmérsékleten higfolyós és amelynek viszkozitása a szobahőmérsékleten végrehajtott 10 hetes tárolást követően sem változik.

7. példa

Mg(iOC₃H₇) (OC₈H₁₇) oldat készítése
A 6. példában ismertetett módszert követjük, azzal az eltéréssel, hogy a reakciókeverékhez 76 mmól 2-oktanolt adunk. Higfolyós oldatot kapunk, amely a szobahőmérsékletre való lehűtés után is higfolyós marad és csupán enyhe zavarosságában különbözik a 6. példában leírt módszerrel kapott terméktől.

8. példa

Mg(OC₁₀H₂₁)₂ oldat készítése
76 mmól (10,8) magnézium-dizopropanolátot 152 mmól (28,9 ml) 1-dekanolt és 250 ml gázolint keverővel, visszafolyató kondenzátorral, valamint gáz- és folyadékbevezetővel ellátott 0,5 literes háromnyakú lombikba viszünk és a keverékhez 7,6 mmól (2,6 ml) tetrabutoxi-titánt adunk. A reakciókeveréket most keverés közben 70 °C-ra melegítjük és 4 órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk. A keveréken kismennyiségű nitrogént vezetünk át és az izopropil-alkoholigőzt és gázolínigőzt is magával vivő nitrogént a levegővel enyhén hűtött kondenzátoron át vezetjük el. Az elpárolgott gázolint időnként pótoljuk. Hígan folyó oldatot kapunk, amelynek viszkozitása a lehűtést és a szobahőmérsékleten való tisztes tárolást követően sem változik.

9. példa

Mg(iOC₃H₇) (OC₆H₁₃) oldat készítése
Az oldatot a 4. példában ismertetett módszer szerint állítjuk elő, azonban azzal az eltéréssel, hogy a reakciókeverékhez 1-dekanol helyett 76 mmól 1-hexanolt adunk. Már a 70 °C-on végrehajtott egyórás keverést követően igen sűrűn folyó oldatot kapunk. Ehhez az oldathoz most 7,6 mmól (2,6 ml) tetrabutoxi-titánt adunk. A rendszert 1 órán át 70 °C-on tartjuk. Ekkorra az oldat vízsűrűségűvé válik és higfolyós marad a szobahőmérsékletre való lehűtés és az ezen a hőmérsékleten történt tárolás után is.

10. példa

Mg(iOC₃H₇) (OC₇H₁₅) oldat készítése
Az oldatot a 4. példában ismertetett módszer szerint állítjuk elő, azonban azzal az eltéréssel, hogy az 1-dekanol helyett a reakciókeverékhez 76 mmól 1-pentanolt adunk. A 70 °C-on végrehajtott egyórás keverés után sűrűn folyó oldatot kapunk, amelynek viszkozitása tovább növekszik, ha a keverést 70 °C-on folytatjuk. 3 óra múltán az oldathoz 7,6 mmól (2,6 ml) tetrabutoxi-titánt adunk. Mintegy 10 perc elteltével az oldat ekkor vízsűrűségűvé válik. Az oldat higfolyós szobahőmérsékleten, az ezen a hőmérsékleten való tartósabb tárolás során azonban viszkozitása kis mértékben növekszik.

11. példa

Mg(iOC₃H₇) (OC₁₀H₂₁) oldat készítése

Az oldatot a 4. példában ismertetett módon állítjuk elő, a 250 ml gazolin helyett azonban oldószerként 250 ml ciklohexánt alkalmazunk.

Higan folyó oldatot kapunk, amely a szobahőmérsékletre való hűtés és ezen a hőmérsékleten történő tartósabb tárolás után is higfolyós marad.

12. példa

Mg(iOC₃H₇) (OC₁₀H₂₁) oldat készítése

A 4. példában ismertetett módszert követjük, azonban azzal az eltéréssel, hogy az oldathoz tetrabutoxi-titán helyett tetrabutoxi-cirkóniumot adunk. 70 °C-on végzett egyórás keverés után az oldat viszkozitása ugyan jelentősen csökken, az azonban nem válik higfolyóssá. További 7,5 mmól mennyiségű tetrabutoxi-cirkónium hozzáadására viszont a 70 °C-on végrehajtott 1 órai keverés után már higfolyós oldatot kapunk.

Az oldat szobahőmérsékletre hűtve, majd 3 napon át szobahőmérsékleten tartva, az oldat viszkozitása érzékelhető módon növekszik, azonban az oldat ekkor is jól kezelhető.

Ha most további 7,6 mmól mennyiségben (azaz összesen 22,8 mmól, tehát 30 mól⁰/₀-nyi mennyiségben) adunk az oldathoz tetrabutoxi-cirkóniumot, az így kapott oldat már állandóan higfolyós marad.

13. példa

Mg(iOC₃H₇) (OC₁₀H₂₁) oldat készítése

A 4. példában ismertetett módszer szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy az oldathoz csak 3,8 mmól tetrabutoxi-titánt adunk. A viszkozus magnézium-izopropilát-dekanolát oldat a 70 °C-on végrehajtott egyórás keverés után hig-

folyóssá válik ugyan, azonban a szobahőmérsékletre való lehűtést követően viszkózussá válik.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

- 5 1. Eljárás Mg(OR)₂ általános képletű alkanolát- és -cikloalkanolát-oldatok — ahol R jelentése 3—30 szénatomos, a két csoportban összesen azonban legalább 7 szénatomos alkil- vagy cikloalkilcsoport — előállítására, azzal jellemezve, hogy az Mg(OR)₂ általános képletű magnéziumvegyületet — ahol R jelentése a tárgyi kör szerinti — valamely, a magnéziumvegyület mennyiségére számítva legalább 5 mól⁰/₀ mennyiségű MtOp(OR')_{q-2p} általános képletű átmeneti fémvegyület hozzáadása mellett, — a képletben Mt egy átmeneti fém, így titán, vanádium, cirkónium, króm, molibdén; p értéke 0—1, q az esetleg 2p-vel csökkentett vegyértékek száma, R' 1—20 szénatomos alkilcsoport, — szénhidrogén oldószerben oldunk.
- 10 2. Az 1. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy átmeneti fémvegyületként titánalkanolátot alkalmazunk.
- 15 3. A 2. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy titán-alkanolátként tetrabutoxi-titánt alkalmazunk.
- 20 4. Az 1—3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy az átmeneti fém vegyületét a magnézium mennyiségére vonatkoztatva 15 mól⁰/₀ mennyiségben alkalmazzuk.
- 25 5. Az 1—4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy az átmeneti fémvegyületet a magnézium mennyiségére számítva legfeljebb 100 mól⁰/₀ mennyiségben alkalmazzuk.
- 30 6. Az 5. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy az átmeneti fémvegyületet a magnézium mennyiségére számítva legfeljebb 60 mól⁰/₀ mennyiségben alkalmazzuk.
- 35
- 40