



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 081 T2** 2005.06.16

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 070 071 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C07F 5/02**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 081.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/04871**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 911 142.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/052914**

(86) PCT-Anmeldetag: **02.03.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **21.10.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.01.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **16.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.06.2005**

(30) Unionspriorität:

58408 09.04.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

Albemarle Corp., Baton Rouge, La., US

(72) Erfinder:

**LEE, Y., John, Baton Rouge, US; DIEFENBACH, P.,
Steven, Baton Rouge, US; POWER, M., John,
Kingwood, US; LIN, W., Ronny, Baton Rouge, US**

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(54) Bezeichnung: **REINIGUNG VON PENTAFLUOROPHENYL BORVERBINDUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Diese Erfindung betrifft neue Verfahren zur Isolierung, Reinigung und Trocknung von Pentafluorphenylborverbindungen und die Herstellung von festen Formen solcher Verbindungen mit niedrigem Wassergehalt (z. B. nicht mehr als etwa 500 ppm) und geringer durchschnittlicher Teilchengröße (z. B. nicht größer als etwa 200 µm).

HINTERGRUND

[0002] Pentafluorphenylborverbindungen wie beispielsweise Bis-, Tris- und Tetrakis-pentafluorphenylborverbindungen sind zum Bilden von Olefinpolymerisationskatalysatorkomplexen mit Metallocenen brauchbar. Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen sind beispielsweise in den US-A-5 488 169, US-A-5 493 056, US-A-5 510 536 und US-A-5 545 759 von Ikeda et al. und der US-A-5 473 036 von Piotrowski offenbart, deren Offenbarungen hier durch Bezugnahme eingeführt wird. Die bekannten Verfahren zum Isolieren, Reinigen und Trocknen dieser Pentafluorphenylborverbindungen aus rohen Reaktionsmischungen erfordern jedoch große Mengen Lösungsmittel, mehrere Reaktoren, lange Zykluszeiten und niedrige Betriebstemperaturen. Oft beinhalten solche Verfahren die Verwendung wässriger Lösungen, die Wasserverunreinigungen in das Endprodukt einbringen. Das Produkt wird in der Regel im Vakuum auf Wassergehalte von etwa 2000 ppm getrocknet. Selbst sehr geringe Mengen (z. B. 1000 ppm) Wasser können jedoch die Aktivität der Katalysatorkomplexe drastisch vermindern. Zudem haben soweit bekannt ist, bisherige Verfahren zur Herstellung fester Formen dieser Verbindungen zu Produkten mit übermäßigen durchschnittlichen Teilchengrößen geführt, wodurch Mahlen oder andere zusätzliche Verarbeitung erforderlich war, um eine vorteilhaftere durchschnittliche Teilchengröße zu erhalten.

[0003] Die US-A-5 399 781 beschreibt ein Verfahren, bei dem eine Toluollösung von $\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ hergestellt wird und die Lösung zu n-Hexan gegeben wird, woraufhin orangefarbene Kristalle aus der Lösung ausfallen. Die US-A-5 600 005 beschreibt ein Verfahren zur Reinigung von Tetrakisfluorphenylboraten nach ihrer Herstellung, wobei das Tetrakisfluorphenylborat wie hergestellt zuerst in einem Lösungsmittel mit einem SP-Wert von 15 bis 30 gelöst und dann aus Wasser oder einem aliphatischen Kohlenwasserstofflösungsmittel ausgefällt wird. Die US-A-5 600 005 beschreibt auch ein Verfahren, bei dem ein Kohlenwasserstofflösungsmittel zu einem Tetrakisfluorphenylborat gegeben wird, an das Lewis-Base koordiniert ist, und die Base durch Konzentrieren oder Trocknen der Lösung unter vermindertem Druck entfernt wird.

[0004] Es besteht daher ein Bedarf an einem einfachen Verfahren zur Isolierung, Reinigung und Trocknung roher feuchter Mischungen, die Pentafluorphenylborverbindungen umfassen. Zudem besteht ein Bedarf an einem effizienten Verfahren zur Herstellung fester Pentafluorphenylborverbindungen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von nicht mehr als etwa 200 µm.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0005] Die vorliegende Erfindung befriedigt diese Bedürfnisse in hocheffizienter Weise. Gemäß einer Ausführungsform liefert diese Erfindung ein Verfahren zum Reinigen einer Pentafluorphenylborverbindung aus einer rohen Mischung, die aus der Pentafluorphenylborverbindung und Verunreinigungen zusammengesetzt ist, wobei die Verunreinigungen mindestens aus einem Ether und Wasser zusammengesetzt sind. Das Verfahren umfasst:

- a) Mischen der rohen Mischung mit einem azeotropen organischen Lösungsmittel, das (i) zur Azeotropbildung mit dem Wasser in der Lage ist und (ii) einen Siedepunkt über dem Siedepunkt des Ethers hat;
- b) Destillieren der resultierenden Lösung, um mindestens einen Teil der Verunreinigungen zu entfernen; und
- c) Kühlen der destillierten Lösung, so dass ein Niederschlag gebildet wird, der aus der Pentafluorphenylborverbindung zusammengesetzt ist.

[0006] Dieses Verfahren ermöglicht Isolierung und Reinigung der Pentafluorphenylborverbindung aus der rohen Mischung, gewünschtenfalls in einer Eintopfreaktion. Die rohe Mischung und das azeotrope organische Lösungsmittel werden in keiner speziellen Reihenfolge miteinander gemischt und können in der Tat gleichzeitig ineinander eingeführt werden, falls gewünscht. Das Gewichtsverhältnis von Pentafluorphenylborverbindung zu azeotropem organischen Lösungsmittel in der Mischung kann im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 30, vorzugsweise 1 : 5 bis 1 : 15 liegen. Die verwendete Menge des azeotropen organischen Lösungsmittels sollte ausreichen, um chromophore Verunreinigungen in der rohen Mischung unter den verwendeten Verfahrensbedingungen in Lösung gehen zu lassen.

[0007] Die resultierende Lösung kann bei Temperaturen typischerweise im Bereich von 20° bis 150°C, vorzugsweise 60° bis 110°C und, falls im Vakuum destilliert wird, insbesondere 22°C bis 25°C destilliert werden. Die Destillation wird typischerweise über einen ausreichenden Zeitraum durchgeführt, um mindestens einen Teil der in der rohen Mischung vorhandenen Verunreinigungen zu entfernen. Typischerweise wird Destillation für einen Zeitraum im Bereich von 1 bis 5 Stunden durchgeführt.

[0008] Nach der Destillation wird die destillierte Lösung (d. h. die Lösung, die verbleibt, nachdem das Destillat entfernt worden ist) auf eine Temperatur im Bereich von -20° bis 120°C , vorzugsweise im Bereich von 0° bis 60°C und am meisten bevorzugt im Bereich von 22° bis 25°C abgekühlt. Während dieser Stufe bildet sich ein Niederschlag und er kann durch irgendein konventionelles Verfahren aus der Lösung entfernt werden, wird vorzugsweise jedoch durch Filtration entfernt. In diesem und allen anderen Verfahren der Erfindung hat der gewonnene Niederschlag einen Wassergehalt von nicht mehr als etwa 1000 ppm, vorzugsweise nicht mehr als etwa 500 ppm und insbesondere nicht mehr als etwa 100 ppm.

[0009] In einer anderen Ausführungsform wird das oben beschriebene erfindungsgemäße Verfahren so modifiziert, dass ein aliphatischer Kohlenwasserstoff mit der destillierten Lösung gemischt wird; während die Lösung bewegt wird. Der aliphatische Kohlenwasserstoff kann mit der destillierten Lösung gemischt werden, während die Lösung abgekühlt wird, oder nachdem die Abkühlstufe beendet worden ist. Ein Niederschlag, der die Pentafluorphenylborverbindung umfasst, wird mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von nicht mehr als etwa 200 μm , insbesondere nicht mehr als etwa 100 μm und am meisten bevorzugt nicht mehr als etwa 25 μm gebildet. Dieses Verfahren erleichtert die Isolierung, Reinigung, Trocknung und Teilchengrößensteuerung in dem gleichen Reaktionsgefäß, falls gewünscht.

[0010] Wenn der aliphatische Kohlenwasserstoff mit der destillierten Lösung gemischt wird, wird der aliphatische Kohlenwasserstoff vorzugsweise langsam über einen Zeitraum von etwa 1 bis etwa 30 Minuten zu der destillierten Lösung gegeben, und wie bereits gesagt wird die destillierte Lösung während der Zugabe des aliphatischen Kohlenwasserstoffs bewegt. Es wird ausreichende Bewegung verwendet, so dass die durchschnittliche Teilchengröße des resultierenden Niederschlags nicht mehr als etwa 200 μm , insbesondere nicht mehr als etwa 100 μm und am meisten bevorzugt nicht mehr als etwa 25 μm beträgt. Für kommerzielle Anwendungen wird die Bewegung vorzugsweise durch Verwendung eines Industriemischers geliefert, wie z. B. eines explosions sicheren 4 L-Mischers mit 3 Geschwindigkeiten, erhältlich von Waring, wobei vorzugsweise eine Geschwindigkeitseinstellung im Bereich von 15 500 bis 22 000 UpM für einen Zeitraum von vorzugsweise etwa 10 bis etwa 60 Minuten verwendet wird. Die durchschnittliche Teilchengröße des aus diesem Verfahren resultierenden Niederschlagprodukts variiert in Abhängigkeit von dem Bewegungsgrad, der auf die Lösung einwirkt, und kann hierdurch gesteuert werden.

[0011] Diese Erfindung liefert auch ein Verfahren zur Herstellung einer Pentafluorphenylborverbindung mit einer Teilchengröße von nicht mehr als etwa 200

μm aus einer Lösung, die aus einer rohen Form der Pentafluorphenylborverbindung (d. h. einer mit einer Teilchengröße von mehr als etwa 200 μm) und organischem Lösungsmittel gebildet ist, bei dem (i) aliphatischer Kohlenwasserstoff mit der Lösung unter einer inerten Atmosphäre und Bewegung bei einer Temperatur im Bereich von -20° bis 120°C gemischt wird, und (ii) mindestens ein Teil der Pentafluorphenylborverbindung aus der Lösung als Niederschlag gewonnen wird. Der aliphatische Kohlenwasserstoff und die Lösung werden in keiner speziellen Reihenfolge miteinander gemischt und können in der Tat gewünschtenfalls zusammen zusammengeführt werden. Der gebildete Niederschlag kann in irgendeiner konventionellen Weise aus der Lösung gewonnen werden, wird typischerweise jedoch durch Filtration gewonnen. Die rohe Form der fluorinierten aromatischen Borverbindung weist typischerweise mindestens chromophore Verunreinigungen auf, die dazu führt, dass die Verbindung eine von weiß verschiedene Farbe hat. Durch dieses Verfahren werden solche farbigen Verunreinigungen indem organischen Lösungsmittel gelöst, wo sie während der Ausfällung und Gewinnung der Pentafluorphenylborverbindung verbleiben. Das resultierende Produkt hat eine weiße Farbe, ist hochrein und hat eine durchschnittliche Teilchengröße von nicht mehr als etwa 200 μm , bevorzugt nicht mehr als etwa 100 μm und am meisten bevorzugt nicht mehr als etwa 25 μm . Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Pentafluorphenylborverbindung N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, ist das Gewichtsverhältnis von organischem Lösungsmittel zu aliphatischem Kohlenwasserstoff etwa 7 : 3, liegt die Temperatur in der Mischstufe (i) im Bereich von 22° bis 25°C und wird die Mischstufe (i) über einen Zeitraum im Bereich von 10 bis 15 Minuten durchgeführt. Unter diesen Bedingungen ist das Produkt außergewöhnlich rein, trocken und fein.

[0012] Die Verfahrensbedingungen für alle erfindungsgemäßen Verfahren schließen die Verwendung einer im Wesentlichen wasserfreien inerten Atmosphäre ein, wie trockenem Stickstoff, Argon oder dergleichen. Die erfindungsgemäßen Verfahren sind nicht besonders druckabhängig. Der verwendete Druck kann im Bereich von 0,1 bis 1500 mm Hg (13,34 bis 200100 Pa) und vorzugsweise 1,0 bis 1000 mm Hg (133,4 Pa bis 133400 Pa) liegen. Die besonders bevorzugten Drücke sind atmosphärische oder nahezu atmosphärische Drücke (700 bis 800 mm Hg (93380 bis 106720 Pa)).

[0013] Die Pentafluorphenylborverbindung kann beispielsweise Derivate von Bis(pentafluorphenyl)boran, Tris(pentafluorphenyl)boran oder Tetraakis(pentafluorphenyl)borat oder Mischungen von irgendwelchen zwei oder mehr der genannten einschließen. Nicht einschränkende Beispiele für diese Pentafluorphenylborverbindungen schließen N,N-Di-

methylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Halogenmagnesiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tris(pentafluorphenyl)boran, Lithiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat ein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Pentafluorphenylborverbindung ein Derivat von Tetrakis(pentafluorphenyl)borat. Am meisten bevorzugt ist die Pentafluorphenylborverbindung N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat.

[0014] Geeignete nicht-einschränkende Beispiele des Ethers, der in der rohen Mischung vorhanden ist, die die Pentafluorphenylborverbindung enthält, schließen Methylether, Diethylether, Dipropylether, Butylmethylether, Diisopropylether, Dibutylether, Diisooamylether, Dioxan, Tetrahydrofuran sowie Mischungen von irgendwelchen zwei oder mehr der vorhergehenden ein. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Ether Diethylether. Zusätzlich zu der Pentafluorphenylborverbindung, Ether und Wasser enthält die rohe Mischung typischerweise andere Verunreinigungen. Diese Verunreinigungen sind oft Nebenprodukte aus der Synthese der Pentafluorphenylborverbindung. Die vorhandenen Verunreinigungen können von dem speziellen Syntheseverfahren abhängen, das verwendet wurde. Typische nicht-einschränkende Beispiele für Verunreinigungen, die in der rohen Mischung vorhanden sein können, schließen Chlorwasserstoff, N,N-Dimethylaniliniumchlorid, fluorinierte Verunreinigungen wie Brompentafluorbenzol, Chlorpentafluorbenzol, Hexafluorbenzol und organische Verunreinigungen wie N,N-Dimethylanilin, oxidierte Dimethylaniliniumderivate und Alkylhalogenide ein.

[0015] Das erfindungsgemäße azeotrope organische Lösungsmittel ist zur Azeotropbildung mit dem Wasser imstande und hat einen Siedepunkt oberhalb des Siedepunkts des Ethers. Geeignete organische Lösungsmittel schließen beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Nitrile, Ester und Ketone ein, die unter den Verfahrensbedingungen mit der Pentafluorphenylborverbindung nicht reaktiv sind. Das azeotrope organische Lösungsmittel ist vorzugsweise ein aromatischer Kohlenwasserstoff mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und bevorzugter 5 bis 10 Kohlenstoffatomen. Nicht einschränkende Beispiele für geeignete aromatische Kohlenwasserstoffe schließen Benzol, Cumol, Mesitylen, Toluol, m-Xylol einschließlich Mischungen von irgendwelchen zwei oder mehr der genannten ein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das azeotrope organische Lösungsmittel Toluol.

[0016] Der in bevorzugten Ausführungsformen verwendete aliphatische Kohlenwasserstoff kann ein oder mehrere cyclische oder acyclische Kohlenwasserstoffe sein, und der aliphatische Kohlenwasser-

stoff kann der gleiche wie das erfindungsgemäße azeotrope organische Lösungsmittel oder hiervon verschieden sein. Geeignete aliphatische Kohlenwasserstoffe sind jene, die die Löslichkeit der Pentafluorphenylborverbindung in der Lösung verringern, wodurch die Ausfällung der Pentafluorphenylborverbindung erleichtert wird. Der aliphatische Kohlenwasserstoff hat vorzugsweise 5 bis 16 Kohlenstoffatome im Molekül. Nicht-einschränkende Beispiele für geeignete gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe schließen n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Decan, n-Undecan, n-Dodecan, n-Tridecan, n-Tetradecan, n-Pentadecan, 2-Methylpentan, 2,3-Dimethylbutan, 2,4-Dimethyl-5-butylnonan, Cyclohexan einschließlich Mischungen von irgendwelchen zwei oder mehr der genannten ein. Weniger bevorzugt sind ungesättigte aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe. Nicht-einschränkende Beispiele für diese ungesättigten aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe schließen 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Pentadecen, 2-Penten, 3-Hexen, 3,4-Dimethyl-2-hexen, 1-Hexin, Cyclohexen einschließlich Mischungen von irgendwelchen zwei oder mehr der vorhergehenden ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe ein, oder Mischungen von irgendeinem oder mehreren dieser ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit irgendeinem oder mehreren beliebigen der vorhergehenden gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe. Besonders bevorzugt sind geradkettige gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 16 Kohlenstoffatomen im Molekül. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der aliphatische Kohlenwasserstoff n-Pentan.

[0017] Das organische Lösungsmittel dieser Erfindung kann aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone und Nitrile einschließen, solange die Pentafluorphenylverbindung in dem organischen Lösungsmittel löslich ist. Nicht-einschränkende Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel schließen Chlorbenzol, Bromoform, Chloroform, Dichlormethan, Nitrobenzol, Dibrommethan, Acetonitril, Aceton einschließlich Mischungen von irgendwelchen zwei oder mehr der vorhergehenden ein. Halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind bevorzugt. Halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind bevorzugt, wobei Dichlormethan insbesondere bevorzugt ist.

[0018] Wie nun anerkannt werden kann, benötigen die erfindungsgemäßen Verfahren nur eine relativ geringe Menge an Verfahrensgerätschaften, da alle Verfahrensschritte in demselben Reaktionsgefäß durchgeführt werden können. Zudem kann diese Erfindung als Chargen-, halbkontinuierliches oder kontinuierliches Verfahren durchgeführt werden. Ge-

wünschtenfalls kann somit jede der Verfahrensstufen in einem Einzelreaktor durchgeführt werden, wie einem glasausgekleideten Reaktor, der mit geeigneten Destillationshilfsmitteln und Mischern ausgestattet ist.

[0019] Die folgenden Beispiele dienen zur Veranschaulichung dieser Erfindung, schränken sie jedoch nicht ein.

BEISPIEL 1

[0020] Rohe feuchte N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)-boratetherlösung (20,0 g, 15,9 Gew.-%) wurde in einen 50 ml Destillationsreaktor eingebracht. Insgesamt wurden 8,0 g Diethylether und Ethylbromid durch Destillation bei 35°C (Kopf-temperatur) und 53°C (Manteltemperatur) unter einem Druck von 760 mm (101 384 Pa) über einen Zeitraum von 1 Stunde aus dem Rohmaterial entfernt. Dann wurde Toluol (14,2 g) zugesetzt, und insgesamt wurden weitere 6,3 g Diethylether, Ethylbromid, Pentafluorbenzol und Toluol (90,2, 2,4, 0,3 und 6,8 jeweilige GC-Flächen%) durch Destillation bei 48 bis 60°C (Kopf-temperatur) und 78 bis 103°C (Manteltemperatur) über einen Zeitraum von 1,3 Stunden unter Verwendung des gleichen Drucks entfernt. Dann wurde eine zweiphasige Lösung in dem Reaktor beobachtet. Es wurde wieder Toluol (32,0 g) in den Reaktor gegeben, und insgesamt wurden 32,4 g Diethylether, Pentafluorbenzol und Toluol (0,53, 0,14 beziehungsweise 99,2 GC-Flächen%) durch Destillation bei 82 bis 110°C (Kopf-temperatur), 117 bis 125°C (Manteltemperatur) über einen Zeitraum von 2 Stunden unter Verwendung des gleichen Drucks entfernt. Es wurden dann weitere 10,0 g Toluol zu dem Reaktor gegeben, und insgesamt wurden 13,6 g Toluol (99,77 GC-Flächen%) und Diethylether (0,06 GC-Flächen%) durch Destillation bei 110°C (Kopf-temperatur), 125 bis 131°C (Manteltemperatur) über einen Zeitraum von einer Stunde unter Verwendung des gleichen Drucks entfernt. Die verbleibende Lösung wurde auf 22 bis 24°C abkühlen gelassen, und dann wurden 12 g Pentan zu der Lösung gegeben. Es bildete sich ein Niederschlag und er wurde durch Filtration aus der Lösung entfernt. Es wurden insgesamt 3,3 g schmutzigweißer Niederschlag gewonnen, und es wurde durch NMR-Analysen gezeigt, dass er 98% N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat enthielt. Dieser Niederschlag wurde in 37 g warmem Dichlormethan bei 32°C gelöst, und die Lösung wurde dann auf 22°C abgekühlt, zu diesem Zeitpunkt wurden unter Rühren weitere 16 g Pentan zu der Lösung gegeben. Es bildet sich wieder ein weißer Niederschlag und er wurde durch Filtration aus der Lösung entfernt. Nach Trocknen wog der weiße Niederschlag 3,0 g (93,8% Ausbeute). Durch sowohl F-NMR- als auch H-NMR-Analyse (mit Trifluorbenzol als internem Standard) wurde bestimmt, dass der weiße Niederschlag 100% reines N,N-Dimethyla-

niliniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat war. Eine Karl-Fischer-Analyse auf Wassergehalt zeigte, dass in dem weißen Niederschlag 200 ppm Wasser vorhanden waren, und der Schmelzpunkt des weißen Niederschlags wurde durch Differentialscanningkalorimetrie bestimmt und betrug 225 bis 226°C.

BEISPIEL 2

[0021] In einen Destillationsreaktor wurden 10 g Etherlösung gegeben, die 1 Teil (d. h. 1,65 +/- 0,05 g) rohes, feuchtes N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat und 20 Teile Toluol enthielt. Die Mischung wurde bei 110°C (Kopf-temperatur), 125 bis 134°C (Ölbadtemperatur) über einen Zeitraum von 3 Stunden destilliert, wobei währenddessen 16 Teile Toluol, Ether und Wasser entfernt wurden. Dann wurden 3 Teile Pentan zu der verbleibenden Lösung (1 Teil N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat und 4 Teile Toluol) gegeben, und die Lösung wurde auf 22°C abkühlen gelassen. Es bildete sich ein Niederschlag von N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat und er wurde durch Filtration entfernt. Der Niederschlag wurde mit 3 Teilen Pentan gespült. Nach Trocknen wurde bestimmt, dass der Niederschlag 1,7 g wog. Dann wurde Dichlormethan (18,0 g) zu dem Niederschlag gegeben, und die Mischung wurde auf 35°C erwärmt, um den Niederschlag aufzulösen. Unlösliche Verunreinigungen wurden durch Filtration entfernt, und die Lösung wurde auf 22°C abgekühlt. Dann wurde Pentan (7,0 g) zu der Lösung gegeben, und es bildete sich ein Niederschlag. Der Niederschlag wurde durch Filtration entfernt und mit 4 g Pentan gespült. Nach Trocknen wog das Produkt 1,5 g (91 +/- 3% Ausbeute) und hatte eine schneeweiße Farbe. Die Produktreinheit gemäß F-NMR (mit internem Standard) war 101%. Die Reinheit gemäß H-NMR (mit internem Standard) betrug 99%, wobei kein Ether vorhanden war.

BEISPIEL 3

[0022] Rohes N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat (50,0 g, 84% rein) wurde in 500 g Dichlormethan unter Stickstoff bei 22°C 30 bis 60 Minuten lang gerührt. Die Lösung zeigte eine grüne Farbe, und feste Verunreinigung wurde durch Filtration entfernt. Dann wurden über einen Zeitraum von 10 Minuten unter Stickstoff bei 22°C unter Rühren (unter Verwendung eines Magnetstäbchens) langsam 100 bis 150 g Pentan zugegeben. Es bildete sich ein feiner N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat-Niederschlag. Die grüne Verunreinigung blieb in Lösung. Der Niederschlag wurde durch Filtration entfernt und wurde dann mit 100 bis 150 g Pentan gespült. Die Ausbeute an N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat betrug ungefähr 95%, und die Reinheit war 96+%.

BEISPIEL 4

[0023] Rohes N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat (50, 0 g, 84% rein) wurde in 500 g Dichlormethan unter Stickstoff bei 22°C 30 bis 60 Minuten lang gerührt. Die Lösung zeigte eine grüne Farbe, und feste Verunreinigung wurde durch Filtration entfernt. Die verbleibende grüne Lösung wurde in einen Industriemischer gegeben. Dann wurden langsam über einen Zeitraum von 10 Minuten unter Stickstoff bei 22°C unter Rühren mit niedriger Geschwindigkeit 100 bis 150 g Pentan zugegeben. Es bildete sich ein feiner N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Niederschlag. Die grüne Verunreinigung blieb in Lösung. Der Niederschlag wurde durch Filtration entfernt und wurde dann mit 100 bis 150 g Pentan gespült. Die Ausbeute an N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat betrug ungefähr 95%, und die Reinheit war 96+%. Die durchschnittliche Teilchengröße betrug ungefähr 22 µm.

VERGLEICHBSBEISPIEL

[0024] Rohes feuchtes N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat (1 g), das durch Zugabe von Etherlösung, die N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat aus der gleichen Quelle wie in Beispiel 1 enthielt, zu einem gleichen Volumen an Hexan erhalten wurde, wurde filtriert und dann unter Vakuum getrocknet, um trockenes N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat zu erhalten. Eine Karl-Fisher-Analyse auf Wassergehalt zeigte, dass 2000 ppm in dem Produkt vorhanden waren, d. h. die 10-fache Menge des Wassers, das in dem in Beispiel 1 gewonnenen Produkt vorhanden war.

[0025] Die neuen erfindungsgemäßen Verfahren ermöglichen die Isolierung, Reinigung und Trocknung von Pentafluorphenylborverbindungen in hohen Ausbeuten und hoher Reinheit mit sehr niedrigem Wassergehalt und durchschnittlichen Teilchengrößen von vorzugsweise nicht mehr als etwa 200 µm, bevorzugter nicht mehr als etwa 100 µm und am meisten bevorzugt nicht mehr als etwa 25 µm, wobei die Notwendigkeit von Umkristallisation, Vakuumpumpen oder anderen zusätzlichen kostspieligen Verfahrensstufen insgesamt entfällt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen einer Pentafluorphenylborverbindung aus einer rohen Mischung, die aus der Pentafluorphenylborverbindung und Verunreinigungen zusammengesetzt ist, wobei die Verunreinigungen mindestens aus einem Ether und Wasser zusammengesetzt sind, wobei das Verfahren umfasst:
i. Mischen der rohen Mischung mit einem azeotropen organischen Lösungsmittel, das (i) zur Azeotropbildung mit dem Wasser in der Lage ist und (ii) einen

Siedepunkt über dem Siedepunkt des Ethers hat;
ii. Destillieren der resultierenden Lösung bei einem Druck im Bereich von 93 380 bis 106 720 Pa, um mindestens einen Teil der Verunreinigungen zu entfernen; und
iii. Kühlen der destillierten Lösung, so dass ein Niederschlag gebildet wird, der aus der Pentafluorphenylborverbindung zusammengesetzt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, das ferner die Stufe des Gewinnens des Niederschlags aus der Lösung umfasst, wobei der gewonnene Niederschlag einen Wassergehalt von nicht mehr als etwa 500 ppm hat.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Niederschlag eine Reinheit der Pentafluorphenylborverbindung von mindestens etwa 98% hat.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Pentafluorphenylborverbindung ein Derivat von Tetrakis(pentafluorphenyl)borat ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem das Derivat von Tetrakis(pentafluorphenyl)borat N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem der Niederschlag aus der destillierten Lösung gewonnen wird und einen Wassergehalt von nicht mehr als etwa 500 ppm hat.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem der Niederschlag einen Wassergehalt von nicht mehr als etwa 100 ppm hat.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem der Niederschlag eine Reinheit des N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borats von mindestens etwa 98% hat.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem der Ether Diethylether ist.

10. Verfahren zur Reinigung einer Pentafluorphenylborverbindung aus einer rohen Mischung, die aus der Pentafluorphenylborverbindung und Verunreinigungen zusammengesetzt ist, wobei die Verunreinigungen mindestens aus einem Ether und Wasser zusammengesetzt sind, wobei das Verfahren umfasst:
i. Mischen der rohen Mischung mit einem azeotropen organischen Lösungsmittel, das (i) zur Azeotropbildung mit dem Wasser in der Lage ist und (ii) einen Siedepunkt über dem Siedepunkt des Ethers hat;
ii. Destillieren der resultierenden Lösung, um mindestens einen Teil der Verunreinigungen zu entfernen; und
iii. Abkühlen der destillierten Lösung und Mischen eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs mit der destillierten Lösung, während dieselbe bewegt wird, so dass ein Niederschlag, der aus der Pentafluorphenylborverbindung zusammengesetzt ist, gebildet wird.

nylborverbindung zusammengesetzt ist, mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von nicht mehr als etwa 200 µm gebildet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem das Abkühlen der destillierten Lösung und das Mischen und Bewegen nebeneinander durchgeführt werden.

12. Verfahren nach Anspruch 10, das ferner die Stufe des Gewinnens des Niederschlags aus der destillierten Lösung umfasst, wobei der gewonnene Niederschlag einen Wassergehalt von nicht mehr als etwa 500 ppm aufweist.

13. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem die durchschnittliche Partikelgröße nicht mehr als etwa 100 µm beträgt.

14. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem die Pentafluorphenylborverbindung ein Derivat von Tetrakis(pentafluorphenyl)borat ist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem das Derivat von Tetrakis(pentafluorphenyl)borat N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat ist, und wobei die durchschnittliche Partikelgröße nicht mehr als etwa 25 µm ist.

16. Verfahren nach Anspruch 15, das ferner die Stufe des Gewinnens des Niederschlags aus der destillierten Lösung umfasst, wobei der gewonnene Niederschlag einen Wassergehalt von nicht mehr als etwa 500 ppm hat.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 10 und 16, bei dem der Ether Diethylether ist.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 9, 10 und 16, bei dem das azeotrope organische Lösungsmittel Toluol ist.

19. Verfahren nach Anspruch 10 oder 16, bei dem der aliphatische Kohlenwasserstoff 5 bis 16 Kohlenstoffatome in dem Molekül hat.

20. Verfahren zur Herstellung einer Pentafluorphenylborverbindung mit einer Partikelgröße von nicht mehr als etwa 200 µm aus einer Lösung, die aus einer rohen Form der Pentafluorphenylborverbindung und einem organischen Lösungsmittel gebildet ist, in dem die Pentafluorphenylborverbindung löslich ist, bei dem (i) aliphatischer Kohlenwasserstoff unter Bewegen unter einer inerten Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von -20° bis 120°C zu der Lösung gegeben wird, und (ii) mindestens ein Teil der Pentafluorphenylborverbindung als Niederschlag gewonnen wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem die durchschnittliche Partikelgröße nicht mehr als etwa

100 µm beträgt.

22. Verfahren nach Anspruch 13 oder 21, bei dem die durchschnittliche Partikelgröße nicht mehr als etwa 25 µm beträgt.

23. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem die Pentafluorphenylborverbindung ein Derivat von Tetrakis(pentafluorphenyl)borat ist.

24. Verfahren nach Anspruch 23, bei dem das Derivat von Tetrakis(pentafluorphenyl)borat N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat ist, und bei dem die durchschnittliche Partikelgröße nicht mehr als etwa 25 µm beträgt.

25. Verfahren nach Anspruch 20 oder 24, bei dem das organische Lösungsmittel Dichlormethan ist.

26. Verfahren nach Anspruch 24, bei dem der Niederschlag einen Wassergehalt von nicht mehr als etwa 500 ppm ist.

27. Verfahren nach Anspruch 24, bei dem das Gewichtsverhältnis von organischem Lösungsmittel zu aliphatischem Kohlenwasserstoff etwa 7 : 3 beträgt, die Temperatur in Stufe (i) im Bereich von 22° bis 25°C liegt und Stufe (i) über einen Zeitraum im Bereich von etwa 10 bis 15 Minuten durchgeführt wird.

28. Verfahren nach Anspruch 27, bei dem der gewonnene Niederschlag weiß ist und einen Wassergehalt von nicht mehr als etwa 500 ppm hat.

29. Verfahren nach Anspruch 27, bei dem das organische Lösungsmittel Dichlormethan ist und der aliphatische Kohlenwasserstoff Pentan ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen