

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54191

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 13.X.1966 (P 116 882)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 31.X.1967

Kl. 12 g, 4/01

MKP B.01 j 11/06

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Maria Uhnat, mgr inż. Lidia Kubi-
czek, dr Maria Nowakowska

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia
Śląska (Polska)

Sposób wytwarzania kokatalizatorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompleksów chlorku kobaltowego z aminami, zdolnych do inicjowania reakcji polimeryzacji i kopolimeryzacji w układach ze związkami metaloorganicznymi.

Dotychczas znane są tylko pirydynowe kompleksy chlorku kobaltowego, sporządzane z bardzo starannie oczyszczonej pirydyny oraz bezwodnego chlorku kobaltowego, przez wprowadzenie reagentów do osuszonego benzenu w atmosferze beztlenu. Rozpuszczalność utworzonego kompleksu pirydynowego chlorku kobaltowego w benzenie jest bardzo ograniczona i wynosi w temperaturze 25°C 0,53—0,55 g/l roztworu, dlatego istnieje konieczność operowania znacznymi ilościami roztworów zawierającym niewielkie ilości aktywnego związku.

Ponadto roztwór benzenowy kompleksu chlorku kobaltowego jest nietrwały w czasie, co wymaga stałej kontroli stężenia i uwzględniania jego zmiany przy każdorazowym wprowadzaniu katalizatora do procesu polimeryzacji.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania krystalicznego kompleksu amino-kobaltowego z uwodnionego chlorku kobaltowego $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o określonej strukturze, nie zmieniającej się w czasie przechowywania i magazynowania.

Sposobem według wynalazku wprowadza się do reaktora zawierającego alkohol a zwłaszcza alko-

2

hol metylowy, względnie odpowiedni keton lub eter, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i miesza do całkowitego rozpuszczenia się soli. Następnie dodaje się ciągle mieszając oczyszczoną przez destylację aminę alifatyczną, aromatyczną lub heterocykliczną na przykład izochinolinę, alfa-naftylaminę, pirydynę, przy czym ilość reagentów dobiera się tak, aby stosunek molowy aminy do $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wynosił od 3:1 do 8:1, najkorzystniej 4:1.

Reakcja przebiega bardzo szybko w temperaturze 20 do 30°C. Po wprowadzeniu reagentów, zawartość reaktora miesza się jeszcze np. przez 20 do 30 minut, a następnie oddziela się powstały drobnokrystaliczny związek amino-kobaltawy i suszy pod ciśnieniem normalnym lub zmniejszonym w temperaturze od 0 do 50°C.

Otrzymany związek poddano analizie i określono wzór sumaryczny, który w przypadku zastosowania jako aminy pirydyny, przedstawia się następująco: $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2$.

Kompleksy amino-kobaltawe wytworzone opisanym sposobem posiadają trwałą strukturę i nie zmieniają się w czasie. Przechowywane w stanie krystalicznym nie tracą swojej aktywności nawet po rocznym okresie magazynowania. Kokatalizator ten można wprowadzać do roztworu, w którym zachodzi proces polimeryzacji w postaci roztworów benzenowych lub w formie krystalicznej.

Aktywność katalityczną krystalicznego kompleksu sprawdzono w procesie polimeryzacji buta-

dienu i kopolimeryzacji frakcji C_4 zawierającej butadien, po upływie jednego roku od chwili sporządzenia kompleksu. Proces polimeryzacji prowadzono w temperaturze $0^\circ\text{C} \pm 3$, przy stężeniu butadienu w roztworze toluenowym wynoszącym 10% objętościowych, koncentracji Co 0,0034 mmola/100 ml roztworu i stosunku molowym Al : Co około 50.

W oparciu o wyniki uzyskane w procesie polimeryzacji, przy użyciu kokatalizatora sporządzonego sposobem według wynalazku oraz o wyniki otrzymane przy zastosowaniu związku kompleksowego wytworzonego znanym sposobem, wykreślono krzywe kinetyczne polimeryzacji butadienu, które przedstawiono na rysunku Fig. 1. Na rysunku tym krzywa 1 przedstawia przebieg polimeryzacji w czasie, przy użyciu kompleksu kobaltowego sporządzonego znanym sposobem; krzywa 2 przebieg polimeryzacji butadienu przy użyciu kompleksu $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ z pirydyną sporządzonego sposobem według wynalazku opisanym w przykładzie I po rocznym przechowywaniu go w stanie krystalicznym; krzywa 3 przebieg polimeryzacji butadienu przy użyciu kompleksu $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ z izochinoliną, sporządzonego sposobem według wynalazku opisanym w przykładzie II po rocznym przechowywaniu go w stanie krystalicznym; a krzywa 4 przebieg polimeryzacji przy użyciu kompleksu $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ z alfa-naftylaminą, otrzymanym sposobem według wynalazku opisanym w przykładzie III.

Z uzyskanych wykresów wynika, że kompleksy sporządzone sposobem według wynalazku posiadają identyczną zdolność do inicjowania reakcji polimeryzacji butadienu jak związki syntezowane z pirydyny i chlorku kobaltowego w benzenie. Na rysunku Fig. 2, podana jest charakterystyka przepuszczalności światła widzialnego przez benzenowe roztwory kompleksu; przy czym krzywa 1 podaje zależność transmisji od długości fali światła dla kompleksu sporządzonego znanym sposobem a krzywa 2 dla kompleksu wytworzonego sposobem według wynalazku.

Podobieństwo przebiegu krzywych przepuszczania światła, podkreśla podobieństwo chemicznej budowy obu związków.

Przykład I. Proces prowadzi się w reaktorze szklanym o pojemności 500 ml, zaopatrzonym w mieszadło elektryczne i płaszcz termostatujący-chłodzący. Do reaktora wprowadza się 300 ml czystego metanolu i 200 g stałego $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Po uruchomieniu mieszadła i rozpuszczeniu chlorku kobaltowego wprowadza się przy ciągłym mieszaniu pirydynę, w ilości 4 mole pirydyny na 1 mol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Uzyskany osad kompleksu pirydyno-kobaltowego odsącza się, przemycza i suszy na powietrzu lub pod próżnią w temperaturze od 0 do 50°C .

Otrzymany osad posiada skład chemiczny odpowiadający wzorowi sumarycznemu: $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2$.

Przykład II. Do reaktora wprowadza się 300 ml czystego metanolu i 200 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Po rozpuszczeniu chlorku kobaltowego wprowadza się przy ciągłym mieszaniu, izochinolinę w ilości 5 moli na 1 mol chlorku kobaltowego. Uzyskany osad o barwie stalowo szarej przemycza się i suszy na powietrzu lub pod próżnią w temperaturze od 0 do 50°C .

Przykład III. Do reaktora wprowadza się 300 ml czystego metanolu i 200 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Po uruchomieniu mieszadła i rozpuszczeniu chlorku kobaltowego wprowadza się alfa naftylo-aminę w ilości 5 moli na 1 mol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Uzyskany osad kompleksu w postaci blado zielonych kryształów odsącza się, przemycza i suszy na powietrzu lub pod próżnią w temperaturze od 0 do 50°C .

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kokatalizatorów zdolnych do inicjowania reakcji polimeryzacji lub kopolimeryzacji w układach ze związkami metaloorganicznymi, znamienny tym, że do roztworu alkoholu, ketonu lub eteru wprowadza się uwodniony chlorek kobaltowy $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, miesza do całkowitego rozpuszczenia się soli, a następnie dodaje aminę alifatyczną lub aromatyczną w takiej ilości, aby stosunek molowy aminy do $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wynosił od 3:1 do 8:1 a zwłaszcza 4:1, całość miesza się, po czym uzyskany krystaliczny kompleks odsącza się i suszy.

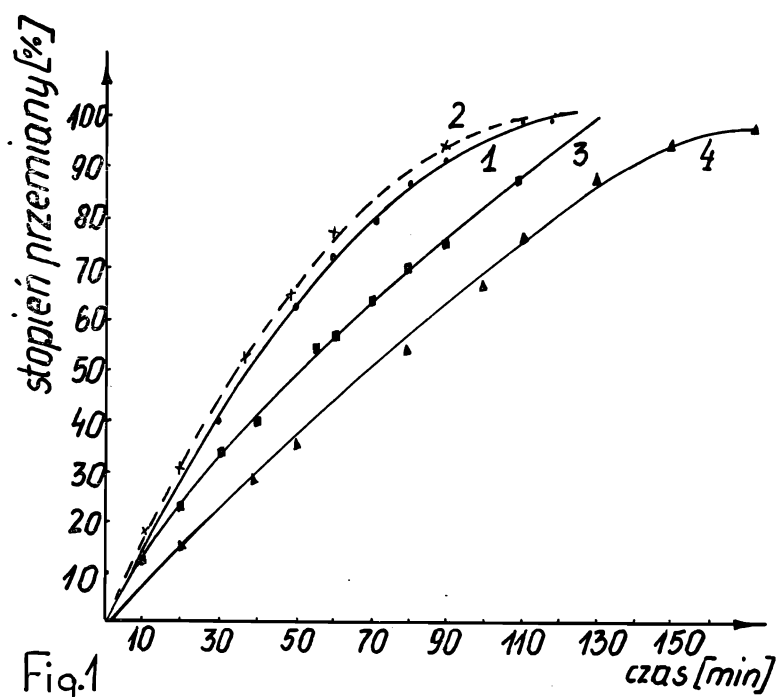


Fig. 1

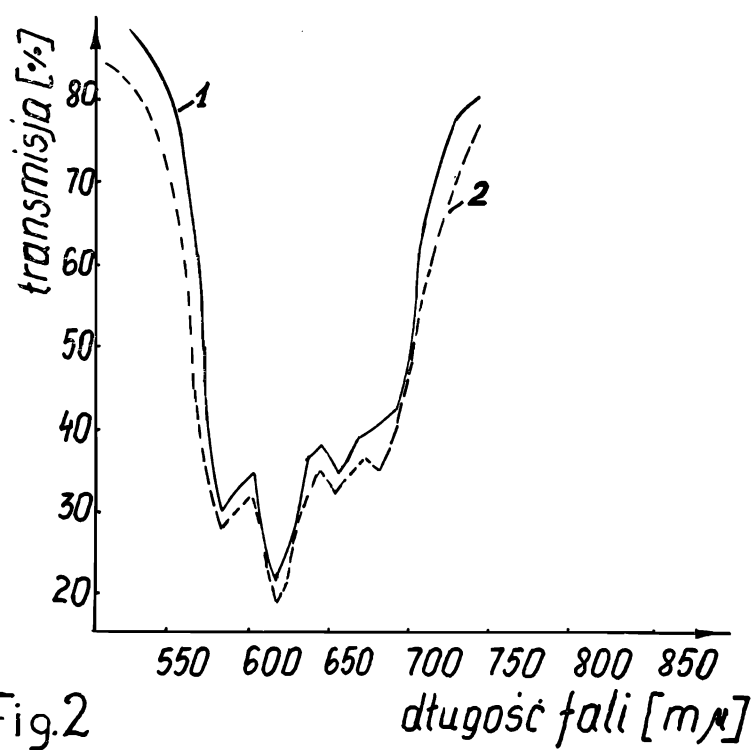


Fig. 2