



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240 066 ✓

(11)

(B1)

(61)

- (23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01 06 84
(21) PV 4126-84

(51) Int. Cl.4

C 07 C 13/16,
B 01 J 31/14

- (40) Zveřejněno 13 06 85
(45) Vydáno 01 07 87

(75)
Autor vynálezu

POLÁČEK JINDŘICH RNDr. CSc.;
ANTROPIUSOVÁ HELENA RNDr. CSc., PRAHA;
MACH KAREL RNDr. CSc., ROZTOKY U PRAHY

(54)

Způsob přípravy katalyzátorů na bázi titanu
pro cyklotrimerizaci 1,3-diolefinů

Způsob podle vynálezu řeší jednoduchou přípravu katalyzátorů na bázi titanu pro cyklotrimerizaci 1,3-diolefinů na 1,5,9-cyklododekatrién a jeho deriváty tak, aby se přímo v reaktoru vytvářely trojjaderné arénové komplexy dvojmocného titanu. Postup spočívá v tom, že se nejprve sníží valence Ti (IV) organohlinitou složkou se silnou elektondonorovou aktivitou, např. triethylalumiinem $(C_2H_5)_3Al$, diethylaluminiumchloridem $(C_2H_5)_2AlCl$ či diethylaluminiumfluoridem $(C_2H_5)_2AlF$, a reakční produkt se pak nechá reagovat s dostatečným přebytkem ethylaluminiumdichloridu $C_2H_5AlCl_2$, organohlinité složky se silnou solvatační schopností, která vytvoří můstkovou strukturu trojjaderného komplexu I. Vynález lze použít při výrobě cyklododekatriénu a jeho derivátů, které jsou cennými meziprodukty pro řadu organických syntez. Cyklododekatrién se například užívá k výrobě aditiv tlumících hořlavost polystyrénu, je výchozí surovinou pro parfumářský a lakařský průmysl a především pro výrobu polyesterů a polyamidů s vynikajícími mechanickými a izolačními vlastnostmi.

240 066

Vynález se týká způsobu přípravy vícesložkových katalyzátorů na bázi titanu pro cyklotrimerizaci 1,3-diolefinů na 1,5,9-cyklododekatrién a jeho deriváty a řeší problém přípravy katalyzátorů s vysokou katalytickou účinností.

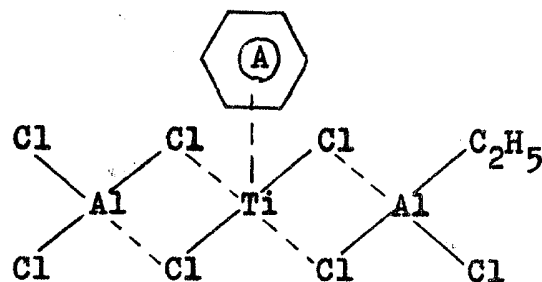
Základní postup přípravy uvedených katalyzátorů spočívá v tom, že se v prostředí aromatického uhlovodíku a pod tlakem inertečního plynu či ve vakuu působí na sloučeninu titanu ve valenčním stavu (IV) nebo (III) jednou nebo několika organohlinitými složkami obecného vzorce R_xAlX_{3-x} , kde R je zpravidla alkyl se dvěma až čtyřmi uhlíky, X je halogen, přednostně Cl, nebo vodík a x je 3 až 0, jak je popsáno např. v německých patentech 1050333, 1056123 a 1080547. Předpokládá se, že přitom dochází jednak ke snížení valenčního stavu centrálního atomu titanu, jednak k výstavbě vlastní aktivní částice. Katalytická aktivita takto připravených cyklotrimerizačních katalyzátorů je však nízká a cyklotrimerizační proces na nich probíhá reakcí prvního řádu vzhledem ke koncentraci diénu.

K významnému zlepšení cyklotrimerizační aktivity došlo, když byla příprava katalyzátorů rozdělena do dvou na sebe navazujících fází, jak popisuje US patent 3157708. Podle něho se v prostředí aromatického uhlovodíku provádí nejprve účinná redukce čtyřmocného titanu organohlinitou složkou

se silnou elektrondonorovou aktivitou, např. triethylalumi-
nem $(C_2H_5)_3Al$ nebo diethylaluminiumchloridem $(C_2H_5)_2AlCl$, a
pak se přidává chlorid hlinitý $AlCl_3$ v takovém množství, aby
poměr (C_2H_5) k Al měl hodnotu v rozmezí 0,9 až 1,1 : 1. Z přík-
ladů uvedených v citovaném US patentu vyplývá, že v optimál-
ním případě byl butadién konvertován z 92% na 1,5,9-cyklodo-
dekatrién a z 8% na nízkomolekulární polymer, přičemž reakční
teplota byla $60^\circ C$, tlak butadiénu 1 až 2 atmosféry a spotřeba
butadiénu, vztažená na $1g TiCl_3$, 218g za hodinu.

Podstata dalšího zlepšení dvoufázové přípravy vícesložkových
katalyzátorů na bázi titanu záleží podle vynálezu v tom, že
se v prostředí aromatického uhlovodíku, s výhodou benzénu, a
pod clonou inertního plynu či ve vakuu působí na sloučeninu
čtyřmocného titanu nejprve organohlinitou složkou se silnou
elektrondonorovou aktivitou o obecném vzorci R_xAlX_{3-x} ,
kde R je alkyl o dvou až čtyřech uhlících, s výhodou ethyl,
 X je Cl nebo F a x je 3 nebo 2, při teplotě 30 až $50^\circ C$, po
dobu 1 až 30 minut a při poměru Al k Ti v rozmezí 1 až 10 : 1,
načež se při téže teplotě nechá vzniklý reakční produkt reago-
vat po dobu 10 až 60 minut s takovým přebytkem ethylalumi-
niumdichloridu $C_2H_5AlCl_2$, aby poměr Al k Ti byl v rozmezí
30 až 100 : 1.

Předností katalyzátorů připravených způsobem podle vynále-
zu je, že jejich katalytická aktivita je výrazně vyšší, při-
tom složení výsledného produktu je stejné jako u známých ře-
šení. Je toho dosaženo tím, že způsobem přípravy podle vynále-
zu se vytvářejí in situ ethylsubstituované trojjaderné komple-
xy dvojmocného titanu o strukturním vzorci I



240 066

I

kde A je koordinevaná molekula arénu, které jsou vysoce aktivními centry, na nichž probíhá cyklotrimerizační děj reakcí druhého řádu vzhledem ke koncentraci butadiénu či jiného diénu. Je proto možné pracovat s nižšími koncentracemi monomerů. Současně se postupem podle vynálezu zjednodušuje příprava velmi aktivních cyklotrimerizačních katalyzátorů, neboť nahrazuje náročnou separátní přípravu arénových komplexů Ti(II).

Způsob přípravy podle vynálezu je demonstrován příklady provedení, které vynález nijak neomezují.

Příklad 1

0,04 mmol chloridu titaničitého TiCl_4 , rozpuštěného v 30 ml benzénu, reagovalo ve vakuovém reaktoru při teplotě 35°C za intenzivního míchání s 0,08 mmol triethylaluminia $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ po dobu 20 minut. Poté byl přidán přebytek ethylaluminiumdichloridu $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ v množství 1,6 mmol a při téže teplotě reagovala směs dalších 40 minut. Takto získaný katalyzátor v koncentraci $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, vztaženo na Ti, cyklotrimerizoval butadién při teplotě 50°C a koncentraci butadiénu $0,32 \text{ mol.l}^{-1}$ rychlostí $9,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Reakční řád vzhledem ke koncentraci butadiénu byl 1,7. Složení produktů : 82% 1,5,9-cyklododekatriénu (z toho 99% izoméru Z,E,E, 1% izoméru E,E,E), 18% trans-1,4-polybutadiénu.

Příklad 2

0,04 mmol chloridu titaničitého TiCl_4 , rozpuštěného v 30 ml benzénu, reagovalo ve vakuovém reaktoru při teplotě 35°C

za intenzivního míchání s 0,08 mmol diethylaluminiumfluoridu $(C_2H_5)_2AlF$ po dobu 10 minut. Následně byl přidán přebytek ethylaluminiumdichloridu $C_2H_5AlCl_2$ v množství 1,6 mmol a při téže teplotě reagovala výsledná směs dalších 20 minut. Takto připravený katalyzátor v koncentraci, shodné s příkladem 1, cyklotrimerizoval butadién za stejných reakčních podmínek jako v příkladu 1 rychlostí $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Reakční řád vzhledem ke koncentraci butadiénu a složení produktů byly stejné jako v příkladu 1.

Příklad 3

0,04 mmol bis(acetylacetonát)titandichloridu $Ti(C_5H_7O_2)_2Cl_2$, rozpuštěného v 30 ml benzénu, reagovalo ve vakuovém reaktoru při teplotě $35^{\circ}C$ za intenzivního míchání s 0,4 mmol diethylaluminiumchloridu $(C_2H_5)_2AlCl$ po dobu 10 minut. Po přidání přebytku ethylaluminiumdichloridu $C_2H_5AlCl_2$ v množství 1,6 mmol reagovala výsledná směs při téže teplotě dalších 20 minut. Takto připravený katalyzátor o koncentraci stejné jako v příkladu 1 cyklotrimerizoval butadién za stejných reakčních podmínek jako v příkladu 1 rychlostí $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Výtěžek 1,5,9-cyklododekatriénu dosahoval 92% (z toho 99% izoméru Z,E,E, 1% izoméru E,E,E), zbylých 8% byl opět trans-1,4-polybutadién. Reakční řád vzhledem ke koncentraci butadiénu byl 1,7.

Pro srovnání s US patentem 3157708 je aktivita takto připraveného katalyzátoru při stejném složení produktů 1690g butadiénu přeměněného za 1 hodinu (vztaženo na 1g $TiCl_3$), tedy 8x vyšší, koncentrace butadiénu však byla 5 až 10x nižší.

Pomocí katalyzátoru vyrobeného způsobem podle vynálezu lze vyrobit cyklododekatrién a jeho deriváty, které jsou cennými meziprodukty pro řadu organických syntéz. Sám cyklododekatrién se např. užívá k výrobě aditiv tlumících hořlavost izolačních

ký a lakařský průmysl, především však pro výrobu polyesterů a polyamidů s vynikajícími vlastnostmi zejména pro izolační vrstvy elektrických vodičů speciálního použití.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

240 066

Způsob přípravy katalyzátorů na bázi titanu pro cyklotri-
merizaci 1,3-dielefinů, vyznačující se tím, že se v prostředí
aromatického uhlovodíku, s výhodou benzénu, a pod clonou inert-
ního plynu či ve vakuu působí na sloučeninu čtyřmocného ti-
tanu organohlinitou složkou se silnou elektrondonorovou ak-
tivitou o obecném vzorci R_xAlX_{3-x} , kde R je alkyl o dvou
až čtyřech uhlících, s výhodou ethyl, X je Cl nebo F a x je
3 nebo 2, při teplotě 30 až 50°C, po dobu 1 až 30 minut a
při poměru Al k Ti v rozmezí 1 až 10 : 1, načež se při téže
teplotě nechá vzniklý reakční produkt reagovat po dobu 10 až
60 minut s přebytkem ethylaluminiumdichloridu $C_2H_5AlCl_2$, přičemž
poměr Al k Ti byl v rozmezí 30 až 100 : 1.