



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

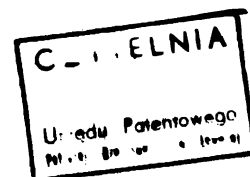
Int. Cl.³ C07F 5/06

Zgłoszono: 17.07.81 (P. 232254)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.05.82

Opis patentowy opublikowano: 01.10.1984



Twórcy wynalazku: Marek Bolesławski, Leszek Siergiejczyk

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

Sposób wytwarzania oligoalumoksanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania oligoalumoksanów o wzorze ogólnym $(R)_2Al(OAlR)_n(R)_2$, w którym R oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową zawierającą 1–10 atomów węgla, korzystnie 2–4 atomów węgla lub atom chlorowca a n ma wartość 2, 4, 6, 10, 14, 22 lub 30, z tym ograniczeniem, że co najmniej jeden podstawnik przy krańcowym atomie glinu oznacza grupę alkilową. Oligoalumoksany stosuje się jako katalizatory polimeryzacji monomerów polarnych lub jako nośniki katalizatorów Zieglera-Natty do niskociśnieniowej polimeryzacji olefin.

Znany sposób wytwarzania oligoalumoksanów polega na hydrolizie odpowiednich trójalkiloglinów w elektrodonorowych rozpuszczalnikach takich jak etery lub trzeciorzędowe aminy. Otrzymany produkt stanowi mieszanina oligoalumoksanów o różnej masie cząsteczkowej, skompleksowanych donorem elektronów.

Oligoalumoksany z podstawnikami chlorowcowymi otrzymuje się w wyniku reakcji wytworzonego uprzednio oligoalumoksanu z odpowiednim trójtlenkiem glinu w rozpuszczalniku węglowodorowym.

Sposobem według wynalazku można wytworzyć oligoalumoksany o ściśle określonej masie cząsteczkowej, nieskompleksowane żadnym donorem elektronów.

Sposób według wynalazku polega na tym, że roztwór alumoksanu o wzorze $(R)_2AlOAl(R)_2$ lub $(R)_2Al(OAlR)OAl(R)_2$, w którym R ma wyżej podane znaczenie, w rozpuszczalniku węglowodorowym poddaje się hydrolizie wodą rozproszoną w rozpuszczalniku węglowodorowym w reaktorze przepływowym w temperaturze nie przekraczającej $-10^{\circ}C$, przy czym szybkość dozowania reagentów jest taka, aby stosunek molowy alumoksanu do wody zawartej w emulsji wynosił 2:1, a powstający oligoalumoksan w którym n ma wartość 2 lub 4 opuszcza natychmiast strefę reakcyjną i ewentualnie po zatężeniu poddaje się co najmniej jeden raz hydrolizie wodą rozproszoną w rozpuszczalniku węglowodorowym, w temperaturze nie przekraczającej $-10^{\circ}C$, przy czym szybkość dozowania reagentów jest taka, aby stosunek molowy oligoalumoksanu do wody zawartej w emulsji wynosił 2:1 i każdorazowo produkt hydrolizy usuwa się natychmiast ze strefy reakcyjnej.

Usuwanie tworzącego się produktu ze strefy reakcyjnej natychmiast po jego utworzeniu, to jest po upływie co najwyżej 4 sekund wyklucza możliwość kontaktu tego produktu z wprowadzonymi

reagentami. Jest to istotne ze względu na to, że produkt hydrolizy może również reagować z wodą a jego reaktywność w stosunku do wody jest większa niż w stosunku do substratu, co może prowadzić do reakcji następnych, a w konsekwencji do powstania wielu produktów. Przykładowo w reakcji $2(\text{Et})_2\text{AlOAl}(\text{Et})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{Et})_2\text{Al}(\text{OAlEt})_2\text{OAl}(\text{Et})_2 + 2\text{EtH}$ która przebiega bardzo szybko nawet w niskich temperaturach, w przypadku nie odizolowania produktu od następnych porcji wody, reaguje on na przykład następująco $2(\text{Et})_2\text{Al}(\text{OAlEt})_2\text{OAl}(\text{Et})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{Et})_2\text{Al}(\text{OAlEt})_6\text{OAl}(\text{Et})_2 + 2\text{EtH}$. Dzięki zachowaniu odpowiedniego stosunku molowego substratów jak również dzięki szybkiemu opuszczaniu przez mieszaninę poreakcyjną strefy reakcji, na skutek zastosowania reaktora przepływowego, otrzymywane oligoalumoksany wolne są od produktów dalszej hydrolizy a wydajność procesu równa jest teoretycznej.

W przypadku próby bezpośredniej syntezy wyższych oligoalumoksanów, na przykład w reakcji $8(\text{Et})_2\text{AlOAl}(\text{Et})_2 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{Et})_2\text{Al}(\text{OAlEt})_{14}\text{OAl}(\text{Et})_2 + 14\text{EtH}$ reakcje następne powodują powstanie mieszaniny związków o różnym stopniu oligomeryzacji, ponieważ przy nadmiarze wody reakcje będą w sposób niekontrolowany.

Prowadzenie reakcji w temperaturze nie przekraczającej -10°C łagodzi warunki egzotermicznego procesu hydrolizy. Jako rozpuszczalniki węglowodorowe można stosować wszystkie węglowodory alifatyczne, aromatyczne lub cykliczne, które gwarantują utrzymanie niskiej temperatury reakcji.

W celu otrzymania oligoalumoksanu o wyższym stopniu oligomeryzacji proces hydrolizy można powtarzać, przy czym każdorazowo jako substrat stosuje się zatężony roztwór oligoalumoksanu otrzymany w wyniku hydrolizy alumoksanu lub oligoalumoksanu w poprzednim etapie.

Sposób wytwarzania oligoalumoksanów według wynalazku jest procesem periodyczno-ciągłym, nadającym się do stosowania na skalę przemysłową. Jedynymi produktami ubocznymi są węglowodory alifatyczne, które odprowadzane są w reaktorze podczas reakcji (etan, propan) lub oddestylowane z rozpuszczalnikiem.

Sposób według wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. 6,71 roztworu tetraizobutyloalumoksanu w toluenie o stężeniu 0,300 mola/l i 3,61 emulsji wody w toluenie o stężeniu 0,279 mola/l umieszczono w dwóch oddzielnych pojemnikach. Roztwór alumoksanu i emulsję wodną doprowadzono w sposób ciągły do reaktora chłodzonego do temperatury -10°C . Reagenty doprowadzono podczas mieszania szybkoobrotowym mieszadłem mechanicznym. Szybkość dozowania obu strumieni wynosiła odpowiednio 400 ml/h i 215 ml/h czyli stosunek molowy alumoksanu do wody wynosił 2 : 1. Otrzymano 10,31 roztworu oligoalumoksanu o wzorze $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlOAl}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{OAl}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$, który zawierał 501,4 g czystego produktu, co stanowi 100% wydajności teoretycznej.

Przykład II. 4,61 roztworu dichlorodietylalumoksanu w cyklopentanie o stężeniu 0,435 mola/l i 4,241 emulsji wody w cyklopentanie o stężeniu 0,236 mola/l wprowadzono do reaktora o temperaturze -35°C . Postępując tak jak w przykładzie I otrzymano 0,81 roztworu oligoalumoksanu o wzorze 1 zawierającego 355,8 g czystego produktu, co stanowi 100% wydajności teoretycznej.

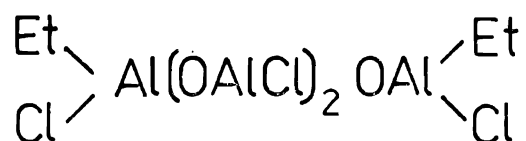
Przykład III. 7,91 roztworu związku o wzorze 2 w n-heksanie o stężeniu 0,253 mola/l i 4,51 emulsji wody w n-heksanie o stężeniu 0,44 mola/l dozowano do reaktora o temperaturze -25°C . Postępując tak jak w przykładzie I otrzymano 12,41 roztworu związku o wzorze 3, który zawierał 586,6 g czystego produktu, co stanowi 100% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. 10,61 roztworu tetraetyloalumoksanu w n-pentanie o stężeniu 0,359 mola/l i 5,71 emulsji wody w n-pentanie o stężeniu 0,334 mola/l dozowano do reaktora o temperaturze -45°C . Postępując tak jak w przykładzie I otrzymano 16,31 roztworu oligoalumoksanu o wzorze $(\text{Et})_2\text{Al}(\text{OAlEt})_2\text{OAl}(\text{Et})_2$ zawierającego 627,7 g czystego produktu. Po zatężeniu roztworu do objętości 10,51 i stężeniu 0,0181 mola/l dozowano go wraz z 2,81 emulsji wody w n-pentanie o stężeniu 0,335 mola/l do reaktora o temperaturze -30°C . Postępując tak jak w przykładzie I otrzymano 13,31 roztworu oligoalumoksanu o wzorze $(\text{Et})_2\text{Al}(\text{OAlEt})_6\text{OAl}(\text{Et})_2$ zawierającego 58,7 g czystego produktu. Po zatężeniu roztworu oligoalumoksanu do 10,31 o stężeniu 0,092 mola/l dozowano go wraz z 1,41 emulsji wody w n-pentanie o stężeniu 0,335 mola/l do reaktora o temperaturze -20°C . Postępując jak w przykładzie I otrzymano 11,71 roztworu oligoalumoksanu o wzorze $(\text{Et})_2\text{Al}_2(\text{OAlEt})_{14}\text{OAl}(\text{Et})_2$, który zawierał 567,8 g czystego produktu, co stanowi 100% wydajności.

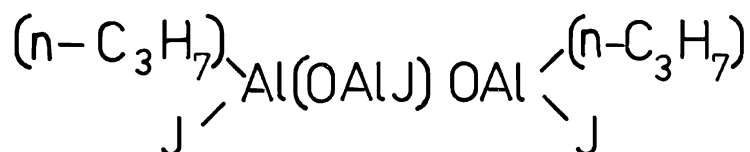
Przykład V. 7,2l roztworu związku o wzorze 4 o stężeniu 0,202 mola/l w n-heksanie i 1,8l emulsji wody w n-heksanie o stężeniu 0,403 mola/l dozowano do reaktora o temperaturze -25°C . Postępując tak jak w przykładzie I otrzymano 9,0l roztworu oligoalumoksanu o wzorze 5 zawierającego 568,0g czystego produktu. Po zatężeniu roztworu do 7,0l o stężeniu 0,104 mola/l dozowano go wraz z 0,9l emulsji wody w n-heksanie o stężeniu 0,402 mola/l do reaktora o temperaturze -10°C . Postępując tak jak w przykładzie I otrzymano 7,9l roztworu związku o wzorze 6, który zawierał 551,2g czystego produktu.

Zastrzeżenie patentowe

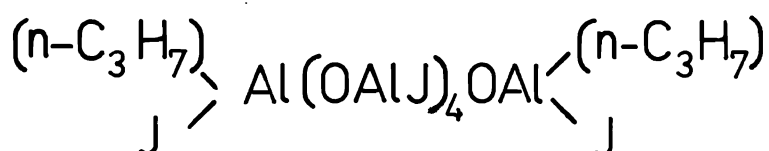
Sposób wytwarzania oligoalumoksanów o wzorze ogólnym $(\text{R})_2\text{Al}(\text{OAlR})_n\text{OAl}(\text{R})_2$, w którym R oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową zawierającą 1–10 atomów węgla korzystnie 2–4 atomów węgla lub atom chlorowca a n ma wartość 2, 4, 6, 10, 14, 22 lub 30, z tym ograniczeniem, że co najmniej jeden podstawnik przy krańcowym atomie glinu oznacza grupę alkilową, na drodze hydrolizy, **znamienny tym**, że roztwór alumoksanu o wzorze $(\text{R})_2\text{AlOAl}(\text{R})_2$ lub $(\text{R})_2\text{Al}(\text{OAlR})\text{OAl}(\text{R})_2$, w którym R ma wyżej podane znaczenie, w rozpuszczalniku węglowodorowym poddaje się hydrolizie wodą rozproszoną w rozpuszczalniku węglowodorowym w reaktorze przepływowym, w temperaturze nie przekraczającej -10°C , przy stosunku molowym alumoksanu do wody zawartej w emulsji 2:1 a powstający oligoalumoksan, w którym n ma wartość 2 lub 4 usuwa się natychmiast ze strefy reakcyjnej i ewentualnie po zatężeniu poddaje się co najmniej jeden raz hydrolizie wodą rozproszoną w rozpuszczalniku węglowodorowym, w temperaturze nie przekraczającej -10°C , przy zachowaniu stosunku molowego oligoalumoksanu do wody zawartej w emulsji 2:1 i każdorazowo produkt hydrolizy usuwa się natychmiast ze strefy reakcyjnej.



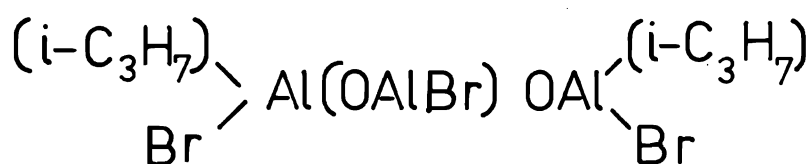
WZÓR 1



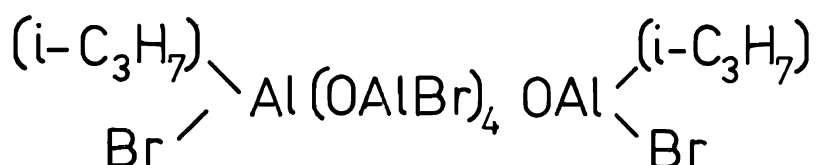
WZÓR 2



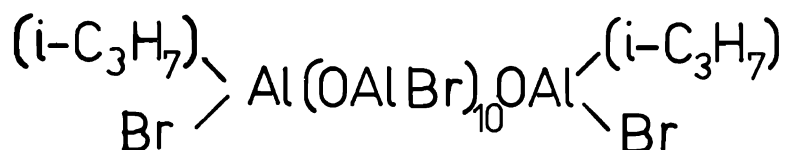
WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5



WZÓR 6