



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 136362

(51) Int. Cl.² C 07 D 323/00, B 01 J 27/08

(21) Patentsøknad nr. 3678/73

(22) Inngitt 20.09.73

(23) Løpedag 20.09.73

(41) Alment tilgjengelig fra 16.04.75

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 16.05.77

(30) Prioritet begjært Ingen.

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling
av cykliske polyetere.

(71)(73) Søker/Patenthaver JOHN UGELSTAD,
Institutt for industriell kjemi,
7034 Trondheim NTH, Norge,
CAKIL ERK,
Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Belsevier,
Ankara, Tyrkia.

(72) Oppfinner Søkernes.

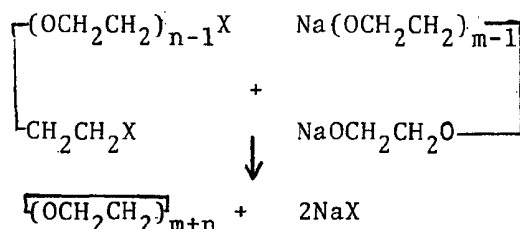
(74) Fullmektig Siv.ing. Reiel Folven,
Patentkontoret Reiel Folven, Melhus.

(56) Anførte publikasjoner Alment tilgjengelig norsk søknad nr. 165/73
(Patent nr. 132200 (C 07 D 323/00))
Britisk patent nr. 785229

Oppfinnelsen omfatter en fremgangsmåte til fremstilling av cykliske polyetere med generell formell $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n$ hvor n har tallverdi fra 4-24, ved at det til etylenoksyd tilsettes en katalysator.

Cykliske polyetere av formell $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n$, hvor n har tallverdi fra 4 til 24, har i den senere tid vært gjenstand for sterkt økende interesse, spesielt fordi disse stoffer er istand til å danne komplekser med alkali- og jordalkali-kationer. Ved slike kompleksdannelser frembringes en sterkt øket løselighet av salter av disse metallioner i organiske løsningsmidler. En annen effekt av betydning er at man ved solvatisering av kationer får frem en meget sterk økning i reaktivitet av det tilhørende anion.

De fremgangsmåter som er kjent til fremstilling av cykliske etere som beskrevet ovenfor, baserer seg på nukleofile substitusjonsreaksjoner av typen:

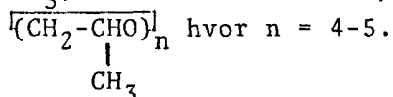


Denne fremgangsmåte krever relativt kostbare utgangsmaterialer. Det er videre nødvendig å arbeide i fortynnet løsning i et aprotisk løsningsmiddel og utbyttet ved reaksjonen er meget lavt. Noen kommersiell metode for fremstilling av cykliske polyetere av ovenstående type har ikke hittil vært tilgjengelig.

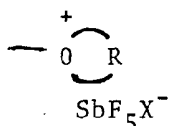
136362

2

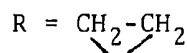
Det er kjent at man ved hjelp av enkelte Lewis-syrer, såsom BF_3 , kan få fremstilt cykliske polyetere fra propylenoksyd,



Det er uklart om de rene Lewis-syrer virker katalyserende, eller om man må ha en kokatalysator tilstede som i de tilfeller hvor den ikke er tilsatt, vil kunne være tilstede som forurensning. Den voksende enhet i polymerisasjonen er antatt å være et oxoniumion, såsom



hvis katalysator er SbF_5 , kokatalysator HX . Med etylenoksyd er



Det er videre kjent at man, hvis man forsøker å utføre polymerisasjonen med sterke protosyrer som H_2SO_4 eller HClO_4 , vil få reaksjoner som stopper, d.v.s. deaktiverer oxonium-forbindelsen ved dannelsen av ester, og man får dannet kovalente bindinger. Det er videre kjent at ethvert stoff tilstede som er i stand til å reagere med oxoniumionet med dannelsen av kovalent binding vil kunne deaktivere oxoniumionet ved en slik reaksjon.

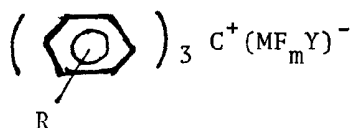
I norsk patentskrift 132200 er påvist at man i tillegg til dioksan får dannet høyere cykliske etere, og at hvis anionet er $(\text{BF}_4)^-$ eller $(\text{SbF}_6)^-$, d.v.s. med HF som kokatalysator, så gir det et vesentlig høyere utbytte av høyere cykliske etere, $n > 3$, enn i tilfeller hvor anionet er $(\text{BF}_3\text{OC}_2\text{H}_5)^-$, og enda mer $(\text{BF}_3\text{OH})^-$. Man får imidlertid fortsatt hovedsakelig dioksan, idet utbyttet av cykliske etere antas å ligge under 30 vekstprosent.

Hensikten med oppfinnelsen er å komme frem til en fremgangsmåte for kommersiell fremstilling av høyere cykliske polyetere av den omtalte art, som kan gjennomføres med tilfredsstillende høyt utbytte.

136362

3

Man har ifølge oppfinnelsen funnet at man kan fremstille høyere cykliske polyetere, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ hvor $n = 4$ til 24 fra etylenoksyd med godt utbytte ved bruk av katalysatorer med generell formel



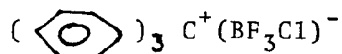
hvor $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ eller OCH_3
 $\text{M} = \text{B}$ eller Sb
 $m = 3$ når $\text{M} = \text{B}$ og $m = 5$ når $\text{M} = \text{Sb}$,
 $\text{Y} = \text{Cl}$ eller F

Med katalysatorer av disse typer kan man fra ren etylenoksyd fremstille blandinger av cykliske polyetere med formel $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ med $n = 4$ til 24 i meget høyt utbytte. Eksempelvis kan man ved å benytte som katalysator $(\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \end{array})_3 \text{C}^+ (\text{BF}_3\text{Cl})^-$ i en mengde på 0.5 % basert på etylenoksyd fra ren etylenoksyd få omsatt 45 % av etylenoksyd til en blanding av cykliske etere hvor over 80 % utgjøres av høyere etere $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ med $n = 4$ til 24.

Nedenfor er gitt eksempler på reaksjonen.

Eksempel 1.

0,15 vektsdeler av nyfremstilt katalysator



ble tilsatt til 100 vektsdeler etylenoksyd ved -20°C og rørt i en halv time. Temperaturen ble tillatt å stige til $+10^\circ\text{C}$. Tørr NH_3 ble så tilsatt. Omsetningen av etylenoksyd ble bestemt til 45 %. Reaksjonsproduktet inneholdt ca. 5 g dioksan. De resterende 40 g besto av en viskøs, fargeløs væske. Væsken ble analysert ved gasskromatografi, massespektroskopi, infrarød spektroskopi og ved kjeknemagnetisk resonans. Undersøkelsene viste at væsken ikke inneholdt hydroksyl- eller halogengrupper, og besto av en blanding av cykliske polyetere med formel $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ med $n = 4$ til 24.

136362

4

Eksempel 2.

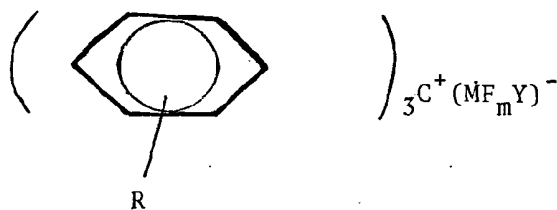
0,3g $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+(\text{BF}_4)^-$ tilsettes til 100 g etylenoksyd ved -10°C . Temperaturen steg i løpet av 30 minutter til $+30^\circ\text{C}$. Av 30 g reaksjonsprodukt utgjøres ca. 25 g av høyere cycliske polyetere ($n = 4$ til 24).

Eksempel 3.

0,3 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+(\text{SbF}_5\text{Cl})^-$ benyttes som katalysator og metoden er ellers som under eksempel 1. 35 g reaksjonsprodukt ble dannet hvorav 30 g høyere cycliske polyetere.

P a t e n t k r a v:

Fremgangsmåte for fremstilling av cycliske polyetere med generell formel $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$, hvor n har tallverdi fra 4-24, ved at det til etylenoksyd tilsettes en katalysator, k a r a k t e - r i s e r t ved at det benyttes en katalysator som har den generelle formel



hvor $\text{R}=\text{H}$, CH_3 eller OCH_3 , $\text{M}=\text{B}$ eller Sb , $\text{Y}=\text{Cl}$ eller F ,
 $m = 3$ når $\text{M} = \text{B}$ og $m = 5$ når $\text{M} = \text{Sb}$.