



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 12o,25

Zgłoszono: 10.11.1971 (P. 151470)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 13/02

Zgłoszenie ogłoszono: 31.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.02.1975

Twórcy wynalazku: Sergiusz Dzierzgowski, Roman Gieżyński, Stanisław Pasynkiewicz

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

Sposób otrzymywania cyklicznych oligomerów dienów sprzężonych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania cyklicznych oligomerów dienów sprzężonych. Cykliczne oligomery dienów sprzężonych mają zastosowanie szczególnie przy wytwarzaniu surowców dla przemysłu tworzyw sztucznych, włókien syntetycznych, plastyfikatorów itp.

Znany sposób otrzymywania cyklicznych oligomerów dienów sprzężonych polega na tym, że dieny sprzężone poddaje się cyklicznej oligomeryzacji w rozpuszczalnikach organicznych lub w ciekłym dieńie sprzężonym pod ciśnieniem w obecności katalizatorów, do wytwarzania których stosuje się związki niklu jako składniki aktywne oraz reduktory, którymi są związki metaloorganiczne o wzorze MR_nX_m , w którym M oznacza atom metalu, R oznacza grupę alkilową lub aralkilową lub aryłową, X oznacza atom wodoru lub grupę OR, w której R oznacza podstawniki jak wyżej, m jest równe zeru lub większe od zera, a $n+m$ odpowiada wartościowości metalu, albo wodorki metali, zwłaszcza sodu, wapnia i glinu albo też mieszane wodorki metali i niemetalu, zwłaszcza wodorek litowo-glinoowy i wodorek sodowoborowy.

Jednakże stosowanie tego rodzaju reduktorów stanowi tę podstawową niedogodność, że związki te są nie tylko uciążliwe w użytkowaniu, ponieważ są toksyczne, samozapalne itp., lecz przede wszystkim trudno dostępne.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania cyklicznych oligomerów dienów

2

sprzężonych przy użyciu łatwo dostępnych i bardziej dogodnych w operacjach technologicznych reduktorów przy zachowaniu pełnej selektywności układu katalitycznego.

- 5 Okazało się, że zastosowanie związków chlorowocgli-noorganicznych jako reduktorów pozwala na realizację tego celu. Stwierdzono jednak, że samo zastąpienie dotychczas stosowanych w tego rodzaju procesach reduktorów przez związki chlorowocgli-noorganiczne powoduje polimeryzację dienów sprzężonych, a powstające ubocznie oligomery stanowią złożoną mieszaninę dimerów i trimerów. Zostało więc postawione zagadnienie opracowania takich warunków technicznych procesu, zwłaszcza w odniesieniu do układu katalitycznego, które gwarantowałyby wysoką selektywność i aktywność w reakcji cyklicznej oligomeryzacji dienów sprzężonych.
- 10 Stwierdzono, że cykliczne dimery i trimery dienów sprzężonych dogodnie otrzymuje się z wysoką selektywnością, jeżeli jako katalizator stosuje się produkt reakcji przeprowadzonej w temperaturze do 100° pomiędzy roztworem lub zawiesiną związków niklu, reduktorem zawierającym atom chlorowca oraz modyfikatorami, którymi są związki
- 15 organiczne o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 , R_2 i R_3 są te same lub różne i oznaczają atom wodoru lub atom chlorowca lub rodnik organicznych lub grupę eterową, aminową lub cyjanową, w którym X równa się 0 lub 1, albo będącymi związkami o
- 20 wzorze ogólnym 2, w którym R_1 i R_2 są te same

lub różne i oznaczają atom wodoru lub grupę alkilową lub arylową niepodstawioną albo podstawioną grupą wodorotlenową, eterową, aminową, cyjanową lub atomem chlorowca i w którym R_3 i R_4 są te same lub różne i mają to samo znaczenie co R_1 i R_2 lub oznaczają grupę wodorotlenową lub eterową oraz w którym pary R_3 i R_1 oraz R_2 i R_4 obydwie lub dowolnie wybrana oznaczają grupę $-(CH_2)_n-$ gdzie n równa się 3 lub 4 przy czym temperatura prowadzenia procesu oligomeryzacji cyklicznej wynosi 20–160° a ciśnienie nie przekracza 100 atmosfer.

Otrzymane cykliczne dimery i trimery oddziela się od rozpuszczalników i powstającego ubocznie polimeru znanymi sposobami. Sposób według wynalazku charakteryzuje się prostotą technologiczną, nie wymaga stosowania wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia, substancje wyjściowe są łatwo dostępne i tanie, a otrzymane tym sposobem cyklooligomery mają dużą czystość. Stosowane w sposobie według wynalazku katalizatory są wysoce selektywne.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony na przykładach wykonania, które jednak nie ograniczają zakresu wynalazku.

Przykład I. W autoklawie ze stali kwasoodpornej o pojemności 40 ml przygotowuje się w atmosferze suchego i odtlenionego azotu roztwór

0,193 g dwuacetyloacetonianu niklu w 5 ml benzenu, po czym w temperaturze 6°C wprowadza się 5 ml benzenowego roztworu kompleksu otrzymanego z 0,132 g dwuetylochlooroglinu i 0,260 g dwuanilu dwuacetylu. Po oziębieniu w suchym lodzie wprowadza się do autoklawu 15,0 g ciekłego butadienu. Reaktor ogrzewa się w ciągu 2 godzin w temperaturze 100°C. Produkt oddestylowuje się z parą wodną. Skład produktu — dimery cykliczne: cyklooktadien — 1,5 i winylocykloheksen — 1,4 — 19,2%, cyklododekatrienu — 1,5,9 — 74,8%, trimery liniowe 2%, polimer 4,0% (konwersja butadienu 34,6%).

Przykład II. W autoklawie w warunkach jak w przykładzie I przygotowuje się katalizator z 0,193 g dwuacetyloacetonianu niklu, 0,260 g dwuanilu dwuacetylu w 5 ml benzenu, mieszaninę oziębia się do 6°C i wprowadza 5 ml roztworu zawierającego 0,132 g dwuetylochlooroglinu oraz 15,0 g butadienu i ogrzewa 3 godziny w temperaturze 100°C. Po destylacji z parą wodną uzyskuje się mieszaninę produktów o składzie: dimery cykliczne 37,2%, cyklododekatrien — 1, 5, 9 — 64,5%, trimery liniowe 2,3%, polimer — ślady, konwersja butadienu 17,2%.

W sposób analogiczny jak w przykładach I i II prowadzi się cyklooligomeryzację butadienu w obecności innych układów katalitycznych, co przedstawiono w osobnej tablicy.

TABLICA

Nr przykłądu	związek niklu	modyfikator	reduktor	rozpuszczalnik	Skład produktu				konwers. BD
					dimery cykliczne %	CDT %	C ₁₂ %	polimer %	
III	Ni(AA) ₂ 0,193 g	0	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl 0,132 g	benzen 10 ml	16,6	37,4	—	46,0	16
IV	Ni(AA) ₂ 0,193 g	0	(CH ₃) ₂ AlCl 0,100 g	benzen 10 ml	—	—	—	100	83,4
V	Ni(AA) ₂ 0,193 g	dwuanil dwuacetylu 0,260 g	(CH ₃) ₂ AlCl 0,100 g	benzen 10 ml	9,9	88,2	1,9	ślady	25,4
VI	NiCl ₂ 0,071 g	dwuanil dwuacetylu 0,360 g	(CH ₃) ₂ Al 0,080 g	benzen 10 ml	18,0	82,0	ślady	ślady	33,3
VII	Ni(AA) ₂ 0,193 g	2,2'-dwupirydył 0,182 g	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl 0,132 g	benzen 10 ml	19,9	79,1	ślady	1,0	37,2
VIII	Ni(AA) ₂ 0,193 g	2,6-dwu.(2'-pirydylo) pirydyna 0,257 g	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl 0,132 g	benzen 10 ml	23,3	75,2	ślady	1,5	42,7
IX	Ni(AA) ₂ 0,193 g	dwu(para-N,N-dwu-metyloaminoanil) dwuacetylu 0,322 g	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl 0,132 g	benzen 10 ml	11,7	87,3	ślady	1,0	87,4

CDT — cyklododekatrien-1,5,9

C₁₂ — liniowe trimery butadienu

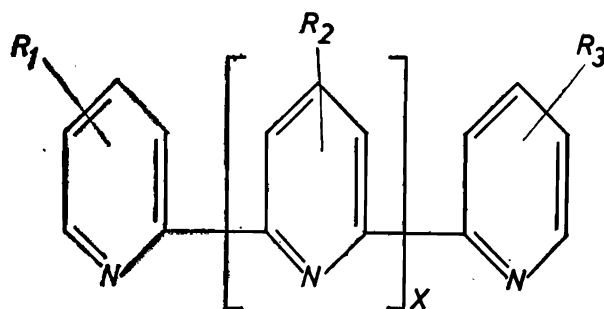
Ni(AA)₂ — acetyloacetonian niklu (II)

dimery cykliczne — cyklooktadien-1,5 i winylocykloheksen-1,4

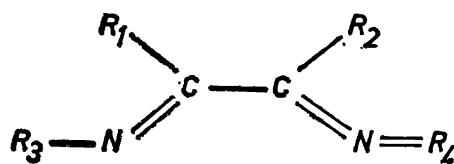
Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania cyklicznych oligomerów dienów sprzężonych na drodze cyklodimeryzacji dienów sprzężonych w rozpuszczalnikach organicznych lub w ciekłym diecie sprzężonym pod ciśnieniem atmosferycznym lub zwiększonym, w obecności katalizatorów, w których składniki aktywne stanowią związki niklu, oraz reduktorów i modyfikatorów **znamienny tym**, że reakcję cyklodimeryzacji prowadzi się w temperaturze 20—160°C i przy ciśnieniu nie przekraczającym 100 atmosfer w obecności katalizatora otrzymanego w wyniku reakcji przeprowadzonej w temperaturze 0—100°C pomiędzy roztworem lub zawiesiną związków niklu ze związkami alkilohalogenoglinowymi lub arylohalogenoglinowymi w obecności modyfikatorów lub zawiesiną związków niklu z kompleksami

związków alkilohalogenoglinowych lub arylohalogenoglinowych z modyfikatorami, przy czym jako modyfikatory stosuje się związki organiczne o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 , R_2 i R_3 są te same lub różne i oznaczają atom wodoru, lub atom chlorowca lub rodnik organiczny lub grupę eterową, aminową lub cyjanową i w którym X równa się 0 lub 1, albo będącymi związkami o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 i R_2 są te same lub różne i oznaczają atom wodoru lub grupę alkilową lub aryłową niepodstawioną albo podstawioną grupę wodorotlenową, eterową, aminową, cyjanową lub atom chlorowca i w którym R_3 i R_4 są te same lub różne i mają to samo znaczenie co R_1 i R_2 lub oznaczają grupę wodorotlenową lub eterową oraz w którym pary R_3 i R_4 oraz R_2 i R_4 obydwie lub dowolnie wybrane oznaczają grupę $-(CH_2)_n-$ gdzie n równa się 3 lub 4.



WZÓR 1



WZÓR 2