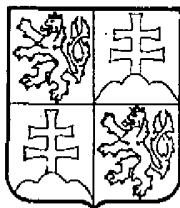


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 01108-91.Y

(13) A3

(22) 25.04.91

(32) 27.04.90

(31) 90/9001019

(33) NL

(40) 17.12.91

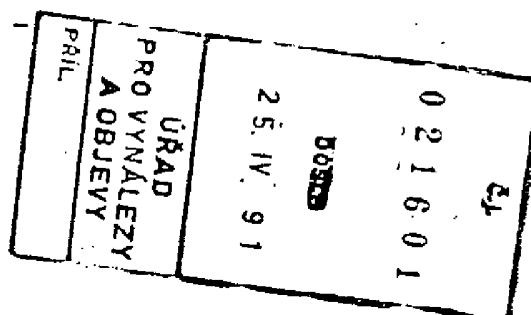
5(51) C 08 F 4/26,
B 01 J 27/185,
C 08 G 67/02,
C 07 C 43/174

(71) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., The Hague, NL

(72) Reijssper Johannes Jacobus, -Amsterdam, NL--
Van der Made Alexander Willem, Amsterdam, NL

(54) Katalytické směsi

(57) Jsou popsány katalytické směsi, které obsahují kov z VIII. skupiny periodické soustavy prvků a bisfosfin obecného vzorce $(R^2)_2P - R^3 - P(R^2)_2$, ve kterém R^2 představuje arylovou skupinu obsahující alespoň jeden alkoxylový substituent v poloze orto vzhledem k atomu fosforu, ke kterému je arylová skupina vázána, a R^3 znamená dvojvaznou můstkovou skupinu obsahující přesně tři atomy uhlíku v můstku, z nichž středový atom uhlíku tvoří část skupiny vzorce $-CH^4-$, kde R^4 představuje jednovazný substituent, který obsahuje atomy uhlíku, vodíku a popřípadě kyslíku. Tyto katalytické směsi jsou vhodné pro výrobu polymerů z oxidu uhelnatého a olefinicky nenasycených sloučenin.



Název vynálezu

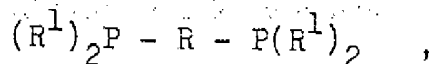
Katalytické směsi

Oblast techniky

Vynález se týká nových katalytických směsí, které jsou vhodné k použití při výrobě polymerů oxidu uhelnatého s alespoň jednou olefinicky nenasycenou sloučeninou.

Dosavadní stav techniky

Je známo, že lineární polymery oxidu uhelnatého s jednou nebo větším počtem olefinicky nenasycených sloučenin, ve kterých jednotky vzniklé z oxidu uhelnatého na straně jedné a jednotky vzniklé z olefinicky nenasycených sloučenin na straně druhé jsou přítomny v podstatě ve střídajícím se uspořádání, se mohou vyrobit tím, že se uvedou do styku monomery s katalytickou směsí obsahující kov z VIII. skupiny periodické soustavy prvků a bisfosfin obecného vzorce



ve kterém

R^1 představuje aromatickou uhlovodíkovou skupinu a

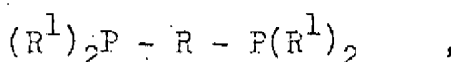
R znamená dvojbaznou můstkovou skupinu obsahující v můstku přesně tři atomy uhlíku, z nichž středový atom uhlíku tvoří část skupiny $-CH_2-$.

Při této polymeraci hrají důležitou úlohu jak polymerační rychlost, tak průměrná molekulová hmotnost výsledných polymerů. Na jedné straně je žádoucí při výrobě polymerů dosáhnout nejvyšší možné reakční rychlosti, zatímco na druhé

straně, s ohledem na použití polymerů, polymery jsou hodnotnější; když mají vyšší průměrnou molekulovou hmotnost. Jak reakční rychlost, tak průměrnou molekulovou hmotnost je možné ovlivnit teplotou, která se používá při polymeraci.

Naneštěstí účinek teploty na polymerační rychlost a na průměrnou molekulovou hmotnost je opačného směru v tom smyslu, že vzrůst reakční teploty vede ke vzrůstu reakční rychlosti, ale také k poklesu průměrné molekulové hmotnosti výsledných polymerů za předpokladu, že ostatní reakční podmínky zůstávají nezměněné. V praxi to znamená, že s ohledem na použitelnost polymerů se reakční teplota volí tak, že se získají polymery s průměrnou molekulovou hmotností, která je dostatečně vysoká pro konkrétní použití a přitom reakční rychlost odpovídající této teplotě je přijatelná.

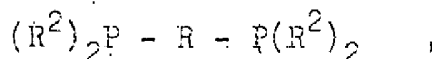
Při předcházejícím výzkumu prováděném majitelem tohoto patentu byly nalezeny svrchu uvedené katalytické směsi (srov. evropský patent č. 257 663A), jejíž vlastnosti se s ohledem na dosahovanou reakční rychlost a průměrnou molekulovou hmotnost vyrobených polymerů mohou zlepšit, pokud se bisfosfin obecného vzorce



ve kterém

R^1 a R mají významy uvedené výše,

nahradí bisfosfinem obecného vzorce



ve kterém

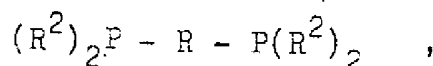
R^2 představuje aryllovou skupinu obsahující alespoň

jeden alkoxylový substituent v poloze orto vzhledem k atomu fosforu, ke kterému je arylová skupina vázána a

R má význam uvedený výše.

Podstata vynálezu

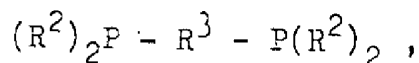
V průběhu pokračujícího výzkumu svrchu uvedených katalytických směsí bylo nyní nalezeno, že vlastnosti ve vztahu k reakční rychlosti a průměrné molekulové hmotnosti vyrobených polymerů se ještě podstatně dají zlepšit, jestliže se bisfosfin obecného vzorce



ve kterém

R a R^2 mají významy uvedené výše,

nahradí bisfosfinem obecného vzorce



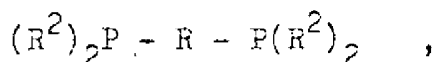
ve kterém

R^3 představuje dvojvaznou můstkovou skupinu obsahující přesně tři atomy uhlíku v můstku, z nichž středový atom uhlíku tvoří část skupiny $-CHR^4$,

kde R^4 znamená jednovazný substituent, který obsahuje atomy uhlíku, vodíku a popřípadě kyslíku, a

R^2 má význam uvedený výše.

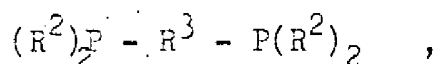
Porovnání vlastností původních katalytických směsí obsahujících bisfosfin obecného vzorce



ve kterém

R a R^2 mají významy uvedené výše,

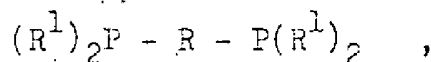
s vlastnostmi katalytických směsí modifikovaných obsahem bisfosfinu obecného vzorce



ve kterém

R^2 a R^3 mají významy uvedené výše,

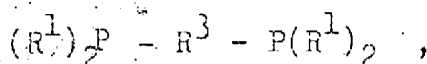
ukazuje, že reakční rychlost je u obou směsí ekvivalentní, přičemž polymery s vyšší průměrnou molekulovou hmotností se mohou vyrobit s modifikovanými směsami, nebo pokud se použije obou směsí pro výrobu polymerů se stejnou průměrnou molekulovou hmotností, modifikované směsi mohou být příčinou vyšší reakční rychlosti. To je pokládáno za překvapující s ohledem na skutečnost, kdy náhrada bisfosfinu obecného vzorce



ve kterém

R a R^1 mají významy uvedené výše,

za bisfosfin obecného vzorce

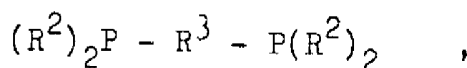


ve kterém

R^1 a R^3 mají významy uvedené výše,

nemá za výsledek zhoršení vztahu mezi dosaženou reakční rychlostí a průměrnou molekulovou hmotností vyrobených polymerů, jak dříve zjistil majitel tohoto vynálezu.

Katalytické směsi obsahující kov z VIII. skupiny periodické soustavy prvků a bisfosfin obecného vzorce

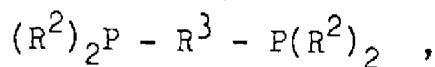


ve kterém

R^2 a R^3 mají významy uvedené výše,

jsou nové.

Tento vynález se proto týká nových katalytických směsí obsahujících kov z VIII. skupiny periodické soustavy prvků a bisfosfin obecného vzorce



ve kterém

R^2 představuje arylovou skupinu obsahující alespoň jeden alkoxylový substituent v poloze orto vzhledem k atomu fosforu, ke kterému je arylová skupina vázána a

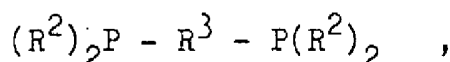
R^3 znamená dvojvaznou můstkovou skupinu obsahující přesně tři atomy uhlíku v můstku, z nichž středový atom uhlíku tvoří část skupiny tvoří část skupiny

-CHR⁴-,

kde R⁴ znamená jednovazný substituent, který obsahuje atomy uhlíku, vodíku a popřípadě kyslíku.

Tento vynález se dále týká použití těchto katalytických směsí pro výrobu polymerů oxidu uhelnatého s jednou nebo větším počtem olefinicky nenasyčených sloučenin.

Kromě toho řada bisfosfinů obecného vzorce



ve kterém

R² a R³ mají významy uvedené výše,

a které jsou vhodné pro použití v katalytických směsích podle tohoto vynálezu, jsou nové sloučeniny. Tento vynález se také týká těchto nových sloučenin a způsobu jejich výroby.

Jeden z dihalogenidů, získaný jako meziproduct při výrobě nových bisfosfinů, je také nové sloučenina. Tento vynález se konečně týká této nové sloučeniny a způsobu její výroby.

V souvislosti s tímto patentem se kovy z VIII. skupiny periodické soustavy prvků rozumí vzácné kovy ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium a platina, stejně jako kovy ze skupiny železa, železo, kobalt a nikl. Kovy z VIII. skupiny periodické soustavy prvků se do katalytických směsí podle tohoto vynálezu s výhodou vybírají z palladia, niklu a kobaltu. Jako kov z VIII. skupiny periodické soustavy prvků je zvláště výhodné palladium. V katalytických směsích je kov z VIII. skupiny periodické soustavy prvků s výhodou zahrnut ve formě soli karboxylové kyseliny, zvláště ve formě octanu. Kromě kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků a bis-

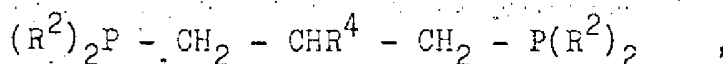
fosfinu, katalytické směsi podle tohoto vynálezu s výhodou obsahují anion kyseliny, která má hodnotu pK_a menší než 4, zvláště anion kyseliny, která má hodnotu pK_a menší než 2. Příklady kyselin s hodnotou pK_a menší než 2 jsou kyselina sírová, kyseliny chloristé, sulfonové kyseliny, jako je kyselina methansulfonová, kyselina trifluormethansulfonová a kyselina p-toluensulfonová, a halogenkarboxylové kyseliny, jako je kyselina trichloroctová, kyselina difluoroctová a kyselina trifluoroctová. Výhodné jsou sulfonové kyseliny, jako je kyselina p-toluensulfonová a halogenkarboxylové kyseliny, jako je kyselina trifluoroctová. Anion se může zavést do katalytických směsí buď ve formě sloučeniny, ze které se požadovaný anion odštěpí, nebo ve formě směsi sloučenin, ze kterých se požadovaný anion vytvoří vzájemnou reakcí. Zpravidla se anion zavádí do katalytických směsí ve formě kyseliny. Je-li to vhodné, anion se může také zavést do katalytické směsi ve formě soli kovu z uvedené skupiny nebo přechodného kovu, který nepatří mezi vzácné, přičemž sůl je odvozena od příslušné kyseliny. Jestliže se vybere anion karboxylové kyseliny, jeho zavedení do katalytické směsi se může uskutečnit ve formě kyseliny nebo ve formě jejího derivátu, jako je alkylester, arylester, amid, imid, anhydrid, orto-ester, laktam, laktam nebo alkylidendikarboxylát. Anion je s výhodou přítomen v katalytických směsích v množství od 1 do 100 dílů molárních, zvláště od 2 do 50 dílů molárních, na 1 díl molární kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků. Vyloučili-li se použití jako samostatné složky, anion kyseliny s hodnotou pK_a menší než 4 může také být přítomen v katalytických směsích v použité sloučenině kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků, například jako palladiová sůl kyseliny trifluoroctové nebo kyseliny p-toluensulfonové.

Kromě kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků, bisfosfinu a popřípadě aniontu kyseliny s hodnotou pK_a menší než 4, katalytické směsi podle tohoto vynálezu

mohou také obsahovat organické oxidační činidlo. Příklady vhodných organických oxidačních činidel jsou 1,2-chinony a 1,4-chinony, alifatické nitrity, jako butylnitrit a aromatické nitrosloúčeniny, jako je nitrobenzen a 2,4-dinitrotoluen. Výhodný je 1,4-benzochinon nebo 1,4-naftochinon. Množství použitého organického oxidačního činidla je s výhodou 5 až 5000 dílů molárních, zvláště 10 až 1000 dílů molárních, na 1 díl molární kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků.

V katalytických směsích podle tohoto vynálezu je bisfosfin s výhodou přítomen v množství 0,5 až 2 díly molární, zvláště 0,75 až 1,5 dílů molárních na 1 díl molární kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků. V bisfosfinu skupina R^2 s výhodou znamená fenylovou skupinu, která obsahuje alespoň jednu methoxyskupinu v poloze orto vzhledem k atomu fosforu, ke kterému je fenylová skupina vázána. Příklady takových skupin R^2 jsou 2-methoxyfenylová skupina, 2,4-dimethoxyfenylová skupina, 2,6-dimethoxyfenylová skupina a 2,4,6-trimethoxyfenylová skupina. Výhodné jsou bisfosfiny, kde R^2 představuje 2-methoxyfenylovou skupinu. Výhodné jsou také bisfosfiny, ve kterých R^3 jako můstková skupina představuje skupinu vzorce $-CH_2-CHR^4-CH_2-$. Příklady vhodných skupin R^4 jsou arylové skupiny, jako je fenylová skupina, aralkylové skupiny, jako je benzylová skupina, alkylové skupiny, jako je propylová skupina, aralkoxyskupiny, jako je benzyloxyskupina a 2,4,6-trimethylbenzyloxyskupina, alkóxyalkoxyskupiny, jako je ethoxymethoxyskupina a hydroxyalkylové skupiny, jako je 6-hydroxyhexylová skupina.

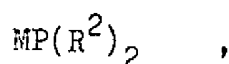
Nové sloučeniny jsou bisfosfiny obecného vzorce



ve kterém

R^4 představuje, arylovou skupinu, aralkylovou skupinu, alkylovou skupinu, aralkyloxyskupinu nebo alkoxyalkoxyskupinu.

Tento patent se týká také těchto nových sloučenin a způsobu jejich výroby. Výroba každé z těchto sloučenin se může provést tím, že se nechá reagovat diarylfosfid alkalického kovu obecného vzorce

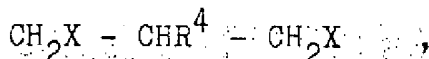


ve kterém

M představuje atom alkalického kovu, jako je atom sodíku a

R^2 má význam uvedený výše,

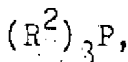
s dihalogenidem obecného vzorce



ve kterém

X představuje atom halgenu, jako je atom chloru nebo atom bromu.

Diarylfosfidy alkalického kovu, potřebné pro syntézu nových bisfosfinů, se mohou získat reakcí kapalného amoniaku mezi alkalickým kovem (M) a trisfosfinem obecného vzorce



ve kterém

R^2 má význam uvedený výše.

Výroba dihalogenidů potřebných pro syntézu nových bisfosfinů je závislá na povaze skupiny R^4 v nich obsažené. Jestliže R^4 je alkylová, arylová nebo aralkylová skupina, požadované dihalogenidy se mohou vyrobit nejprve redukcí, například lithiium-aluminiumhydridem, esteru kyseliny dialkylmalonové, která obsahuje skupinu R^4 jako substituent středového atomu uhlíku, na odpovídající dihydroxysloučeninu a potom halogenací této sloučeniny, například bromidem fosforitým nebo kyselinou bromovodíkovou, na odpovídající dihalogenid. Pokud R^4 představuje aralkyloxyskupinu, požadované dihalogenidy se mohou vyrobit reakcí aralkylhalogenidu s epihalogenhydrinem, jako epibromhydrinem. Jestliže R^4 znamená alkoxyalkoxyskupinu, potřebné dihalogenidy se mohou vyrobit reakcí halogenalkylalkyletheru s epihalogenhydrinem, jako je epichlorhydrin.

Mezi nové bisfosfiny podle tohoto vynálezu se zahrnují:

- a) 2-fenyl-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]-propan,
- b) 2-benzyl-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]-propan,
- c) 2-propyl-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]-propan,
- d) 2-benzyloxy-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propan,
- e) 2-(2,4,6-trimethylbenzyloxy)-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propan a
- f) 2-ethoxymethoxy-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]-propan.

Každá z těchto sloučenin se může vyrobit reakcí di-(2-methoxyfenyl)fosfidu sodného, získaného reakcí sodíku s tris-(2-methoxyfenyl)fosfinem v kapalném amoniaku, s jedním z dihalogenidů uvedených dále.

Pro výrobu bisfosfinu zmíněného pod a) se použije

2-fenyl-1,3-dibrompropanu, získaného z kyseliny 2-fenylmalonové, esterifikací této sloučeniny ethanolem a redukcí takto získaného 2-fenyldiethyl-malonátu lithiualuminiumhydridem na 2-fenyl-1,3-dihydroxypropan, přičemž 2-fenyl-1,3-dihydroxypropan se bromuje bromidem fosforitým.

Pro výrobu bisfosfinu zmíněného pod b) se použije 2-benzyl-1,3-dibrompropanu, získaného z diethylmalonátu jeho konverzí benzylchloridem a methoxidem sodným na 2-benzyl-diethyl-malonát a redukcí této sloučeniny lithiualuminiumhydridem na 2-benzyl-1,3-dihydroxypropan, který se dále bromuje působením kyseliny bromovodíkové.

Pro výrobu bisfosfinu uvedeného pod c) se použije 2-propyl-1,3-dibrompropanu, získaného z 2-propyldiethyl-malonátu, redukcí této sloučeniny lithiualuminiumhydridem na 2-propyl-1,3-dihydroxypropan, přičemž 2-propyl-1,3-dihydroxypropan se dále bromuje kyselinou bromovodíkovou.

Pro výrobu bisfosfinu uvedeného pod d) se použije 2-benzyloxy-1,3-dibrompropanu, získaného reakcí benzylbromidu s epibromhydrinem.

Pro výrobu bisfosfinu uvedeného pod e) se použije 2-(2,4,6-trimethylbenzyloxy)-1,3-dibrompropanu, získaného z mesitylenu jeho převedením paraformaldehydem a kyselinou bromovodíkovou na bromethyl-2,4,6-trimethylbenzen a reakcí této sloučeniny s epichlorhydrinem. 2-(2,4,6-Trimethylbenzyloxy)-1,3-dibrompropan je nová sloučenina.

Pro výrobu bisfosfinu uvedeného pod f) se použije 2-ethoxymethoxy-1,3-dichlorpropanu, získaného reakcí ethyl-chlormethyletheru s epichlorhydrinem.

Průmyslová využitelnost

Polymerace za použití katalytických směsí podle tohoto vynálezu se s výhodou provádí stykem monomerů s roztokem katalytické směsi v ředidle, ve kterém jsou monomery takřka nebo zcela nerozpustné. Jako ředidla jsou velmi vhodné nižší alkoholy, jako je methanol. Pokud je to žádoucí, polymerace se také může provádět v plynné fázi. Olefinicky nenasycené sloučeniny, které se mohou polymerovat s oxidem uhelnatým za pomoci katalytických směsí podle tohoto vynálezu, mohou být sloučeniny, které výlučně sestávají z uhlíku a vodíku nebo sloučeniny, které kromě uhlíku a vodíku obsahují jeden nebo větší počet heteroatomů. Katalytické směsi podle tohoto vynálezu se s výhodou používají pro výrobu polymerů z oxidu uhelnatého a jedné nebo většího počtu olefinicky nenasycených sloučenin. Příkladem vhodných uhlovodíkových monomerů jsou ethylen, propylen, 1-buten, 1-hexen, 1-okten, styren, cyklopenten, norbornen a dicyklopentadien. Katalytické směsi podle tohoto vynálezu se obzvláště výhodně používají pro výrobu kopolymerů z oxidu uhelnatého a ethylenu nebo pro výrobu terpolymerů z oxidu uhelnatého, ethylenu a α -olefinu, zvláště propylenu.

Množství katalytické směsi, použité při polymeraci, se může měnit v širokém rozmezí. Katalyzátor se používá v množství odpovídajícím 10^{-7} až 10^{-3} dílů molární, zvláště 10^{-6} až 10^{-4} dílů molární, kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků na 1 díl molární sloučeniny určené k polymeraci.

Výroba polymerů se s výhodou provádí za teploty od 25 do 150 °C a tlaku od 0,2 do 15,0 MPa, zvláště za teploty od 30 do 130 °C a tlaku od 0,5 do 10,0 MPa. Molární poměr olefinicky nenasycených sloučenin k oxidu uhelnatému ve směsi určené k polymeraci je s výhodou od 10:1 do 1:10, zvláště od

5:1 do 1:5. Polymerace se může provádět buď násadově nebo kontinuálně.

Vyšší průměrnou molekulovou hmotnost budou zpravidla vykazovat polymery, které mají vyšší limitní viskozitní číslo (dříve označované jako vnitřní viskozita). Ke stanovení limitního viskozitního čísla polymerů se připraví nejprve čtyři roztoky, rozpustěním polymeru ve čtyřech rozdílných koncentracích m-kresolu. Pro každý z roztoků se ve viskozimetru stanoví viskozita za teploty 60 °C, vzhledem k m-kresolu o teplotě 60 °C. Jestliže T_0 představuje dobu výtoku m-kresolu a T_p označuje dobu výtoku polymeru, relativní viskozita η_{rel} je dána vztahem $\eta_{rel} = T_p/T_0$. Vnitřní viskozita η_{inh} se může vypočítat z relativní viskozity η_{rel} podle vztahu $\eta_{inh} = (\ln \eta_{rel})/c$, kde c představuje koncentraci polymeru, vyjádřenou v gramech na 100 ml roztoku.

Vnitřní viskozita $[\eta]$ v dl/g se může stanovit graficky tím, že se vynese η_{inh} pro každý ze čtyř roztoků polymeru proti odpovídající koncentraci $[c]$ a potom extrapoluje na hodnotu odpovídající $c = 0$.

Podle doporučení Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii se v popisu tohoto vynálezu nadále používá místo výrazu "vnitřní viskozita" výraz "limitní viskozitní číslo" (LVN).

Příklady provedení vynálezu

Vynález bude nyní vysvětlen s ohledem na dále popsané příklady.

Příklad 1

2-Benzyl-diethyl-malonát se vyrobí takto:

49,5 g (0,31 mol) diethylmalonátu se přidává k roztoku 0,3 mol methoxidu sodného ve 200 ml absolutního ethanolu takovou rychlostí, že se směs opatrně vaří pod zpětným chladičem. Během jedné hodiny se potom přidá 37,98 g (0,30 mol) benzylchloridu a směs se nechá vařit pod zpětným chladičem po dobu 2 hodin. Poté se směs odpaří a přidá 100 ml vody. Surový ester se dvakrát extrahuje vždy 100 ml chloroformu, vysuší síranem hořečnatým a destiluje. Získá se 50 g 2-benzyl-diethylmalonátu. Výtěžek činí 66 % teorie.

Příklad 2

2-Fenyldiethyl-malonát se vyrobí esterifikací kyseliny 2-fenylmalonové ethanolem v toluenu v přítomnosti katalytického množství kyseliny sírové. 2-Fenyldiethyl-malonát se přečistí destilací. Jeho výtěžek činí 90 % teorie.

Příklad 3

2-Benzyl-1,3-dihydroxypropan se vyrobí takto:

25,07 g (0,1 mol) 2-benzyl-diethyl-malonátu, vyrobeného podle příkladu 1, se rozpustí ve 100 ml diethyletheru. Tento roztok se přidá k roztoku 0,105 mol lithiualuminiumhydridu ve 105 ml diethyletheru takovou rychlostí, že se směs mírně vaří pod zpětným chladičem. Poté, co je přidávání ukončeno, směs se vaří pod zpětným chladičem další hodinu a poté se k ní přidá 9,8 ml ethylacetátu. Výsledná bílá pevná látka se oddělí, rozpustí ve zředěné kyselině sírové a roztok se šestkrát extrahuje 100 ml diethyletheru. Organický roztok se vysuší síranem hořečnatým, odpaří a destiluje. Získá se 11 g 2-benzyl-1,3-dihydroxypropanu. Výtěžek činí 66 % teorie.

Příklad 4

2-Fenyl-1,3-dihydroxypropan se vyrobí prakticky stejným způsobem jako 2-benzyl-1,3-dihydroxypropan v příkladě 3 s tím rozdílem, že se vychází v 2-fenyldiethyl-malonátu, vyrobeného podle příkladu 2, místo z 2-benzyl-diethyl-malonátu. Výtěžek 2-fenyl-1,3-dihydroxypropanu činí 59 % teorie.

Příklad 5

2-Propyl-1,3-dihydroxypropan se vyrobí prakticky stejným způsobem jako 2-benzyl-1,3-dihydroxypropan v příkladě 3 s tím rozdílem, že se vychází v obchodně dostupného 2-propyldiethyl-malonátu. Výtěžek 2-propyl-1,3-dihydroxypropanu činí 50 % teorie.

Příklad 6

2-Benzyl-1,3-dibrompropan se vyrobí takto:

Ke směsi 25 g 48% vodného roztoku kyseliny bromovodíkové a 7,5 g koncentrované kyseliny sírové se přidá 10 g (0,06 mol) 2-benzyl-1,3-dihydroxypropanu, vyrobeného podle příkladu 3. Po přidání 6 g koncentrované kyseliny sírové se směs vaří pod zpětným chladičem po dobu 3,5 hodiny. Po ochlazení a přidání vody se směs extrahuje třikrát dichlor-methanem. Organická vrstva se postupně promyje vodou, 5% vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného a opět vodou, vysuší síranem hořečnatým a destiluje. Výtěžek 2-benzyl-1,3-dibrompropanu činí 12 g, co odpovídá 68 % teorie.

Příklad 7

2-Fenyl-1,3-dibrompropan se vyrobí takto:

K ledově chladné s míchané směsi 0,1 g pyridinu a 0,065 mol 2-fenyl-1,3-dihydroxypropanu, vyrobeného podle pří-

kladu 4, se přidává pomalu 0,13 mol bromidu fosforitého. Poté se směs míchá za teploty místnosti po dobu 5 dnů a potom se ohřeje na teplotu 100 °C na dobu 2 hodin. Reakční směs se poté vylíje na led a extrahuje se dichlormethanem. Organická vrstva se postupně promyje vodou, 10% vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného a opět vodou, vysuší se síranem hořečnatým a destiluje. Výtěžek 2-fenyl-1,3-dibrompropanu činí 71 % teorie.

Příklad 8

2-Propyl-1,3-dibrompropan se vyrobí v podstatě stejným způsobem jako 2-benzyl-1,3-dibrompropan v příkladě 6, ale vychází se z 2-propyl-1,3-dihydroxypropanu vyrobeného podle příkladu 5 místo z 2-benzyl-1,3-dihydroxypropanu. Výtěžek 2-propyl-1,3-dibrompropanu činí 62 % teorie.

Příklad 9

Brommethyl-2,4,6-trimethylbenzen se vyrobí takto:

Ke směsi 12,0 g (0,10 mol) mesitylenu, 3,08 g (0,10 mol) paraformaldehydu a 50 ml 99,7% ledové kyseliny octové se dvakrát rychle přidá 20 ml 31% roztoku kyseliny bromovodíkové v kyselině octové. Směs se udržuje za teploty 45 °C po dobu 2 hodin a potom se vylíje na 100 ml vody. Pevná látka se odfiltruje a promyje pentanem. Výtěžek brommethyl-2,4,6-trimethylbenzenu činí 20,0 g, co odpovídá 94 % teorie.

Příklad 10

2-Benzyloxy-1,3-dibrompropan se vyrobí takto:

Směs 24,6 g (0,18 mol) epibromhydrinu, 29 g (0,17

mol) benzylbromidu a 20 mg chloridu rtuťnatého se zahřívá na teplotu 160 °C po dobu 8 hodin. Reakční směs se destiluje za sníženého tlaku. Výtěžek 2-benzyloxy-1,3-dibrompropanu činí 57 % teorie.

Příklad 11

2-Ethoxymethoxy-1,3-dichlorpropan se vyrobí takto:

0,1 mol čerstvě destilovaného ethylchlormethyl-etheru se pomalu vnese do ledově chladné směsi 0,1 mol epichlorhydrinu a 10 mg chloridu rtuťnatého, nechá se za teploty místnosti po dobu 12 hodin a potom se reakční směs destiluje. Získá se 2-ethoxymethoxy-1,3-dichlorpropan ve výtěžku 96 % teorie.

Příklad 12

2-(2,4,6-Trimethylbenzyloxy)-1,3-dibrompropan se vyrobí prakticky stejným způsobem jako v příkladě 10 2-benzyloxy-1,3-dibrompropan, avšak s tím rozdílem, že se vychází z brommethyl-2,4,6-trimethylbenzenu vyrobeného v příkladě 9 na místo z benzylbromidu. Výtěžek 2-(2,4,6-trimethylbenzyloxy)-1,3-dibrompropanu činí 90 % teorie.

Příklad 13

2-Brom-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfinol]propan se vyrobí dále uvedeným způsobem. Celý výrobní postup se provádí pod argonovou atmosférou.

K 125 ml suchého amoniaku, udržovanému za teploty -78 °C, se přidá 0,4 g (17,5 mmol) sodíku, 3,1 g (8,75 mmol) tris-(2-methoxyfenyl)fosfinu a 12,5 ml tetrahydrofuranu, vysušeného sodíkem. Po šestihodinovém míchání za teploty -78 °C

se přidá 0,467 g (8,75 mmol) chloridu amonného. Za dalších 30 minut se dvakrát přidá 1,26 g (4,3 mmol) 2-benzyl-1,3-dibrompropanu, vyrobeného podle příkladu 6, který je rozpuštěn v 50 ml tetrahydrofuranu. Po odpaření amoniaku se reakční směs čistí (čistící postup 1) takto: Rozpouštědlo se odpaří za snížené-
ho tlaku. Zbývající pevný materiál se rozpustí v 50 ml dichlormethanu a promyje 50 ml 5% vodného roztoku chloridu amonného. Poté se rozpouštědlo odstraní a přidá se 50 ml tetrahydrofuranu. Roztok se filtruje, odpaří na objem 10 ml a poté přidá 50 ml methanolu, co je příčinou vysrážení bisfosfinu. Výtěžek 2-benzyl-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propanu činí 2,53 g, co odpovídá 95 % teorie.

Pokud je žádoucí, reakční směs se také může čistit (čistící postup 2) takto: K reakční směsi se přidá 50 ml diethyletheru a suspenze se odstřeďuje po dobu 5 minut při frekvenci otáček 3300 za minutu. Po tomto zpracování, roztok se odpaří a přidá methanol, co způsobí vysrážení bisfosfinu.

Příklad 14

2-Fenyl-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propan se vyrobí prakticky stejným způsobem jako 2-benzyl-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propan z příkladu 13 s tím rozdílem, že se použije 2-fenyl-1,3-dibrompropanu vyrobeného podle příkladu 7 místo 2-benzyl-1,3-dibrompropanu. Výtěžek 2-fenyl-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propanu je 90 % teorie.

Příklad 15

2-Propyl-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propan se vyrobí prakticky stejným způsobem jako 2-benzyl-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propan v příkladě 13 s tím rozdílem, že se místo 2-benzyl-1,3-dibrompropanu použije 2-pro-

pyl-1,3-dibrompropan, vyrobený podle příkladu 8. Výtěžek 2-propyl-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propanu je 90 % teorie.

Příklad 16

2-Benzyloxy-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]-propan se vyrobí prakticky stejným způsobem, jako 2-benzyl-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propan v příkladě 13 s tím rozdílem, že se místo 2-benzyl-1,3-dibrompropanu použije 2-benzyloxy-1,3-dibrompropanu vyrobeného podle příkladu 10. Výtěžek 2-benzyloxy-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]-propanu činí 91 % teorie.

Příklad 17

2-Ethoxymethoxy-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propan se vyrobí prakticky stejným způsobem, jako 2-benzyl-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propan v příkladě 13 s tím rozdílem, že se použije 2-ethoxymethoxy-1,3-dichlorpropanu vyrobeného podle příkladu 11 na místo 2-benzyl-1,3-dibrompropanu. Výtěžek 2-ethoxymethoxy-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propanu činí 20 % teorie.

Příklad 18

2-(2,4,6-Trimethylnbenzyloxy)-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propan se vyrobí prakticky stejným způsobem, jako 2-benzyl-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propan v příkladě 13 s tím rozdílem, že se místo 2-benzyl-1,3-dibrompropanu použije 2-(2,4,6-trimethylbenzyloxy)-1,3-dibrompropanu, vyrobeného podle příkladu 12. Výtěžek 2-(2,4,6-trimethylbenzyloxy)-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propanu činí 60 % teorie.

Příklad 19

Terpolymer z oxidu uhelnatého, ethylenu a propyleny se vyrobí takto: Do míchaného autoklávu o objemu 300 ml se vnese katalytická směs, která obsahuje:

135 ml methanolu,
4 ml acetonu,
0,009 mmol octanu palladičitého,
0,19 mmol kyseliny trifluoroctové a
0,01 mmol 1,3-bis(difenylfosfino)propanu.

Vzduch z autoklávu se odstraní tím, že se do něho načerpá oxid uhelnatý až k dosažení tlaku 5,0 MPa, poté se tlak uvolní a tento postup se dvakrát opakuje. Poté se autokláv vyhřeje na teplotu 80 °C, načerpá se do něho oxid uhelnatý o tlaku 25 MPa, poté propylen (tlak 1,0 MPa) a nakonec ethylen (tlak 1,5 MPa). Během polymerace se v autoklávu udržuje tlak 5,2 MPa přičerpáváním směsi oxidu uhelnatého s ethylenem v poměru 1:1. Po 3,1 hodině se polymerace ukončí ochlazením reakční směsi na teplotu místnosti a uvolněním tlaku. Terpolymer se odfiltruje, promyje methanolem a vysuší. Reakční rychlost činí 4,4 kg terpolymeru na gram palladia za hodinu. Terpolymer má limitní viskozitní číslo 0,5 dl/g, stanoveno za teploty 60 °C.

Příklad 20

Terpolymer z oxidu uhelnatého, ethyleny a propyleny se vyrobí prakticky stejným způsobem jako v příkladě 19, avšak s těmito rozdíly:

- a) roztok katalyzátoru obsahuje 0,01 mmol 2-benzyloxy-1,3-bis(difenylfosfino)propanu místo 1,3-bis(difenylfosfino)propanu,

b) reakční teplota obnáší 85 °C na místo 80 °C a

c) reakční doba je 2,7 hodiny místo 3,1 hodiny.

Získá se 7,6 g terpolymeru. Reakční rychlost činí 3,0 kg terpolymeru na gram palladia za hodinu. Terpolymer má limitní viskozitní číslo 0,3 dl/g, stanoveno za teploty 60 °C.

Příklad 21

Terpolymer z oxidu uhelnatého, ethyleny a propyleny se vyrobí prakticky stejným způsobem jako v příkladě 19, avšak s těmito rozdíly:

a) roztok katalyzátoru obsahuje 0,01 mmol 1,3-bis[bis-2-methoxyfenyl)fosfino]propanu místo 1,3-bis(difenylfosfino)propanu,

b) reakční teplota činí 85 °C místo 80 °C a

c) reakční doba je 2,9 hodiny místo 3,1 hodiny.

Získá se 13,1 g terpolymeru. Reakční rychlost činí 4,6 kg terpolymeru na gram palladia za hodinu. Terpolymer má limitní viskozitní číslo 1,1 dl/g, stanoveno za teploty 60 °C.

Příklad 22

Terpolymer z oxidu uhelnatého, ethyleny a propyleny se vyrobí prakticky stejným způsobem jako v příkladě 19, avšak s těmito rozdíly:

a) roztok katalyzátoru obsahuje 0,01 mmol 2-(2,4,6-trimethylbenzyloxy)-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)-fosfino]propanu, vyrobeného podle příkladu 18, na

místo 1,3-bis(difenylfosfino)propanu,

- b) reakční teplota činí 85 °C místo 80 °C a
- c) reakční doba je 3,2 hodiny místo 3,1 hodiny.

Získá se 16,6 g terpolymeru. Reakční rychlost obnáší 5,4 kg terpolymeru na gram palladia za hodinu. Terpolymer má limitní viskozitní číslo 2,2 dl/g, stanoveno za teploty 60 °C.

Příklad 23

Terpolymer z oxidu uhelnatého, ethylenu a propyleny se vyrobí prakticky stejným způsobem jako v příkladě 19, avšak s těmito rozdíly:

- a) roztok katalyzátoru obsahuje 0,01 mmol 2-benzyl-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propanu, vyrobeného podle příkladu 13, místo 1,3-bis(difenylfosfino)propanu,
- b) reakční teplota činí 85 °C na místo 80 °C a
- c) reakční doba je 3,4 hodiny místo 3,1 hodiny.

Získá se 19,5 g terpolymeru. Reakční rychlost činí 6,0 kg terpolymeru na gram palladia za hodinu. Terpolymer má limitní viskozitní číslo 1,8 dl/g, stanoveno za teploty 60 °C.

Příklad 24

Terpolymer z oxidu uhelnatého, ethylenu a propyleny se vyrobí prakticky stejným způsobem jako v příkladě 19, avšak s těmito rozdíly:

- a) roztok katalyzátoru obsahuje 0,01 mmol 2-benzyloxy-
-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propanu, vyrobeného podle příkladu 16, místo 1,3-bis(difenyl-
fosfino)propanu,
- b) reakční teplota činí 85 °C místo 80 °C a
- c) reakční doba je 2,5 hodiny místo 3,1 hodiny.

Získá se 20,8 g terpolymeru. Reakční rychlost činí 8,7 kg terpolymeru na gram palladia za hodinu. Terpolymer má limitní viskozitní číslo 1,4 dl/g, stanoveno za teploty 60 °C.

Příklad 25

Terpolymer z oxidu uhelnatého, ethylenu a propyleny se vyrobí prakticky stejným způsobem jako v příkladě 19, avšak s těmito rozdíly:

- a) roztok katalyzátoru obsahuje 0,01 mmol 2-propyl-
-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propanu, vyrobeného podle příkladu 15, místo 1,3-bis(difenyl-
fosfino)propanu,
- b) reakční teplota činí 85 °C místo 80 °C a
- c) reakční doba je 2,2 hodiny místo 3,1 hodiny.

Získá se 12,5 g terpolymeru. Reakční rychlost činí 5,8 kg terpolymeru na gram palladia za hodinu. Terpolymer má limitní viskozitní číslo 1,8 dl/g, stanoveno za teploty 60 °C.

Příklad 26

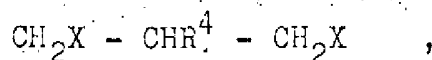
Terpolymer z oxidu uhelnatého, ethylenu a propyleny

se vyrobí prakticky stejným způsobem jako v příkladě 19, avšak s těmito rozdíly:

- a) roztok katalyzátoru obsahuje:
- | | |
|-------------|---|
| 135 ml | methanolu, |
| 2 ml | acetonu, |
| 0,0045 mmol | octanu palladičitého, |
| 0,09 mmol | kyseliny trifluoroctové a |
| 0,005 mmol | 2-(6-hydroxyhexyl)-1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfinolpropanu, |
- b) reakční doba činí 85 °C místo 80 °C a
- c) reakční doba je 5,7 hodiny místo 3,1 hodiny.

Získá se 24,5 g terpolymeru. Reakční rychlost činí 9,0 kg terpolymeru na gram palladia za hodinu. Terpolymer má limitní viskozitní číslo 2,4 dl/g, stanoveno za teploty 60 °C.

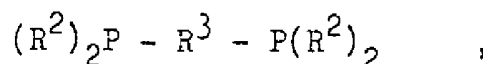
Z uvedených příkladů 1 až 26 se podle tohoto vynálezu provádějí příklady 12 až 18 a 22 až 26. Příklad 12 se týká způsobu výroby nového dihalogenidu podle vynálezu, který se používá pro výrobu nového bisfosfinu podle příkladu 18. Příklady 13 až 18 uvádějí způsob výroby nových bisfosfinů podle tohoto vynálezu. Příklady 22 až 26 se vztahují k výrobě terpolymerů z oxidu uhelnatého, ethylenu a propylenu za použití nových katalytických směsí podle tohoto vynálezu. Příklady 1 až 11 a 19 až 21 nespádají tedy do rozsahu tohoto vynálezu. Příklady 1 až 11 se týkají způsobu výroby dihalogenidů obecného vzorce



ve kterém

X a R⁴ mají významy uvedené v příslušných příkladech,

které se používají pro výrobu nových bisfosfinů podle příkladů 13 až 17. Příklady 19 až 21 popisují způsob výroby terpolymerů z oxidu uhelnatého, ethylenu a propylenu za použití katalytických směsí, které nevyhovují obecnému vzorci

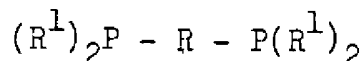


ve kterém

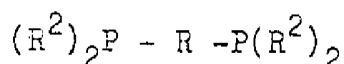
R^2 a R^3 mají významy uvedené výše.

Pomocí ^{13}C NMR spektrální analýzy bylo stanoveno, že terpolymery z oxidu uhelnatého, ethylenu a propylenu, vyrobené podle příkladů 19 až 26, jsou tvořeny lineárními řetězci, ve kterých se ve střídajícím se uspořádání vyskytují jednotky pocházející z oxidu uhelnatého na straně jedné a jednotky pocházející z ethylenu a propylenu na straně druhé. V polymerních řetězcích jsou jednotky pocházející z ethylenu a jednotky pocházející z propylenu rozloženy nahodilým způsobem.

Příznivý vliv na vlastnosti katalytických směsí dosahovaný náhradou bisfosfinu obecného vzorce



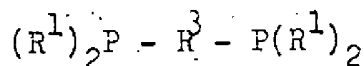
bisfosfinem obecného vzorce



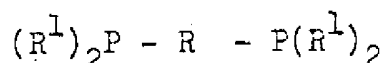
může být zřejmý z porovnání výsledků dosažených v příkladech 19 a 21 (vyšší reakční rychlost s vyšší průměrnou molekulovou hmotností).

Nepříznivý účinek na vlastnosti katalytických směsí, ke kterému dochází, jestliže se nahradí bisfosfin obecného

vzorice

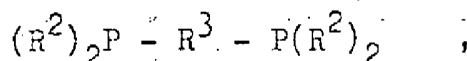


bisfosfinem obecného vzorce



může být zřejmý z porovnání výsledků dosažených v příkladech 19 a 20 (nižší reakční rychlost dohromady s nižší průměrnou molekulovou hmotností).

Další zlepšení vlastností katalytických směsí, kterého se může dosáhnout podle tohoto vynálezu zahrnutím bisfosfinů obecného vzorce



může být zřejmé z porovnání výsledků dosažených v příkladech 22 až 26 s výsledky z příkladu 21 (ve všech případech se získaly polymery s vyšší průměrnou molekulovou hmotností při vyšší reakční rychlosti).

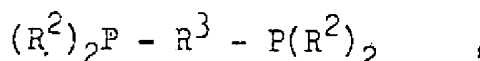
Výraz "díl molární", používaný v předcházejícím popisu i v připojených patentových nárocích označuje gramatom kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků za předpokladu, že současně díl molární dalších složek, přítomných ve formě sloučenin, označuje grammol těchto dalších složek.

1188-91

PŘÍL.	URAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	021601	21
		25. IV. 91	1

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Katalytické směsi, vyznačující se tím, že obsahují kov z VIII. skupiny periodické soustavy prvků a bisfosfin obecného vzorce



ve kterém

R^2 představuje arylovou skupinu obsahující alespoň jeden alkoxylový substituent v poloze orto vzhledem k atomu fosforu, ke kterému je arylová skupina vázána a

R^3 znamená dvojvaznou můstkovou skupinu, obsahující přesně tři atomy uhlíku, z nichž středový atom uhlíku tvoří část skupiny $-CHR^4$,
kde R^4 představuje jednovazný substituent obsahující atomy uhlíku, vodíku a popřípadě kyslíku.

2. Katalytické směsi podle nároku 1, vyznačující se tím, že obsahují bisfosfin v množství 0,5 až 2 díly molární na 1 díl molární kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků, zvláště palladium.

3. Katalytické směsi podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že obsahují bisfosfin, ve kterém R^2 představuje fenylovou skupinu, která obsahuje alespoň jeden methoxylový substituent v poloze orto vzhledem k atomu fosforu, ke kterému je fenylová skupina vázána.

4. Katalytické směsi podle nároku 3, vyznačující

se tím, že obsahují bisfosfin, ve kterém R^2 znamená 2-methoxyfenylovou skupinu.

5. Katalytické směsi podle alespoň jednoho z nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že obsahují bisfosfin, ve kterém R^3 značící můstkovou skupinu představuje skupina vzorce $-\text{CH}_2-\text{CHR}^4-\text{CH}_2-$.

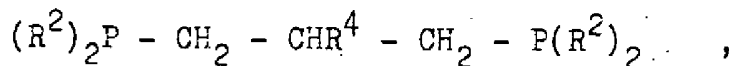
6. Katalytické směsi podle alespoň jednoho z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že obsahují bisfosfin, ve kterém R^4 představuje skupinu zvolenou ze souboru zahrnujícího arylovou skupinu, jako je fenylová skupina, aralkylovou skupinu, jako je benzylová skupina, alkylovou skupinu, jako je propylová skupina, aralkyloxyskupinu, jako je benzyloxyskupina nebo 2,4,6-trimethylbenzyloxyskupina, alkoxyalkoxyskupinu, jako je ethoxymethoxyskupina a hydroxyalkylovou skupinu, jako je 6-hydroxyhexylová skupina.

7. Způsob výroby polymerů, vyznačující se tím, že směs oxidu uhelnatého s alespoň jednou olefinicky nenasyčenou sloučeninou se uvede do styku s katalytickou směsí podle nejméně jednoho z nároků 1 až 6.

8. Způsob podle nároku 7, vyznačující se tím, že monomery se uvádějí do styku s roztokem katalytické směsi v ředidle, ve kterém jsou polymery skoro nebo úplně nerozpustné, jako je methanol.

9. Způsob podle nároku 7 nebo 8, vyznačující se tím, že se provádí ze teploty od 25 do 150 °C, tlaku od 0,2 do 15,0 MPa a molárního poměru olefinicky nenasyčených sloučenin k oxidu uhelnatému ve směsi určené k polymeraci od 10:1 do 1:10, přičemž na 1 díl molární olefinicky nenasyčené sloučeniny určené k polymeraci se použije katalytické směsi, která obsahuje kov z VIII. skupiny periodické soustavy prvků v množství od 10^{-7} do 10^{-3} dílů molárních.

10. Bisfosfiny obecného vzorce



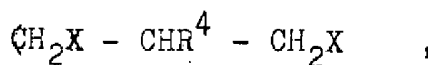
ve kterém

R^2 představuje arylovou skupinu obsahující alespoň jeden alkoxylový substituent v poloze orto vzhledem k atomu fosforu, ke kterému je arylová skupina vázána a

R^4 znamená arylovou skupinu, alkylovou skupinu, aralkylovou skupinu, aralkyloxyskupinu nebo alkoxyalkoxy skupinu.

11. Bisfosfiny podle nároku 10, vyznačující se tím, že R^2 znamená 2-methoxyfenylovou skupinu a R^4 je skupina zvolená ze souboru zahrnujícího fenylovou skupinu, benzylovou skupinu, propylovou skupinu, benzyloxyskupinu, 2,4,6-trimethylbenzyloxyskupinu a ethoxymethoxyskupinu.

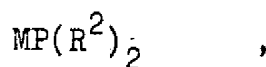
12. Dihalogenid obecného vzorce



vyznačující se tím, že je tvořen 2-(2,4,6-trimethylbenzyloxy)-1,3-dibrompropanem.

13. Způsob výroby dihalogenidu podle nároku 12, vyznačující se tím, že brommethyl-2,4,6-trimethylbenzen se nechá reagovat s epibromhydrinem.

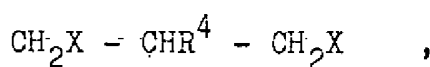
14. Způsob výroby bisfosfinů podle nároku 10, vyznačující se tím, že diarylfosfid alkalického kovu obecného vzorce



ve kterém

M představuje alkalický kov, jako je sodík,

se nechá reagovat s dihalogenidem obecného vzorce



ve kterém

X představuje atom halogenu, jako je atom chloru nebo atom bromu.