

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66332

Patent dodatkowy
do patentu - _____

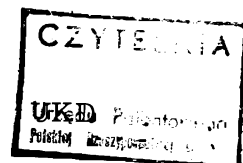
Zgłoszono: 21.II.1969 (P 131 889)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.XI.1972

Kl. 39b⁴,3/02

MKP C08f 3/02



Współtwórcy wynalazku: Roman Gieżyński, Stanisław Gieżyński,
Stanisław Malinowski

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania cyklicznych dimerów dienów sprzężonych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cyklicznych dimerów dienów sprzężonych, mających zastosowanie szczególnie przy wytwarzaniu surowców dla przemysłu włókien syntetycznych, tworzyw sztucznych, plastifikatorów itp.

Znany sposób, najbardziej zbliżony do sposobu według wynalazku, polega na tym, że dieny sprzężone poddaje się cyklodimeryzacji w rozpuszczalnikach organicznych lub w ciekłym dieńie sprzężonym, pod ciśnieniem, w obecności katalizatorów, do wytwarzania których stosuje się związki żelaza jako składniki aktywne oraz reduktory, którymi są związki metaloorganiczne o wzorze ogólnym MR_nX_m , w którym M oznacza atom metalu, R oznacza grupę alkilową lub aralkilową lub aryłową, X oznacza atom wodoru lub atom chlorowca 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 litowoglinowy i wodorek sodowoborowy i modyfikatory.

Znane katalizatory cyklodimeryzacji dienów sprzężonych mimo znacznej niekiedy aktywności są zwykle niedostatecznie selektywne. Na przykład w obecności tych katalizatorów z butadienu powstają nie tylko cyklodimery jak cyklooktadien-1,5 i 4-winylocykloheksen lecz także dimery i trimery liniowe, często cyklododekatrien-1,5,9

2

oraz polimery o różnym ciężarze cząsteczkowym. Ponadto użycie tych katalizatorów wiąże się ze stosowaniem wysokiej temperatury, 150—200°C, oraz ciśnienia około 100 atm.

5 Celem wynalazku jest znalezienie sposobu otrzymywania cyklicznych dimerów dienów sprzężonych, w którym proces nie wymagałby stosowania wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia, a jednocześnie gwarantowałby uzyskiwanie czystych cyklodimerów.

10 Dla zrealizowania tego celu zostało postawione zadanie opracowania warunków technicznych procesu, zwłaszcza w odniesieniu do stosowanych w tym procesie katalizatorów, które byłyby tanie, łatwe do wytworzenia i gwarantowałyby wysoką selektywność i aktywność.

15 Stwierdzono, że cykliczne dimery dienów sprzężonych można wytwarzać z wysoką wydajnością, jeżeli jako katalizator zastosuje się produkt reakcji przeprowadzonej w temperaturze do 100°C pomiędzy roztworem lub zawiesiną związków żelaza ze znanymi reduktorami oraz modyfikatorami, którymi są związki organiczne o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 i R_2 są te same lub różne i oznaczają atom wodoru lub grupę alkilową nasyconą lub nienasyconą lub aralkilową lub aryłową niepodstawioną albo podstawioną grupą wodorotlenową, eterową, aminową, cyjanową lub atomem chlorowca i w którym R_3 i R_4 są te same lub
20
25
30 różne i mają to samo znaczenie co R_1 i R_2 lub

oznaczają grupę wodorotlenową lub eterową, oraz w którym pary R_1 i R_3 oraz R_2 i R_4 , obydwie lub dowolnie wybrana oznaczają grupę $-(CH_2)_n-$, gdzie n równa się 3 lub 4. Zamiast tych modyfikatorów w sposobie według wynalazku stosuje się także związki organiczne o wzorze ogólnym 2, w którym x równa się 2—4, a R_1 i R_2 są te same lub różne i oznaczają atom wodoru lub grupę alkilową nasyconą lub nienasyconą lub aralkilową lub aryłową niepodstawioną lub podstawioną i w którym R_1 i R_2 oznaczają razem grupę $-(CH_2)_n-$, gdzie n równa się 2—4.

W sposobie według wynalazku stosuje się też jako modyfikatory związki organiczne o wzorze ogólnym 3, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 są te same lub różne i oznaczają atom wodoru lub grupę wodorotlenową lub eterową lub aminową lub cyjanową lub nitrową lub atom chlorowca oraz grupę alkilową nasyconą albo nienasyconą lub aralkilową lub aryłową i w którym jedna lub obie pary R_1 , R_2 , R_3 i R_4 oznaczają grupę $-(CH_2)_n-$, gdzie n równa się 3 lub 4, grupę $-CR_5=CR_6-CR_7=CR_8-$, w której R_5 , R_6 , R_7 i R_8 są te same lub różne i oznaczają atom wodoru lub grupę alkilową nasyconą albo nienasyconą lub aralkilową lub aryłową, przy czym temperatura prowadzenia procesu dimeryzacji wynosi od 10°C do 120°C , a ciśnienie nie przekracza 50 atmosfer.

Otrzymane cykliczne dimery dienu oddziela się od rozpuszczalników i powstających ubocznie polimerów 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 cyklodimery 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 trójacetyloacetonianu żelaza i 0,260 g dwuanilu dwuacetylu w 6 ml benzenu, po czym w temp. 6°C wprowadza się mieszając 0,221 g trójetyloglinu. Po oziębieniu w suchym lodzie wprowadza się do autoklawu 15,6 g ciekłego butadienu. Po jednej godzinie ogrzewania reaktora w temp. 60°C butadien przereagowuje zupełnie.

Destylacja produktów z parą wodną daje 1,40 g (wyd. 9,0%) ciekłych polimerów butadienu oraz frakcję lotną z parą wodną zawierającą 3,48 g (wyd. 22,3%) 4-winylocykloheksenu, 10,56 g (wyd. 67,7%) cyklooktadienu -1,5 oraz 0,16 g (wyd. 1,0%) dimerów liniowych butadienu.

Przykład II. Postępując w analogiczny sposób jak w przykładzie I z izoprenu otrzymuje się 81,2% dimerów cyklicznych zawierających 1,5-dwumetylocyklooktadien-1,5, 2,4-dwumetylo-4-winylocykloheksen i metyloizopropenylocykloheksen, 3,7% liniowych dimerów izoprenu oraz 15,1% polimeru.

Przykład III. W autoklawie, w warunkach jak w przykładzie I, przygotowuje się katalizator z 0,19 g trójacetyloacetonianu żelaza, 0,52 g dwu(metyloimino)dwubenzoilu i 0,4 g etoksydwumetyloglinu w 6 ml benzenu, wprowadza do niego 15,5 g ciekłego butadienu i ogrzewa przez 3 godziny w temperaturze 60°C . Po destylacji z parą wodną uzyskuje się 2,3 g (23,6%) polimeru ciekłego, 1,7 g (17,4%) winylocykloheksenu, 4,69 g (48,0%) cyklooktadienu, 0,23 g (2,4%) dimerów liniowych i 0,79 g (8,6%) trimerów liniowych butadienu. Konwersja butadienu wynosi 62,7%.

W sposób analogiczny jak w przykładzie III prowadzi się oligomeryzację butadienu w obecności innych układów katalitycznych, co przedstawiono w osobnej tablicy.

Tablica

Nr przykła-du	Składniki katalizatora			Rozpuszczalnik	Skład produktu				Konwersja butadienu %
	związek żelaza	modyfikator	reduktor		COD	WCH	inne	polimer	
					%	%	%	%	
IV	Fe/OC ₆ H ₅ / ₃ 0,180 g	dwuacetyl 0,24 g	ZnEt ₂ 0,27 g	benzen 15 ml	35,4	34,1	6,6	23,9	72,3
V	Fe/AA/ ₃ 0,193 g	dwuanil dwubenzoilu 0,982 g	EtMgBr 1,327 g	eter 10 ml	62,8	11,4	6,8	19,0	57,4
VI	Fe/OC ₆ H ₅ / ₃ 0,180 g	fenantrochinon 0,186 g	AlEt ₃ 0,220 g	benzen 15 ml	63,3	20,8	6,5	9,4	98,0
VII	Fe/AA/ ₃ 0,198 g	-naftochinon 0,37 g	(izoBu) ₂ AlH 0,290 g	eter 15 ml	36,2	31,7	10,4	21,7	62,9
VIII	Fe/AA/ ₃ 0,15 g	-cykloheksanodion 0,25 g	NaH 0,8 g	THF 15 ml	40,3	33,4	14,1	12,2	66,2

AA — reszta acetyloacetonu

THF czterowodorofuran

Przykład IV. W atmosferze suchego i odtlenionego azotu przygotowuje się roztwór 0,35 g trójacetyloacetonianu żelaza i 0,94 g dwuanilu dwuacetylu w 15 ml benzenu i wkrapla do niego w temperaturze niższej niż 10°C 0,59 g trójetyloglinu. Barwa roztworu zmienia się od czerwonej przez intensywnie niebieską i zieloną do oliwkowej. Tak przygotowany roztwór katalizatora przenosi się do autoklawu o pojemności 240 ml, przedmuchanego suchym i odtlenionym azotem i wprowadza się do niego 100 g suchego butadienu. Autoklaw umieszcza się w termostacie o temp. 100°C. Ciśnienie w autoklawie szybko wzrasta — po 7 minutach przekracza 40 atm. po czym bardzo szybko opada do około 10 atm. Po 30 minutach reakcję przerywa się przez ochłodzenie reaktora. Produkt praktycznie nie zawierający butadienu, poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem na sprawnej kolumnie rektyfikacyjnej i uzyskuje 25,1 g winylocykloheksenu, 66,0 g cyklooktadienu, 0,9 g dimerów liniowych i 8,0 g nielotnych, ciekłych polimerów butadienu.

Przykład V. W warunkach jak w przykładzie IV przygotowuje się roztwór 0,724 g trójacetyloacetonianu żelaza i 1,938 g dwuanilu dwuacetylu w 16 g cyklooktadienu i wprowadza do niego 1,343 g trójetyloglinu. Tak przygotowany roztwór katalizatora umieszcza się w autoklawie o pojemności 2,5 litrów z mieszadłem i chłodnicą wewnętrzną i wprowadza się do niego 960 g suchego butadienu. Autoklaw początkowo ogrzewa się do temperatury 60°C, a następnie chłodzi utrzymując temperaturę 60°C przez 6 godzin. Destylacja produktu z parą wodną daje 54 g nielotnego polimeru oraz 914 g destylatu zawierającego 21,5% winylocykloheksenu, 77,5% cyklooktadienu i 1% dimerów liniowych butadienu. Przereagowanie butadienu wynosi 99,1%.

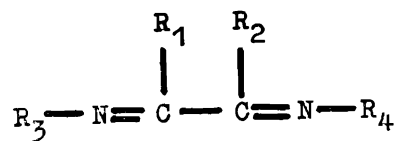
Przykład VI. W reaktorze szklanym zaopatrzonym w mieszadło, termometr, sprawną chłodnicę zwrotną zamkniętą manostatem rtęciowym i doprowadzenie butadienu umieszcza się, w atmosferze azotu, 1,765 g trójacetyloacetonianu żelaza (5 milimoli), 3,54 g dwuanilu dwuacetylu (15 milimoli) i 500 cm³ suchego i odtlenionego benzenu. Do uzyskanego roztworu wprowadza się w temperaturze 20°C 3,22g trójetyloglinu (28 milimoli). W trakcie dodawania trójetyloglinu barwa roztworu zmienia się z ciemnoczerwonej przez intensywnie zielony do oliwkowo brązowej. Po osiągnięciu przez roztwór tej barwy wprowadza się do niego butadien (suszony i odtleniony w kolumnach zawierających sita molekularne 4A i trójetyloglin) z szybkością nieco większą od szybkości pochłaniania i podnosi temperaturę zawartości reaktora do 60°C. W tej temperaturze prowadzi się reakcję przez 8 godzin, wprowadzając w sumie 600 g butadienu. Po destylacji z parą wodną uzyskuje się produkt zawierający 42,1% cyklooktadienu, 40,6% winylocykloheksenu i 17,3% ciekłego polimeru. Konwersja butadienu wynosi 75,0%.

Przykład VII. W analogiczny sposób jak w przykładzie VI, używając jako modyfikatora dwu-

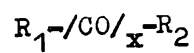
-(p-metoksyanilu) dwuacetylu uzyskuje się z 800 g butadienu w ciągu 8 godzin 71,0% cyklooktadienu, 19,7% winylocykloheksenu i 9,3% ciekłego polimeru. Konwersja butadienu wynosi 86%.

Zastrzeżenie patentowe

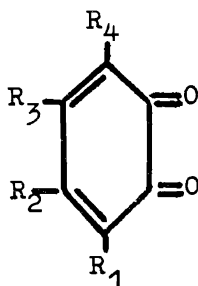
Sposób wytwarzania cyklicznych dimerów dienów sprzężonych, polegający na tym, że odpowiednie dieny sprzężone poddaje się cyklodimeryzacji w rozpuszczalnikach organicznych lub w ciekłym die-
nie sprzężonym pod ciśnieniem atmosferycznym lub zwiększonym, w obecności katalizatorów do wytwa-
rzania których stosuje się związki żelaza jako składniki aktywne, reduktory którymi są związki
metaloorganiczne o wzorze ogólnym MR_nX_m , w którym M oznacza atom metalu, R oznacza grupę
alkilową lub aralkilową lub aryłową, X ozna-
cza atom wodoru lub atom chlorowca lub grupę
-OR, w której R oznacza podstawniki jak wyżej,
m jest równe zero 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 litowoglinowy i wodorek sodowoborowy
oraz modyfikatory, **znamienny tym**, że jako katali-
zator stosuje się produkt reakcji przeprowadzonej
w temperaturze do 100°C pomiędzy roztworem lub
zawiesiną związków żelaza i znanymi reduktorami
oraz modyfikatorami, którymi są związki organi-
czne o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 i R_2 są te
same lub różne i oznaczają atom wodoru lub grupę
alkilową nasyconą lub nienasyconą lub aralki-
lową lub aryłową niepodstawioną albo podstawio-
ną grupą wodorotlenową, eterową, aminową, cy-
janową 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_1 i R_3 oraz R_2 i R_4
obydwie lub dowolnie wybrana oznaczają grupę
- $(CH_2)_n$ -, gdzie n równa się 3 lub 4, albo będą-
cych związkami o wzorze ogólnym 2, w którym
x równa się 2—4, a R_1 i R_2 są te same lub różne
i oznaczają atom wodoru lub grupę alkilową nasy-
coną albo nienasyconą lub aralkilową lub aryłową
niepodstawione lub podstawione i w którym R_1 i R_2
oznaczają razem grupę - $(CH_2)_n$ -, gdzie n równa się
2—4 albo będących związkami o wzorze ogólnym 3,
w którym R_1, R_2, R_3 i R_4 są te same lub różne i ozna-
czają atom wodoru lub grupę wodorotlenową lub
eterową lub aminową lub cyjanową lub nitrową
lub atom chlorowca oraz grupę alkilową nasyconą
albo nienasyconą lub aralkilową lub aryłową i w
którym jedna lub obie pary R_1 i R_2, R_3 i R_4 ozna-
czają grupę - $(CH_2)_n$ -, gdzie n równa się 3 lub
4 lub grupę - $CR_5=CR_6-CR_7=CR_8$ -, w której $R_5, R_6,$
 R_7 i R_8 są te same lub różne i oznaczają atom wo-
doru lub grupę alkilową nasyconą albo nienasyconą
lub aralkilową lub aryłową, przy czym tempera-
tura prowadzenia procesu dimeryzacji wynosi od
10°C do 120°C a ciśnienie nie przekracza 50 at-
mosfer.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3