

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236436**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422565**

(22) Data zgłoszenia: **16.08.2017**

(51) Int.Cl.

C08G 77/395 (2006.01)

C08G 77/452 (2006.01)

C08G 77/50 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

C07F 9/30 (2006.01)

(54) **Żywice 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowe oraz sposób ich wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

09.04.2018 BUP 08/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

11.01.2021 WUP 01/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

ANNA BROL, Boronów, PL

MIROSŁAW SOROKA, Wrocław, PL

ALEKSANDRA WITKOWSKA, Wrocław, PL

ŁUKASZ STALA, Bełchatów, PL

TADEUSZ WITKOWSKI, Wrocław, PL

MAGDALENA KLOCKAR- CIEPACZ,

Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Meissner

PL 236436 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są żywice 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowe o wzorze 1, które są przeznaczone do stosowania jako substraty do syntezy żywic 3-[bis(fosfonometylo)amino]propylosiloksanowych, a także do syntezy poliamfolitów zawierających fragmenty strukturalne trzeciorzędowych amin, kwasu dimetylofosfinowego i polisiloksanu.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania żywic 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowych.

Żywice 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowe nie były dotychczas opisane w literaturze naukowo-technicznej. Nie są również znane N-fosfinometylowane 3-(trialkoksylilo)propyloaminy, które mogły być substratami do syntezy tych żywic.

Istotą rozwiązania według wynalazku są żywice 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowe o wzorze 1.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest również sposób wytwarzania żywic 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowych o wzorze 1, który polega na tym, że jedną część molową 3-(trialkoksylilo)propyloaminy poddaje się reakcji z co najmniej dwiema częściami molowymi kwasu fosfinowego i co najmniej dwiema częściami molowymi formaldehydu w postaci formaliny lub paraformu, a reakcję prowadzi się w możliwie najniższej, akceptowalnej technologicznie temperaturze, korzystnie w temperaturze 273–330 K, w wodzie, aż do przereagowania substratów, i otrzymuje się żywicę 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanową, którą wydziela się z mieszaniny przez odparowanie lotnych składników pod zmniejszonym ciśnieniem.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład 1.

Do mieszaniny 3-(trietoksylilo)propyloaminy (2,21 g, 0,010 mola) i wody (3,0 cm³) wkrapla się 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie (2,29 cm³, 0,022 mola), w temperaturze poniżej 300 K i pozostawia na 10 minut do wymieszania. Następnie do bezbarwnego roztworu dodaje się przy energicznym mieszaniu paraform (0,72 g, 0,024 mol) i kontynuuje mieszanie przez co najmniej godzinę. Usuwa się łaźnię lodowo-wodną i odstawia mieszaninę aż do przereagowania kwasu fosfinowego, co kontroluje się pobierając okresowo próbki (0,050 cm³), do których dodaje się D₂O (0,50 cm³), a następnie mierzy się widma ¹H oraz ³¹P NMR. Z widma ³¹P NMR wynika, że po 168 godzinach stopień przereagowania wynosi około 0,75 (na 2,20 mola fosforu z kwasu fosfinowego w mieszaninie pozostaje około 0,70 mola nieprzereagowanego kwasu fosfinowego). Po 576 godzinach stopień przereagowania wynosi około 0,80 (na 2,20 mola fosforu z kwasu fosfinowego w mieszaninie pozostaje około 0,60 mola nieprzereagowanego kwasu fosfinowego). Po 1008 godzinach stopień przereagowania wynosi około 0,84 (na 2,20 mola fosforu z kwasu fosfinowego w mieszaninie pozostaje około 0,51 mola nieprzereagowanego kwasu fosfinowego: 11,35 t, J = 552 Hz). Głównym składnikiem mieszaniny jest związek zawierający fragment strukturalny >NCH₂P(O)(H)OH (10,61 dt, poszerzony, J_{HP} = 558 Hz, J_{HCP} = nieozn.). Na widmie widać również niewielkie sygnały od kwasu fosfonowego (4,84 d, J_{HP} = 666 Hz), sygnały pochodzące od kwasu hydroksymetylofosfinowego (29,9 dt, J_{HP} = 544 Hz, J_{HCP} = nieozn.), i sygnały od produktów zawierających fragment strukturalny >NCH₂P(O)(OH)CH₂N< przy 16,3 ppm. Wszystkie sygnały pochodzące od produktów reakcji są poszerzone, co wskazuje na to, że są to produkty polimeryczne. Obserwuje się również znaczące pogorszenie stosunku sygnałów do szumów. Na widmie ¹H NMR widać natomiast wszystkie sygnały (poszerzone) pochodzące od polisiloksanów o wzorze 1: 7,16 dt (H-P, J_{PH} = 553 Hz, J_{PCH} nieozn.), 3,37 d, poszerzony (-CH₂P, J nieozn.), 2,88 t (-CH₂N, J nieozn.), 1,85–1,6 m, szeroki (-CH₂CSi) i 0,8–0,55 m, szeroki (-CH₂Si, J nieozn.). Widać również sygnały od grup etylowych etanolu: 3,52 q (-OCH₂, J = 7 Hz), 1,04 t (-OCCH₃, J = 7 Hz). Reakcję kontynuuje się aż do przereagowania substratów i otrzymuje się roztwór wodny żywicy 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowej ABr526, z którego odparowuje się lotne składniki pod zmniejszonym ciśnieniem około 2 kPa z łaźni wodnej, której temperaturę podnosi się stopniowo z około 300 K do 373 K. Otrzymuje się żywicę w postaci spienionego ciała stałego.

Przykład 2.

Do mieszaniny 3-(trietoksylilo)propyloaminy (2,21 g, 0,010 mola) i wody (2,9 cm³) wkrapla się podczas mieszania i chłodzenia w łaźni lodowo-wodnej 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie z 10% nadmiarem (2,28 cm³, 0,022 mol). Następnie dodaje się paraform z 20% nadmiarem (0,72 g, 0,024 mola). Kontynuuje się mieszanie w łaźni lodowo-wodnej przez 3 godziny. Powstaje klarowna bezbarwna ciecz. Po 240 godzinach mieszanina reakcyjna rozwarstwa się na dwie ciekłe fazy, które po

wytrząsaniu tworzą emulsję. Pobiera się próbkę (0,050 cm³), dodaje się wodę (0,550 cm³) i mierzy widma ¹H oraz ³¹P NMR, które są podobne do widm omówionych w przykładzie 1. Z widma ³¹P NMR wynika, że po 240 godzinach stopień przereagowania wynosi około 0,92 (na 2,20 mola fosforu z kwasu fosfinowego w mieszaninie pozostaje około 0,35 mola nieprzereagowanego kwasu fosfinowego), a wydajność związków zawierających fragment strukturalny >NCH₂P(O)(H)OH wynosi 84%. Otrzymuje się zawiesinę wodną żywicy 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowej AWi112, z której odparowuje się lotne składniki pod zmniejszonym ciśnieniem około 2 kPa z łaźni wodnej, której temperaturę podnosi się stopniowo z około 300 K do 373 K. Otrzymuje się żywicę w postaci spienionego ciała stałego.

Przykład 3.

Do mieszaniny 3-(trietoksylo)propyloaminy (2,21 g, 0,010 mola) i wody (3,0 cm³) dodaje się porcjami przy energicznym mieszaniu paraform (0,72 g, 0,024 mola), a następnie wkrapla się 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie (2,28 cm³, 0,022 mola) w temperaturze około 273 K. Następnie mieszaninę ogrzewa się do około 325 K aż do przereagowania kwasu fosfinowego, co kontroluje się pobierając okresowo próbki mieszaniny (0,10 cm³), do których dodaje się wodę (0,50 cm³), a następnie mierzy się widma ¹H oraz ³¹P NMR, które są podobne do widm omówionych w przykładzie 1. Z widma ³¹P NMR wynika, że stopień przereagowania wynosi około 0,73 (na 2,20 mola fosforu z kwasu fosfinowego w mieszaninie pozostaje około 0,53 mola nieprzereagowanego kwasu fosfinowego), a wydajność związków zawierających fragment strukturalny >NCH₂P(O)(H)OH wynosi 67%. Na widmie widać również sygnały od produktów zawierających fragment strukturalny >NCH₂P(O)(OH)CH₂N< przy 16 ppm. Wydajność tych produktów wynosi około 7% co wskazuje na to, że prowadzenie reakcji w temperaturze 325 K przyspiesza znacznie proces wytwarzania produktu głównego, jednak powstaje więcej ubocznych produktów oligomerycznych. Z otrzymanego produktu LSt 112 odparowuje się lotne składniki pod zmniejszonym ciśnieniem około 2 kPa z łaźni wodnej, której temperaturę podnosi się stopniowo z około 300 K do 373 K. Otrzymuje się żywicę 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanową w postaci spienionego ciała stałego.

Przykład 4.

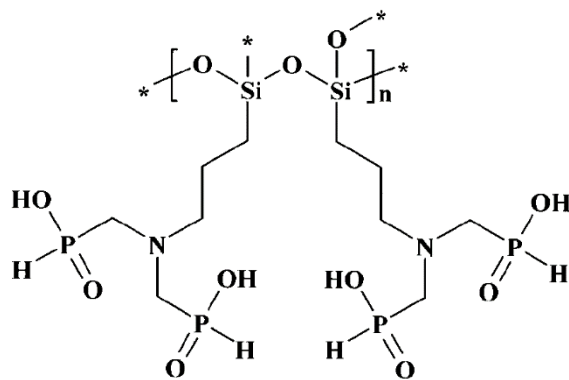
Do mieszaniny 3-(trietoksylo)propyloaminy (2,21 g, 0,010 mola) w wodzie (3,0 cm³) wkrapla się podczas mieszania i chłodzenia w łaźni lodowo-wodnej 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie z 50% nadmiarem (3,12 cm³; 0,030 mol). Następnie dodaje się paraform z 20% nadmiarem (0,72 g, 0,024 mola). Kontynuuje się mieszanie w łaźni wodnej przez 2 godziny w temperaturze 323 K. Powstaje klarowna bezbarwna ciecz.

Pobiera się próbkę (0,050 cm³), dodaje się wodę (0,550 cm³) i mierzy widma ¹H oraz ³¹P NMR. Widma są podobne do widm w przykładzie 1. Stopień przereagowania kwasu fosfinowego po 2 godzinach wynosi 0,46. Na widmach nie ma sygnałów produktów ubocznych, zatem zastosowanie nadmiaru kwasu fosfinowego poprawia selektywność procesu. Reakcję kontynuuje się aż stopień przereagowania przekroczy 0,8 i otrzymuje koncentrat TWi112 zawierający żywicę 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanową.

Zastrzeżenia patentowe

1. Żywice 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowe o wzorze 1.
2. Sposób wytwarzania żywic 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowych o wzorze 1, **znamienny tym**, że jedną część molową 3-(trietoksylo)propyloaminy poddaje się reakcji z co najmniej dwiema częściami molowymi kwasu fosfinowego i co najmniej dwiema częściami molowymi formaldehydu w postaci formaliny lub paraformu, a reakcję prowadzi się w temperaturze 273–330 K, w wodzie, aż do przereagowania substratów, i otrzymuje się żywicę 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanową.

Rysunek



WZÓR 1