



(21) Numer zgłoszenia: **422570**

(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) **Poliamfolity pochodne żywic 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowych
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

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są poliamfolity pochodne żywic 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowych o wzorze 1, w którym n oznacza liczbę merów w części siloksanowej polimeru, natomiast x i y , oznaczają liczby merów w częściach poliamfolitowych polimeru. Poliamfolity pochodne żywic 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowych są przeznaczone do stosowania jako preparaty do nadania powierzchniom materiałów takich jak szkło, piasek, krzemionka, beton, metale, tlenki metali, i elementom z nich wytworzonych, powinowactwa do wody, kationów i anionów.

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

Poliamfolity pochodne żywic 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowych o wzorze 1 nie były dotychczas opisane w literaturze naukowej i technicznej. W literaturze naukowej są publikacje dotyczące siloksanów funkcjonalizowanych aminokwasami, na przykład w opisie patentowym WO 2009031593 są opisane siloksany, które mają w swojej strukturze równocześnie część kationową i anionową (pochodzące od fragmentu kwasu iminodiocetowego), a także część siloksanową. Substancje te otrzymuje się w reakcji 3-aminopropylosiloksanu z bromooctanem t-butylu. Natomiast w publikacji Khaïrova, R. R. i wsp. Russian Chemical Bulletin 2016, 65 (5), 1285–1288, są opisane oligomery siloksanów z grupami aminoalkilofosfonowymi, które otrzymuje się w reakcji całkowicie trimetylosililowanej pochodnej 3-(trihydroksysililo)propyloaminy z fosfonianem dialkilowym i acetonem lub cyklopentanonem. Wprawdzie związki te są amfolitami polisiloksanowymi, jednak część kationowa i część anionowa, stanowią odrębne grupy. Nieznane są natomiast polisiloksany, w których część kationowa i część anionowa stanowiłyby razem strukturę polimeryczną.

Istotą rozwiązania według wynalazku są poliamfolity pochodne żywic 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowych o wzorze 1, w którym n oznacza liczbę merów w części siloksanowej polimeru, natomiast x i y , oznaczają liczby merów w częściach poliamfolitowych polimeru.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest również sposób wytwarzania poliamfolitów pochodnych żywic 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowych o wzorze 1, który polega na tym, że jedną część molową kwasu fosfinowego poddaje się reakcji z jedną częścią molową 3-(trialkoksylilo)propyloaminy i co najmniej dwiema częściami molowymi formaldehydu w postaci formaliny lub paraformu, a reakcję prowadzi się w temperaturze 293–373 K, w wodzie, w obecności od 0,2 do 1,2 części molowych HCl, aż do przereagowania substratów i utworzenia poliamfolitu pochodnego żywicy 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowej, który wytrąca się z mieszaniny w postaci bezbarwnego żelu, a poliamfolit wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej w dowolny znany sposób, korzystnie oddziela się od roztworu, przemywa wodą, a następnie suszy w temperaturze poniżej 350K.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład 1

Do mieszaniny 3-(trietoksylilo)propyloaminy (2,21 g, 0,010 mola) w wodzie (2,5 cm³) wkrapla się podczas mieszania i chłodzenia na łaźni lodowo-wodnej 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie (1,04 cm³, 0,010 mol) i 12M kwas solny (0,50 cm³, 0,006 mol). Następnie dodaje się paraform (0,60 g, 0,020 mola) oraz wodę (1,0 cm³) i ogrzewa się w temperaturze 343K przez godzinę. Mieszaninę chłodzi się, dodaje nadmiar paraformu (0,30 g, 0,010 mol) i ponownie ogrzewa przez godzinę w temperaturze 343K. Po 2 godzinach ogrzewania w mętnej, białej mieszaninie powstaje biały żel. Z zawiesiny nad osadem pobiera się próbkę (0,050 cm³), dodaje się wodę (0,550 cm³) i mierzy widma ¹H oraz ³¹P NMR. Widmo ³¹P NMR tego poliamfolitu w wodzie ma bardzo niski stosunek sygnału do szumów (<4), a na widmie nie ma już żadnych sygnałów oprócz niewielkich sygnałów pochodzących od kwasu fosfonowego (4,81 d, J=661Hz), co dowodzi, że wszystkie substraty wbudowały się w struktury poliamfolitów. Na widmie ¹H NMR również nie widać żadnych sygnałów pochodzących od substratów i oligomerów rozpuszczalnych w wodzie, a jedynymi sygnałami na widmie są ostre sygnały pochodzące od etanolu [3,52q (-OCH₂, J=7Hz), 1,04t (-OCCH₃, J=7Hz)]. Roztwór z żelu dekantuje się, przemywa się osad wodą (5x3cm³), po czym suszy się na powietrzu do osiągnięcia stałej masy. Otrzymuje się szklistą, bezbarwną żywicę ABr540.

Przykład 2

Do mieszaniny 3-(trietoksylilo)propyloaminy (2,21 g, 0,010 mola) w wodzie (2,5 cm³) wkrapla się podczas mieszania i chłodzenia na łaźni lodowo-wodnej 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie (1,04 cm³, 0,010 mol) i 12M kwas solny (0,20 cm³, 0,002 mol). Następnie dodaje się paraform (0,60 g, 0,020 mola) i ogrzewa w temperaturze 373K przez godzinę. Po 1 godzinie ogrzewania powstaje żółty

żel, z którego pobiera się próbkę (0,100 g), dodaje się wodę (0,600 cm³), po czym pobiera się roztwór znad osadu i mierzy widma ¹H oraz ³¹P NMR. Widmo ³¹P NMR tego poliamfolitu w wodzie ma niski stosunek sygnału do szumów, a wszystkie sygnały są mocno poszerzone, co wskazuje na to, że większość substratów wbudowała się w struktury poliamfolitów. Na widmie nie ma już sygnałów charakterystycznych dla kwasu fosfinowego, są natomiast sygnały pochodzące od kwasu fosfonowego (4,70 d, J=659Hz). Widać również bardzo szerokie sygnały w zakresie od 22 ppm do 13 ppm, które pochodzą od oligomerów rozpuszczalnych w wodzie zawierających fragmenty strukturalne >NCH₂P(O)(OH)CH₂N<, a także szerokie sygnały w zakresie od 12 ppm do 8 ppm, które pochodzą od terminalnych grup >NCH₂P(O)(OH)H rozpuszczalnych w wodzie oligomerów. Na widmie ¹H NMR widać resztkowe poszerzone sygnały pochodzące od substratów i rozpuszczalnych w wodzie oligomerów [3,4–2,8 m, szerokie (NCH₂, J nieozn.), 1,8–1,5 m, szerokie, J nieozn.), 0,7–0,5 m, szerokie, J nieozn.). Głównymi sygnałami na tym widmie, są ostre sygnały pochodzące od etanolu [3,52q (-OCH₂, J=7Hz), 1,03t (-OCCH₃, J=7Hz)]. Następnie roztwór znad żelu dekantuje się, po czym suszy na powietrzu w temperaturze około 300K do osiągnięcia stałej masy. Otrzymuje się około 2,10 g szklistej, białej żywicy ABr558.

Przykład 3

Do mieszaniny 3-(trietoksylilo)propyloaminy (2,21 g, 0,010 mola) w wodzie (2,5 cm³) wkrapla się podczas mieszania i chłodzenia na łaźni lodowo-wodnej 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie (1,32 g, 0,010 mol) i 12M kwas solny (0,20 cm³, 0,0024 mol). Następnie dodaje się paraform (0,60 g, 0,020 mola) oraz wodę (1,0 cm³) i ogrzewa się w temperaturze 343K przez godzinę. Po 2 godzinach ogrzewania w mętnej, białej mieszaninie powstaje biały żel. Pobiera próbkę (0,10 g), dodaje wodę (0,550 cm³) i mierzy widma ¹H oraz ³¹P NMR. Widmo ³¹P NMR tego poliamfolitu w wodzie ma niski stosunek sygnału do szumów (<15), a wszystkie sygnały są mocno poszerzone, co wskazuje na to, że większość substratów wbudowała się w struktury poliamfolitów. Na widmie nie ma już sygnałów charakterystycznych dla kwasu fosfinowego, są natomiast sygnały pochodzące od kwasu fosfonowego (4,59d, J=657Hz). Widać również niewielkie, bardzo szerokie sygnały w zakresie od 19 ppm do 13 ppm, które pochodzą od oligomerów rozpuszczalnych w wodzie zawierających fragmenty strukturalne >NCH₂P(O)(OH)CH₂N<, a także szerokie sygnały w zakresie od 12 ppm do 7 ppm, które pochodzą od terminalnych grup >NCH₂P(O)(OH)H rozpuszczalnych w wodzie oligomerów. Na widmie ¹H NMR widać resztkowe poszerzone sygnały pochodzące od substratów i rozpuszczalnych w wodzie oligomerów [3,7–2,8 m, szerokie (NCH₂, J nieozn.), 1,8–1,5 m, szerokie, J nieozn.), 0,7–0,5 m, szerokie, J nieozn.). Głównymi sygnałami na tym widmie, są ostre sygnały pochodzące od etanolu [3,51q (-OCH₂, J=7Hz), 1,03t (-OCCH₃, J=7Hz)]. Żywicę suszy się na powietrzu w temperaturze około 300K do osiągnięcia stałej masy i otrzymuje się 1,97 g białej żywicy TWi110.

Przykład 4

Do mieszaniny 3-(trietoksylilo)propyloaminy (2,21 g, 0,010 mola) i wody (2,7 cm³) wkrapla się podczas mieszania i chłodzenia na łaźni wodnej 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie (1,04 cm³, 0,010 mol) i 12M kwas solny (0,50 cm³, 0,006 mol). Następnie dodaje się paraform (0,60 g, 0,020 mola) i ogrzewa się w temperaturze 343K przez 2 godziny. Otrzymuje się biały sproszkowany żel. Pobiera się próbkę (0,100 g), dodaje wodę (0,600 cm³), po czym pobiera się roztwór znad osadu i mierzy widma ¹H oraz ³¹P NMR. Widmo ³¹P NMR tego poliamfolitu w wodzie ma bardzo niski stosunek sygnału do szumów (<7), a na widmie nie ma już żadnych sygnałów oprócz niewielkich sygnałów pochodzących od kwasu fosfonowego (5,14d, J=665Hz) i śladów terminalnych grup >NCH₂P(O)(OH)H (11–9m, szeroki), co dowodzi, że wszystkie substraty wbudowały się w struktury poliamfolitów. Na widmie ¹H NMR również nie widać żadnych sygnałów pochodzących od substratów i oligomerów rozpuszczalnych w wodzie, a jedynymi sygnałami na widmie są ostre sygnały pochodzące od etanolu [3,48q (-OCH₂, J=7,2Hz), 1,04t (-OCCH₃, J=7,2Hz)]. Żywicę suszy się na powietrzu w temperaturze około 300K do osiągnięcia stałej masy i otrzymuje się 1,97 g białej żywicy AWi126.

Przykład 5

Do roztworu 3-(trietoksylilo)propyloaminy (2,21 g, 0,010 mola) w wodzie (3 cm³) wkrapla się ostrożnie w temperaturze około 300–310K 12M kwas solny (0,16 cm³, 0,002 mola), dodaje paraform (0,60 g, 0,020 mola) i 50% kwas fosfinowy (1,04 cm³, 0,020 mola), po czym mieszaninę ogrzewa się w temperaturze około 345K przez 2 godziny. Pobiera się próbkę mieszaniny reakcyjnej (0,10 cm³), rozcieńcza ją wodą (0,50 cm³), a następnie mierzy widma ¹H i ³¹P NMR. Widmo ³¹P NMR tego poliamfolitu w wodzie ma niski stosunek sygnału do szumów (>6), a wszystkie sygnały są mocno poszerzone, co wskazuje na to, że większość substratów wbudowała się w struktury poliamfolitów. Na widmie nie ma już sygnałów charakterystycznych dla kwasu fosfinowego, są natomiast niewielkie sygnały pochodzące

od kwasu fosfonowego. Widać również bardzo szerokie sygnały w zakresie od 18 ppm do 13 ppm, które pochodzą od oligomerów rozpuszczalnych w wodzie zawierających fragmenty strukturalne $>\text{NCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}<$, a także szerokie sygnały w zakresie od 12 ppm do 8 ppm, które pochodzą od terminalnych grup $>\text{NCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{H}$ rozpuszczalnych w wodzie oligomerów. Na widmie ^1H NMR widać resztkowe poszerzone sygnały pochodzące od substratów i rozpuszczalnych w wodzie oligomerów [3,4–2,8 m, szerokie (NCH₂, J nieozn.), 1,9–1,5 m, szerokie, J nieozn.), 0,75–0,5 m, szerokie, J nieozn.). Głównymi sygnałami na tym widmie, są ostre sygnały pochodzące od etanolu [3,51q (-OCH₂, J=7Hz), 1,03t (-OCCH₃, J=7Hz)]. Otrzymany żel suszy na powietrzu w temperaturze około 300K do osiągnięcia stałej masy. Otrzymuje się bezbarwną żywicę LSt116.

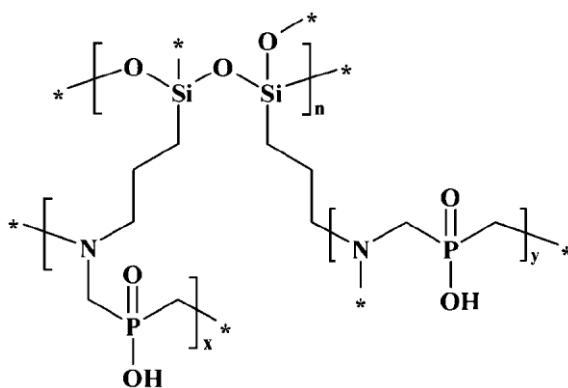
Przykład 6.

Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że zamiast paraformu stosuje się równomolową ilość 37% wodnego roztworu formaldehydu (formaliny) i otrzymuje w wyniku żywicę o właściwościach zbliżonych do żywicy opisaney w przykładzie 1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Poliamfolity pochodne żywic 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowych o wzorze 1, w którym n oznacza liczbę merów w części siloksanowej polimeru, natomiast x i y , oznaczają liczby merów w częściach poliamfolitowych polimeru.
2. Sposób wytwarzania poliamfolitów pochodnych żywic 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowych o wzorze 1 **znamienny tym**, że jedną część molową kwasu fosfinowego poddaje się reakcji z jedną częścią molową 3-(trialkoksylilo)propyloaminy i co najmniej dwiema częściami molowymi formaldehydu w postaci formaliny lub paraformu, a reakcję prowadzi się w temperaturze 293–373 K, w wodzie, w obecności od 0,2 do 1,2 części molowych HCl, aż do przereagowania substratów i utworzenia poliamfolitu pochodnego żywicy 3-[bis(fosfinometylo)amino]propylosiloksanowej.

Rysunek



WZÓR 1