



(21) Numer zgłoszenia: **422568**

(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-[[[2-[bis(fosfinometylo)amino]etylo](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-[[[2-bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)]amino]propylosiloksanowych o wzorze 1, które 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-[[[2-bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)]amino]propylosiloksanowych.

Poliamfolity pochodne żywic 3-[[[2-bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)]amino]propylosiloksanowych o wzorze 1 nie były dotychczas opisane w literaturze naukowej i technicznej. Z literatury naukowej znane są siloksany funkcjonalizowane 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 iminodioctowego), a także część siloksanową. Substancje te otrzymuje się 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-(trihydroksylilo)propyloaminy z fosfonianem dialkylowym 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, stanowiły by razem strukturę polimeryczną.

Istotą rozwiązania według wynalazku są poliamfolity pochodne żywic 3-[[[2-bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)]amino]propylosiloksanowych o wzorze 1, w którym n oznacza liczbę merów w części siloksanowej polimeru, natomiast x i y , oznaczają liczby fragmentów 2-aminoetylowych, a v i w oznaczają liczby merów w częściach poliamfolitowych polimeru.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest również sposób wytwarzania poliamfolitów pochodnych żywic 3-[[[2-bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)]amino]propylosiloksanowych o wzorze 1, w którym n oznacza liczbę merów w części siloksanowej polimeru, natomiast x i y , oznaczają liczby fragmentów 2-aminoetylowych, a v i w oznaczają liczby merów w częściach poliamfolitowych polimeru, który polega na tym, że dwie części molowe N-[3-(trialkoksylilo)propylo]polietylenopoliaminy poddaje się reakcji z co najmniej dwiema częściami molowymi formaldehydu w postaci formaliny lub paraformu, i co najmniej jedną częścią molową kwasu fosfinowego, na każdą część molową grup NH w N-[3-(trialkoksylilo)propylo]polietylenopoliaminie, 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-[[[2-bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)]amino]propylosiloksanowej, który wytrąca się z mieszaniny w postaci żelu, który wydziela się w dowolny znany sposób, korzystnie żywicę oddziela się od roztworu, przemywa wodą, a następnie suszy w temperaturze poniżej 350 K.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład 1.

Do mieszaniny N-[3-(trimetoksylilo)propylo]etylenodiaminy (2,24 g, 0,010 mola) w wodzie (3,0 cm³) wkrapla się podczas mieszania i chłodzenia na łaźni lodowo-wodnej 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie (1,56 cm³, 0,015 mol) i 12 M kwas solny (2,0 cm³, 0,024 mol). Następnie dodaje się paraform (0,90 g, 0,030 mola) i ogrzewa się w temperaturze 343 K przez godzinę. Mieszaninę chłodzi się, dodaje nadmiar paraformu (0,45 g, 0,015 mol) i ponownie ogrzewa przez 2 godziny w temperaturze 343 K. Po 3 godzinach ogrzewania w mętnej białej zawieszynie powstaje żółty żel. Z zawieszyny 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 (<10), a na widmie nie ma już żadnych sygnałów oprócz niewielkich sygnałów pochodzących od kwasu fosfonowego (5,46 d, J = 674 Hz), 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 jedynym sygnałem na widmie jest ostry sygnał pochodzący od metanolu [3,17 s (-OCH₃)]. Roztwór z nad żelu dekantuje się, po czym suszy osad na powietrzu do osiągnięcia stałej masy. Otrzymuje się około 2,78 g szklistej, żółtawej żywicy ABr552.

Przykład 2.

Do mieszaniny N-[3-(trimetoksylilo)propylo]dietylenotriaminy (2,65 g, 0,010 mola) w wodzie (3,0 cm³) wkrapla się podczas mieszania i chłodzenia na łaźni lodowo-wodnej 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie (2,08 cm³, 0,020 mol) i 12 M kwas solny (2,0 cm³, 0,024 mol). Następnie dodaje się paraform (1,20 g, 0,040 mola) i wodę (2,5 cm³), po czym ogrzewa się w temperaturze 343 K 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 z nad osadu i mierzy widma ¹H oraz ³¹P NMR. Widmo ³¹P NMR tego poliamfolitu w wodzie ma bardzo niski stosunek sygnału do szumów (<12), a na widmie nie ma już żadnych sygnałów oprócz niewielkich sygnałów pochodzących od kwasu fosfonowego (5,50 d, J = 676 Hz), 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 jedynym sygnałem na widmie jest ostry sygnał pochodzący od metanolu [3,17s (-OCH₃)]. Osad suszy na powietrzu do osiągnięcia stałej masy. Otrzymuje się około 4,82 g szklistej, żółtej żywicy ABr554.

Przykład 3.

Do mieszaniny N-[3-(trimetoksylilo)propyl]etylenodiaminy (2,22 g, 0,010 mola) i wody (2,8 cm³) wkrapla się podczas mieszania i chłodzenia na łaźni wodnej 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie (1,56 cm³, 0,015 mol) i 12 M kwas solny (1,17 cm³, 0,014 mol). Następnie dodaje się paraform (0,90 g, 0,030 mola) i ogrzewa się w temperaturze 373 K przez 2 godziny. Otrzymuje się jasno brązowy żel, z którego pobiera się próbkę (0,100 g), dodaje wodę (0,750 cm³), po czym pobiera się roztwór z nad osadu i mierzy widma ¹H oraz ³¹P NMR. Widmo ³¹P NMR tego poliamfolitu w wodzie ma bardzo niski stosunek sygnału do szumów (<20), a na widmie nie ma już żadnych sygnałów oprócz niewielkich sygnałów pochodzących od kwasu fosfonowego (5,10 d, J = 667 Hz), co dowodzi, że wszystkie substraty wbudowały się w struktury poliamfolitów. Na widmie ¹H NMR widać niewielkie sygnały pochodzące od substratów i oligomerów rozpuszczalnych w wodzie, a jedynym znaczącym sygnałem na widmie jest ostry sygnał pochodzący od metanolu [3,19 s (-OCH₃)]. Osad suszy na powietrzu do osiągnięcia stałej masy. Otrzymuje się około 1,66 g twardej żywicy AWi128 o jasno brązowym kolorze.

Przykład 4.

Do mieszaniny N-[3-(trimetoksylilo)propylo]dietylenotriaminy (2,65 g, 0,010 mola) i wody (3,3 cm³) wkrapla się podczas mieszania i chłodzenia na łaźni wodnej 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie (2,08 cm³, 0,020 mol) i 12 M kwas solny (1,83 cm³, 0,022 mol). Następnie dodaje się paraform (1,2 g, 0,040 mola) i ogrzewa się w temperaturze 373 K przez 1 godzinę. Otrzymuje się pomarańczowy żel. Pobiera się próbkę (0,100 g), dodaje wodę (0,550 cm³), po czym pobiera się roztwór z nad osadu i mierzy widma ¹H oraz ³¹P NMR. Widmo ³¹P NMR tego poliamfolitu w wodzie ma bardzo niski stosunek sygnału do szumów (<12), a na widmie nie ma już żadnych sygnałów oprócz niewielkich sygnałów pochodzących od kwasu fosfonowego (5,17 d, J = 669 Hz), co dowodzi, że wszystkie substraty wbudowały się w struktury poliamfolitów. Na widmie ¹H NMR widać niewielkie sygnały pochodzące od substratów i oligomerów rozpuszczalnych w wodzie, a jedynym znaczącym sygnałem na widmie jest ostry sygnał pochodzący od metanolu [3,19 s (-OCH₃)]. Osad suszy na powietrzu do osiągnięcia stałej masy. Otrzymuje się około 4,60 g twardej żywicy AWi130 o bursztynowym kolorze.

Przykład 5.

Do mieszaniny N-[3-(trimetoksylilo)propyl]etylenodiaminy (2,22 g, 0,010 mola) i wody (3,1 cm³) wkrapla się podczas mieszania i chłodzenia na łaźni wodnej 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie (1,57 cm³, 0,015 mol) i 12 M kwas solny (0,65 cm³, 0,008 mol). Następnie dodaje się paraform (0,90 g, 0,030 mola) i ogrzewa się w temperaturze 343 K przez 2 godziny. Otrzymuje się pomarańczowy żel TWi118. Pobiera się próbkę (0,100 g), dodaje wodę (0,600 cm³) i mierzy widma ¹H oraz ³¹P NMR. Na widmie ³¹P NMR tego poliamfolitu w wodzie widać jeszcze sygnały pochodzące od oligomerów z grupami >NCH₂P(O)(OH)H (9,96 dm, J_{HP} = 553 Hz, J_{HCP} nieozn.), co dowodzi, że w tej temperaturze reakcja polikondensacji zachodzi wolniej. Mieszaninę ogrzewa się aż do zaniku sygnałów pochodzących od grup >NCH₂P(O)(OH)H i otrzymuje się żel, który suszy na powietrzu do stałej masy i otrzymuje się około 1,7 g twardej żywicy.

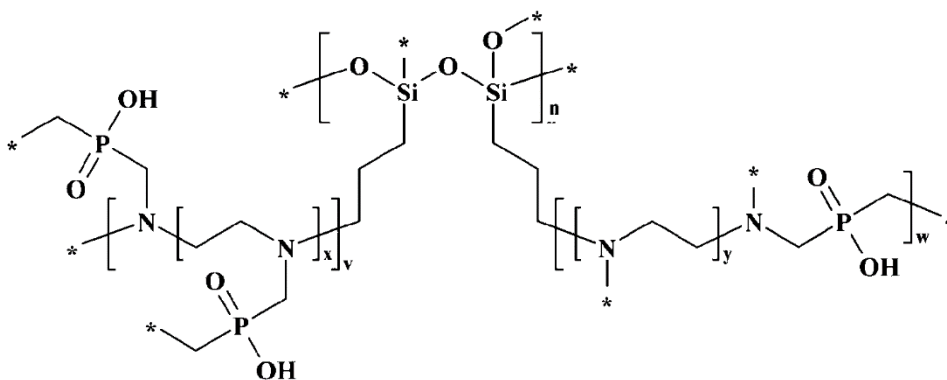
Przykład 6.

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 opisanej w przykładzie 1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Poliamfolity pochodne żywicy 3-[[[2-[bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)]amino]propylosiloksanowych o wzorze 1, w którym n oznacza liczbę merów w części siloksanowej polimeru, natomiast x i y , oznaczają liczby fragmentów 2-aminoetylowych, a v i w oznaczają liczby merów w częściach poliamfolitowych polimeru.
2. Sposób wytwarzania poliamfolitów pochodnych kwasu dimetylofosfinowego i N-[(3-trialkoksy-sililo)propylo]etylenodiaminy o wzorze 1, w którym n oznacza liczbę merów w części siloksanowej polimeru, natomiast x i y , oznaczają liczby fragmentów 2-aminoetylowych, a v i w oznaczają liczby merów w częściach poliamfolitowych polimeru, **znamienny tym**, że dwie części molowe N-[3-(trialkoksy-sililo)propylo]polietylenopoliaininy poddaje się reakcji z co najmniej dwiema częściami molowymi formaldehydu w postaci formaliny lub paraformu, i co najmniej jedną częścią molową kwasu fosfinowego, na każdą część molową grup NH w N-[3-(trialkoksy-sililo)propylo]polietylenopoliaininie, 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-[[[2-[bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinome-tylo)]amino]propylosiloksanowej.

Rysunek



WZÓR 1