

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236434**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422562**

(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-[[[2-[bis(fosfinometylo)amino]etylo](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 236434 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są żywice 3-[[[2-bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)]-amino]propylosiloksanowe o wzorze 1, przeznaczone do stosowania jako substraty do syntezy żywic 3-[[[2-bis(fosfonometylo)amino]etylo](fosfonometylo)]amino]propylosiloksanowych, a także do syntezy poliamfolitów zawierających fragmenty strukturalne trzeciorzędowych amin pochodnych N-[3-(trihydroksylilo)propylo]polietylenopoli-amin, kwasu dimetylofosfinowego i polisiloksanu.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania żywic 3-[[[2-bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)]amino]propylosiloksanowych.

Żywice 3-[[[2-bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)]amino]propylosiloksanowe nie były dotychczas opisane w literaturze naukowo-technicznej. Nie są również znane N-fosfinometylo- N-[3-(trialkoksylilo)propylo]polietylenopoli-aminy, które są substratami do syntezy tych żywic.

Istotą rozwiązania według wynalazku są żywice 3-[[[2-bis(fosfinometylo)-amino]etylo](fosfinometylo)]amino]propylosiloksanowe o wzorze 1, w którym *n* oznacza liczbę merów disiloksanowych, a *m* oznacza liczbę fragmentów 2-aminoetylowych.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest również sposób wytwarzania żywic 3-[[[2-bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)]amino]propylosiloksanowych o wzorze 1, w którym *n* oznacza liczbę merów disiloksanowych, a *m* oznacza liczbę fragmentów 2-aminoetylowych, który polega na tym, że jedną część molową N-[3-(trialkoksylilo)propylo]polietylenopoli-amin poddaje się reakcji z co najmniej jedną częścią molową 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]polietylenopoli-aminie, a reakcję prowadzi się w możliwie najniższej, akceptowalnej technologicznie temperaturze, korzystnie w temperaturze 273–330 K, w wodzie, aż do przereagowania N-[3-(trialkoksylilo)propylo]polietylenopoli-amin, i otrzymuje się koncentrat żywicy 3-[[[2-bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)]amino]propylosiloksanowej, który nadaje się do większości zastosowań. Oddestylowanie lotnych składników koncentratu pod zmniejszonym ciśnieniem z łaźni o temperaturze końcowej 373 K daje w wyniku żywicę w postaci białego proszku lub spienionego ciała stałego.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład 1

Do mieszaniny N-[3-(trimetoksylilo)propylo]etylenodiaminy (2,24 g, 0,010 mola) i wody (3,5 cm³) wkrapla się 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie (3,43 cm³, 0,033 mola), w temperaturze poniżej 300 K i pozostawia na 10 minut do wymieszania. Następnie do bezbarwnego roztworu dodaje się przy energicznym mieszanym paraform (1,08 g, 0,036 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 kwasu fosfinowego (11,00 t, J_{HP} = 548 Hz) wynosi 0,84 (na 3,30 mola fosforu z kwasu fosfinowego w mieszaninie pozostaje około 0,77 mola nieprzereagowanego kwasu fosfinowego). Po 576 godzinach stopień przereagowania kwasu fosfinowego wynosi 0,91, a po 1008 godzinach wynosi 0,92. Głównymi składnikami mieszaniny są polimeryczne związki zawierające fragmenty strukturalne >NCH₂P(O)(H)OH [16,59 dt, szeroki (J_{HP} = 555 Hz, J_{HCP} nieozn.), 11,16 dt, szeroki (J_{HP} = 556 Hz, J_{HCP} nieozn.), 10,69 dt, szeroki (J_{HP} = 550 Hz, J_{HCP} nieozn.), 10,30 dt, szeroki (J_{HP} = 554 Hz, J_{HCP} nieozn.)]. Na widmie widać również niewielkie sygnały od kwasu fosfonowego 4,68 d (J_{HP} = 660 Hz). Sygnały pochodzące od produktów są poszerzone, a widmo odznacza się niską wartością stosunku sygnałów do szumów, co potwierdza polimeryczną naturę żywicy. Otrzymuje się koncentrat wodny żywicy 3-[[[2-bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)]amino]propylosiloksanowej o wzorze 1, w którym *m* = 1. Z koncentratu odparowuje się lotne składniki (wodę i formaldehyd) pod zmniejszonym ciśnieniem około 2 kPa z łaźni wodnej, której temperaturę podnosi się stopniowo od 300 K do 373 K. Otrzymuje się żywicę ABr528 w postaci spienionego ciała stałego.

Przykład 2

Do mieszaniny N-[3-(trimetoksylilo)propylo]dietylenotriaminy (2,65 g, 0,010 mola) i wody (4,0 cm³) wkrapla się 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie (4,58 cm³, 0,044 mola), w temperaturze poniżej 300 K i pozostawia na 10 minut do wymieszania. Następnie do bezbarwnego roztworu dodaje się przy energicznym mieszanym paraform (1,44 g, 0,048 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 ($0,050 \text{ cm}^3$), do których dodaje się D_2O ($0,50 \text{ cm}^3$), a następnie mierzy się widma ^1H oraz ^{31}P NMR. Z widma ^{31}P NMR wynika, że po 168 godzinach stopień przereagowania kwasu fosfinowego ($10,35 \text{ t}$, $J_{\text{DP}} = 84 \text{ Hz}$) wynosi $0,63$ (na $4,40$ mola fosforu z kwasu fosfinowego w mieszaninie pozostaje około $1,87$ mola nieprzereagowanego kwasu fosfinowego). Po 576 godzinach stopień przereagowania kwasu fosfinowego wynosi $0,87$ a po 1008 godzinach wynosi $0,87$. Głównymi składnikami mieszaniny są polimeryczne związki zawierające fragmenty strukturalne $>\text{NCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{H})\text{OH}$ [$20,28 \text{ dt}$, szeroki ($J_{\text{HP}} = 553 \text{ Hz}$, J_{HCP} nieozn.), $19,19 \text{ dt}$, szeroki ($J_{\text{HP}} =$ nieozn., J_{HCP} nieozn.), $18,15 \text{ dt}$, szeroki ($J_{\text{HP}} =$ nieozn., J_{HCP} nieozn.), $14,64 \text{ dt}$, szeroki ($J_{\text{HP}} = 556 \text{ Hz}$, J_{HCP} nieozn.), $10,92 \text{ dt}$, szeroki ($J_{\text{HP}} =$ nieozn., J_{HCP} nieozn.)]. Na widmie widać również niewielkie sygnały od kwasu fosfonowego $4,66 \text{ d}$ ($J_{\text{HP}} = 662 \text{ Hz}$). Sygnały pochodzące od produktów są poszerzone, a widmo odznacza się niską wartością stosunku sygnałów do szumów, co potwierdza polimeryczną naturę żywicy. Otrzymuje się koncentrat wodny żywicy 3-[[[2-[bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)amino]propylosiloksanowej o wzorze 1, w którym $m = 2$. Z koncentratu odparowuje się lotne składniki (wodę i formaldehyd) pod zmniejszonym ciśnieniem około 2 kPa z łaźni wodnej, której temperaturę podnosi się stopniowo od 300 K do 373 K . Otrzymuje się żywicę ABr530 w postaci spienionego ciała stałego.

Przykład 3

Do mieszaniny N-[3-(trimetoksylilo)propylo]etylenodiaminy ($2,22 \text{ g}$, $0,010 \text{ mola}$) i wody ($3,3 \text{ cm}^3$) wkrapla się podczas mieszania i chłodzenia w łaźni lodowo-wodnej 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie z 10% nadmiarem ($3,43 \text{ cm}^3$, $0,033 \text{ mol}$). Następnie dodaje się paraform z 20% nadmiarem ($1,08 \text{ g}$, $0,036 \text{ mola}$) i kontynuuje się reakcję w temperaturze poniżej 280 K przez 3 godziny, a następnie w temperaturze około 300 K . Po 168 godzinach pobiera się próbkę ($0,050 \text{ cm}^3$), dodaje się wodę ($0,550 \text{ cm}^3$) i mierzy widma ^1H oraz ^{31}P NMR. Widma są podobne do opisanych w przykładzie 1, a stopień przereagowania wynosi $0,93$. Otrzymuje się koncentrat wodny AWi114 żywicy 3-[[[2-[bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)amino]propylosiloksanowej o wzorze 1, w którym $m = 1$.

Przykład 4

Do mieszaniny N-[3-(trimetoksylilo)propylo]dietylenotriaminy ($2,65 \text{ g}$, $0,010 \text{ mola}$) i wody ($4,1 \text{ cm}^3$) wkrapla się podczas mieszania i chłodzenia w łaźni lodowo-wodnej 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie z 10% nadmiarem ($4,57 \text{ cm}^3$, $0,044 \text{ mol}$). Następnie dodaje się paraform z 20% nadmiarem ($1,44 \text{ g}$, $0,048 \text{ mola}$) i kontynuuje się reakcję w temperaturze poniżej 280 K przez 3 godziny, a następnie w temperaturze około 300 K . Po 240 godzinach pobiera się próbkę ($0,050 \text{ cm}^3$), dodaje się wodę ($0,550 \text{ cm}^3$) i mierzy widma ^1H oraz ^{31}P NMR. Widma są podobne do opisanych w przykładzie 2, a stopień przereagowania wynosi $0,89$. Otrzymuje się koncentrat wodny AWi116 żywicy 3-[[[2-[bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)amino]propylosiloksanowej o wzorze 1, w którym $m = 2$.

Przykład 5

Do mieszaniny N-[3-(trimetoksylilo)propylo]etylenodiaminy ($2,22 \text{ g}$, $0,010 \text{ mola}$) i wody ($4,0 \text{ cm}^3$) dodaje się porcjami przy energicznym mieszaniu paraform $1,08 \text{ g}$, $0,036 \text{ mola}$), następnie wkrapla się 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie ($3,43 \text{ cm}^3$, $0,033 \text{ mola}$) 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 ($0,10 \text{ cm}^3$), do których dodaje się wodę ($0,50 \text{ cm}^3$), a następnie mierzy się widmo ^{31}P NMR. Z widma ^{31}P NMR wynika, że wprawdzie stopień przereagowania wynosi około $0,9$ już po dwóch godzinach ogrzewania, jednak powstaje dużo produktów ubocznych, które zawierają fragmenty strukturalne $>\text{NCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}<$. Otrzymuje koncentrat żywicy LSt113 o wzorze 1, w którym $m = 1$.

Przykład 6

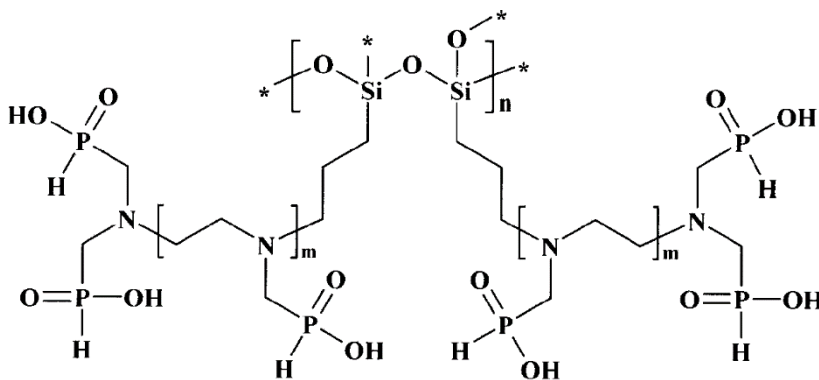
Do mieszaniny N-[3-(trimetoksylilo)propylo]dietylenotriaminy ($2,65 \text{ g}$, $0,010 \text{ mola}$) i wody ($4,0 \text{ cm}^3$) dodaje się porcjami przy energicznym mieszaniu paraform ($1,44 \text{ g}$, $0,048 \text{ mola}$), następnie wkrapla się 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie ($4,57 \text{ cm}^3$, $0,044 \text{ mola}$) 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 ($0,10 \text{ cm}^3$), do których dodaje się wodę ($0,50 \text{ cm}^3$), a następnie mierzy się widmo ^{31}P NMR. Z widma ^{31}P NMR wynika, że wprawdzie stopień przereagowania wynosi około $0,9$ już po dwóch godzinach ogrzewania, jednak powstaje dużo produktów ubocznych, które zawierają fragmenty strukturalne $>\text{NCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}<$. Otrzymuje koncentrat żywicy LSt114 o wzorze 1, w którym $m = 2$.

Przykład 7

Do mieszaniny N-[3-(trimetoksylilo)propylo]etylenodiaminy (2,22 g, 0,010 mola) i wody (3,1 cm³) wkrapla się podczas mieszania i chłodzenia w łaźni lodowo-wodnej 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie z 50% nadmiarem (4,68 cm³, 0,045 mol). Następnie dodaje się paraform z 20% nadmiarem (1,08 g, 0,036 mola) i kontynuuje się reakcję w temperaturze 323 K. Po dwóch godzinach powstaje klarowna bezbarwna ciecz. Pobiera się próbkę (0,050 cm³), dodaje się wodę (0,550 cm³) i mierzy widma ¹H oraz ³¹P NMR. Z widma ³¹P NMR wynika, że wprawdzie stopień przereagowania wynosi około 0,9, jednak powstaje dużo produktów ubocznych, które zawierają fragmenty strukturalne >NCH₂P(O)(OH)CH₂N<. Otrzymuje koncentrat żywicy TWi114 o wzorze 1, w którym m = 1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Żywice 3-[[[2-[bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)]amino]propylosiloksanowe o wzorze 1, w którym **n** oznacza liczbę merów disiloksanowych, a **m** oznacza liczbę fragmentów 2-aminoetylowych.
2. Sposób wytwarzania żywic 3-[[[2-[bis(fosfinometylo)amino]etylo]-(fosfinometylo)]amino]propylosiloksanowych o wzorze 1, w którym **n** oznacza liczbę merów disiloksanowych, a **m** oznacza liczbę fragmentów 2-aminoetylowych, **znamienny tym**, że jedną część molową N-[3-(trialkoksylilo)propylo]polietylenopoliaininy poddaje się reakcji z co najmniej jedną częścią molową 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]polietylenopoliaininie, a reakcję prowadzi się w temperaturze 273–330 K, w wodzie, aż do przereagowania N-[3-(trialkoksylilo)propylo]polietylenopoliaininy, i otrzymuje się koncentrat żywicy 3-[[[2-[bis(fosfinometylo)amino]etylo](fosfinometylo)]amino]propylosiloksanowej.

Rysunek**WZÓR 1**