



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

87788

C (40) Patentti myönnetty
Patent meldat 25 02 1983
(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 07F 7/18

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	881013
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	04.03.88
(24) Alkupäivä - Löpdag	04.03.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	07.09.88
(44) Nähtävöksiänon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	13.11.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
06.03.87 IT 41003/87 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Istituto Guido Donegani S.p.A., Via Caduti del Lavoro, 28100 Novara, Italia, (IT)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Gementi, Francesco, 9, via Pergolesi, 20052 Monza, Milano, Italia, (IT)
2. Sogli, Loris, 2, Via Ragazzi del 99, 28100 Novara, Italia, (IT)
3. Ungarelli, Raffaele, 1, Via Tanaro, 28069 Trecate, Novara, Italia, (IT)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä vähintään yhden sykloalkyyli- tai siloksaaniyhdisteen valmistamiseksi
Förfarande för framställning av minst en cykloalkylring innehållande silan- eller siloxanförörening

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

Journal of Organic Chemistry, vol. 47 (1982) nro 26, Kitching, W., et al.,
Conformational preference of the trimethylsilyl group, p. 5153-5156

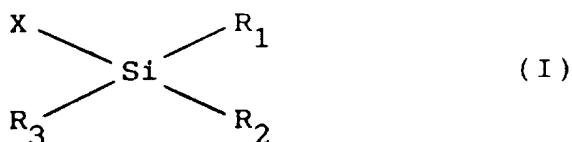
(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on menetelmä vähintään yhden sykloalkyyli- tai siloksaaniyhdisteen valmistamiseksi hydramalla kromilla modifioitua Raney-nikkeli-katalysaattorin läsnä ollessa vastaava johdannainen, joka sisältää vähintään yhden aromaattisen renkaan.

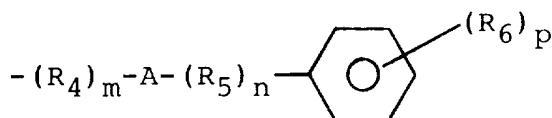
Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av en silan- eller siloxanförörening med åtminstone en cykloalkylring genom hydrering av ett motsvarande derivat, vilket innehåller åtminstone en aromatisk ring, i närvaro av en Raneynickelkatalysator, vilken modifierats med krom.

Menetelmä vähintään yhden sykloalkyyliarenkaan sisältävän silaani- tai siloksaaniyhdisteen valmistamiseksi

Keksinnön kohteena on menetelmä vähintään yhden sykloalkyyliarenkaan sisältävän silaani- tai siloksaaniyhdisteen valmistamiseksi katalyyttisesti hydraamalla, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että hydrataan kromilla modifioituneen Raney-nikkeli-katalysaattorin läsnäollessa vastaava, vähintään yhden aromaattisen renkaan sisältävä silaani- tai siloksaaniyhdiste, jolla on kaava (I)



jossa X on aryyli-, alkyliaryyli- tai aryylialkyyliaryyli-, jossa on 6 - 20 hiiliatomia, joka mahdollisesti sisältää ketjussa tai renkaassa vähintään yhden heteroatomia, joka on happi, rikki tai typpi, ja mahdollisesti vähintään yhden halogeeniatomina vetyatomin tilalla; tai radikaali

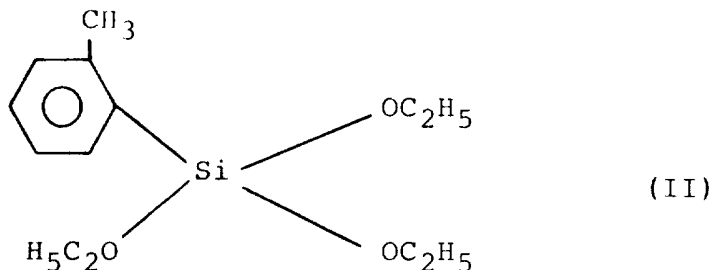


jossa R_4 ja R_5 , jotka voivat olla samat tai erilaiset, ovat 1 - 20 hiiliatomia sisältäviä alkyleeniradikaaleja, R_6 on alkyli-, alkoksyli-, alkoholi-, happo- tai esteriradikaali, joka sisältää 1 - 20 hiiliatomia, A on edellä esitetyn kaltainen heteroatomi ja m , n ja p ovat nollia tai kokonaislukuja alueella 1 - 10;

R_1 , R_2 ja R_3 , jotka voivat olla samat tai erilaiset, voivat merkitä samaa kuin X edellä tai ne voivat olla vetyatomeita, 1 - 20 hiiliatomia sisältäviä alkyli- tai alkyleeni-

radikaaleja, 1 - 20 hiiliatomia sisältäviä lineaarisia tai haarautuneita alkyyli-*radikaaleja*, jotka sisältävät yhden tai useampia alkoksyyli-, karbonyyli- tai karboksyyli-ryhmiä tai $N(R')_2$ -ryhmän, jossa R' on vetyatomi tai 1 - 20 hiiliatomia sisältävä alkyyli-*radikaali*.

Kaavan II mukaisen tolyyli-trietoksi-silaanin



katalyyttinen hydraus on tunnettu julkaisusta the Journal of the American Chemical Society vol. 84. 20. toukokuuta, 1962, sivut 1856 - 1868. Tällainen hydraus suoritetaan Raney-nikkeli-katalysaattorin läsnäollessa lämpötilassa 95 - 105 °C 16 tunnin aikana paineessa, joka on 6,895 kPa (1000 psi), jolloin saadaan 54 % saanto.

Tätä prosessia ei voida hyväksyä teollisesti mitä saantoon ja tuotantokykyyn tulee ja johtuen hydraukseen tarvittavasta suuresta paineesta. Edelleen huomattiin, että saantotaso aleni vielä alempiin arvoihin joidenkin teolliselta kannalta katsoen erittäin käyttökelpoisten aryylialkoksisilaanien hydrauksen tapauksessa käytettäessä samoja työskentelyolosuhteita, jotka kuvattiin yllä mainitussa julkaisussa. Edelleen oli käytännöllisesti katsoen mahdotonta tähän mennessä välttää hiili-pii-sidosten laajaa hydrautumista.

Hakija on nyt keksinyt, että on olemassa tietyn tyyppinen katalysaattori, joka johtaa erinomaisiin, aivan odottamattomiin saantoihin, ei vain kaavan II mukaisen tolyyli-trietoksi-silaanin tapauksessa, vaan myös kaavan I mukaisten silaani- tai siloksaaniyhdisteiden tapauksessa, joita ei tähän mennessä ole voitu hydrata, tai ne hydrattiin vain mitättömien saannon hydrautumisesta johtuvien

huomattavien häviöitten kustannuksella ja vaivalloisissa toimintaolosuhteissa.

5 Sen vuoksi keksinnön kohteena, sen laajimmassa näkökulmassa, on menetelmä vähintään yhden sykloalkyyli-
renkaan sisältävän silaani- tai siloksaaniyhdisteen valmistamiseksi hydraamalla katalyyttisesti vastaava kaavan I mukainen aryylijohtannainen, jolloin katalysaattori on tietyn tyyppinen kromilla modifioitu Raney-nikkelikatalysaattori.

10 Kromipitoisuus Raney-nikkelikatalysaattorissa on yhtä suuri tai suurempi kuin 0,1 paino-%, edullisesti 1 - 10 % ja mieluummin 2 - 5 % nikkelistä laskettuna.

15 Tämän tyyppinen nikkeli-kromikatalysaattori kuvataan esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 3 821 305 ja 2 502 348 ja se tunnetaan ja voidaan löytää markkinoilta esimerkiksi nimellä "Raney 2400 Chromium promoted nickel", jota tuottaa the Grace Company - USA.

20 Esillä olevan keksinnön menetelmän mukaan hydraus suoritetaan orgaanisen liuottimen läsnäollessa, edullisesti ei-polaarisen liuottimen, kuten tyydytetyn hiilivedyn, kuten n-heksaanin tai sykloheksaanin läsnäollessa, liuotinmäärän ollessa yleensä 0,1 - 10 kg:aa kohti hydratavaa alustaa.

25 Esillä olevan keksinnön menetelmässä käytettävän katalysaattorin määrä ei ole kriittinen ja se voi vaihdella alueella 5 - 500 mg kg:aa kohti alustaa.

30 Edullisen suoritustavan mukaan hydraus suoritetaan lämpötilassa 50 - 150 °C, paineessa 5 - 100 baria, edullisesti 10 - 20 baria ja reaktioajan ollessa 0,5 - 50 tuntia, edullisesti 1 - 20 tuntia.

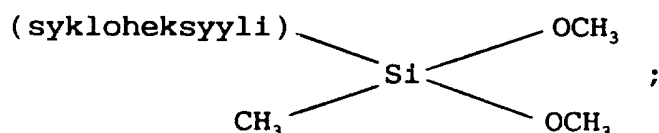
35 Keksinnön tärkeys on vielä huomattavampi, kun otetaan huomioon, että silaanien ja siloksaanien sykloalkyylijohtannaiset saatiin tähän mennessä teollisesti vain monimutkaisella menetelmällä, jossa käytettiin syklohekseniä lähtöraaka-aineena: katso tästä aineesta artikkelia

julkaisussa Journal of Organometallic Chemistry, 121
(1976) 40.

Rajoja asettamaton lista silaaneista ja siloksaa-
neista, jotka voidaan saada esillä olevan keksinnön mene-
telmällä, on seuraava:

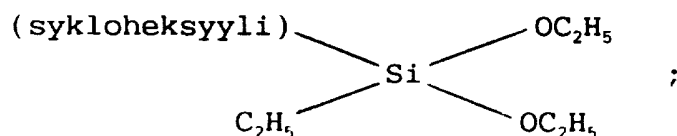
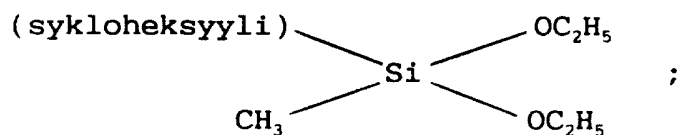
(sykloheksyyli)-Si-(OCH₃)₃;

(sykloheksyyli)₂-Si-(OCH₃)₂;



(sykloheksyyli)-Si-(OC₂H₅)₃;

(sykloheksyyli)₂-Si-(OC₂H₅)₂;



1,3-disykloheksyyli-tetrametyyli-disiloksaani;

tetrasykloheksyyli-oksisilaani;

tetrasykloheksyyli-silaani.

Menetelmän mukaan saatuja silaaneja ja siloksaaneja
voidaan käyttää edullisesti olefiinipolymeroinnin kataly-
saattoreitten valmistamiseen.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä rajoittamat-
ta missään tapauksessa sen piiriä.

Esimerkit 1 - 4

Taulukossa 1 esitetty määrä Raney-nikkeli-kromi-
katalysaattoria, jota Grace Company markkinoi nimellä

"Raney 2400 chromium promoted nickel", joka sisältää 2 - 3
paino-% kromia, panostettiin 30 paino-%:isena suspensiona
autoklaaviin, jonka tilavuus oli 500 cm³. Sitten lisättiin
metyylifenyylidimetoksisilaania taulukossa esitetty määrä
ja liuotinta, kunnes sen tilavuus oli 200 cm³. Seosta kuu-
mennettiin sitten asteittain tunnin ajan voimakkaasti se-

koittaen taulukossa 1 esitetyissä lämpötiloissa ja vety-
paineessa. Edellä esitettyjen reaktioaikojen kuluttua hyd-
raus oli käytännössä päättynyt. Lopullinen massa jäähdy-
tettiin, katalysaattori erotettiin dekantoimalla ja suo-
dattamalla ja sitten liuotin haihdutettiin. Saatiin me-
tyyli-sykloheksyyli-dimetoksi-silaania puhtausasteeltaan
99,6 % ja määrien ja saantojen ollessa taulukossa 1 esi-
tetyt.

Taulukko 1

Esimerkki	1	2	3	4
Katalysaattori (g)	34	23	23	48
Metyyli-fenyyli-dimetoksi- silaani (MPDS); (g)	150	133	130	200
Liuotin	n-hek- saani	n-hek- saani	n-hek- saani	meta- noli
T (°C)	90-95	90	90-95	94-107
Paine H ₂ (baria)	12-16	16	50	16-60
Suhde katalysaattori/MPDS (g/kg)	227	174	173	240
Suhde liuotin/MPDS (kg/kg)	0,9	0,9	0,9	1,2
Aika (tunteja)	4	6	3	19
Metyyli-sykloheksyyli- dimetoksi-silaani (g)	132,3	131	107	154,3
Saanto	85 %	95 %	80 %	75 %

Esimerkit 5 - 6

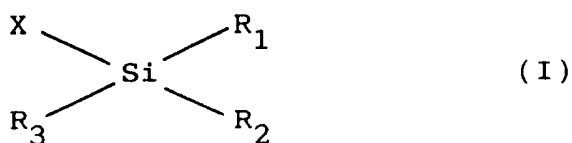
Esimerkki 1 toistettiin korvaamalla metyyli-fenyy-
li-dimetoksi-silaani difenyyli-dimetoksi-silaanilla. Toi-
minta-olosuhteet ja saadut tulokset esitetään taulukossa
2.

Taulukko 2

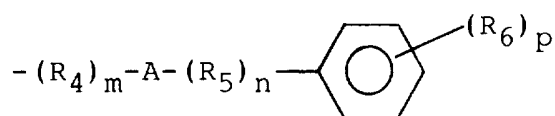
<u>Esimerkki</u>		5	6
Katalysaattori (g)		22	12
Difenyyli-dimetoksi-silaani			
5	(DMPS) (g)	163	170
Liuotin		n-hek-	n-hek-
		saani	saani
T (°C)		84-94	92-94
Paine H ₂ (baria)		10-20	16-20
10	Suhde katalysaattori/DMPS (g/kg)	137	68
Suhde liuotin/DMPS (kg/kg)		0,8	0,8
<u>Aika (tunteja)</u>		3	7
Disykloheksyylidimetoksi-silaani (g)		166,6	171,2
Saanto		95 %	93 %

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vähintään yhden sykloalkyylirenkaan sisältävän silaani- tai siloksaaniyhdisteen valmistamiseksi katalyyttisesti hydraamalla, t u n n e t t u siitä, että hydrataan kromilla modifioidun Raney-nikkeli-katalyysaattorin läsnäollessa vastaava, vähintään yhden aromaattisen renkaan sisältävä silaani- tai siloksaaniyhdiste, jolla on kaava (I)



jossa X on aryyli-, alkyyliaryyli- tai aryylialkyyli-ryhmä, jossa on 6 - 20 hiiliatomia, joka mahdollisesti sisältää ketjussa tai renkaassa vähintään yhden heteroatomin, joka on happi, rikki tai typpi, ja mahdollisesti vähintään yhden halogeeniatomin vetyatomin tilalla; tai radikaali



jossa R_4 ja R_5 , jotka voivat olla samat tai erilaiset, ovat 1 - 20 hiiliatomia sisältäviä alkyleeniradikaaleja, R_6 on alkyyli-, alkoksyyli-, alkoholi-, happo- tai esteriradikaali, joka sisältää 1 - 20 hiiliatomia, A on edellä esitetyn kaltainen heteroatomi ja m , n ja p ovat nollia tai kokonaislukuja alueella 1 - 10;

R_1 , R_2 ja R_3 , jotka voivat olla samat tai erilaiset, voivat merkitä samaa kuin X edellä tai ne voivat olla vetyatomeita, 1 - 20 hiiliatomia sisältäviä alkyyli- tai alkyleeni-

radikaaleja, 1 - 20 hiiliatomia sisältäviä lineaarisia tai haarautuneita alkyyli-
radikaaleja, jotka sisältävät yhden tai useampia alkoksyyli-, karbonyyli- tai karboksyyli-ryhmiä tai $N(R')_2$ -ryhmän, jossa R' on vetyatomi tai 1 - 20 hiiliatomia sisältävä alkyyli-
radikaali.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kromipitoisuus Raney-nikkeli-katalysaattorissa on yhtä suuri tai suurempi kuin 0,1 % nikkelistä laskettuna.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kromipitoisuus on alueella 1 - 10 paino-% ja edullisesti 2 - 5 paino-% nikkelistä laskettuna.

4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että katalysaattoria käytetään 5 - 500 mg/kg:aa kohti alustaa.

5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hydraus suoritetaan orgaanisen, edullisesti ei-polaarisen liuottimen läsnäollessa ja liuottimen määrä on 0,1 - 10 kg:aa kohti hydrattavaa alustaa.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että liuotin on n-heksaani tai sykloheksaani.

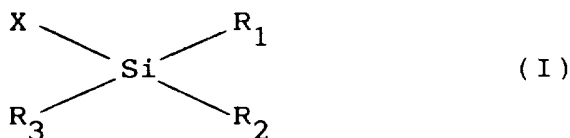
7. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hydraus suoritetaan lämpötilassa 50 - 150 °C.

8. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hydraus suoritetaan vetypaineessa 5 - 100 baria, edullisesti 10 - 20 baria.

9. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että reaktioaika on 0,5 - 50 tuntia, edullisesti 1 - 20 tuntia.

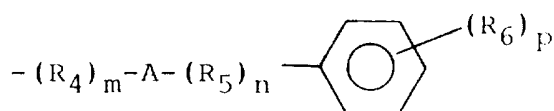
Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en silan- eller siloxanförening, vilken innehåller åtminstone en cykloalkylring, genom att hydrera katalytiskt, k ä n n e t e c k n a t därav, att man hydrerar i närvaro av en med krom modifierad Raney-nickelkatalysator en motsvarande silan- eller siloxanförening, vilken innehåller åtminstone en aromatisk ring och har formeln (I)



vari

X är en aryl-, alkylaryl- eller arylalkylgrupp, vilken innehåller 6 - 20 kolatomer, vilken eventuellt innehåller i kedjan eller i ringen åtminstone en heteroatom som är syre, svavel eller kväve och i vilken eventuellt finns åtminstone en halogenatom i stället för en väteatom; eller en radikal



vari R_4 och R_5 , vilka kan vara lika eller olika, är alkylenradikaler med 1 - 20 kolatomer, R_6 är en alkyl-, alkoxyl-, alkohol-, syra- eller esterradikal med 1 - 20 kolatomer, A är en heteroatom av ovan definierad typ och m , n och p är noll eller heltal 1 - 10;

R_1 , R_2 och R_3 , vilka kan vara lika eller olika, kan beteckna samma som X ovan eller de kan vara väteatomer, alkyl- el-

ler alkylradikaler med 1 - 20 kolatomer, lineära eller förgrenade alkylradikaler, vilka innehåller 1 - 20 kolatomer och en eller flera alkoxy-, karbonyl- eller karboxylgrupper eller en $N(R')$ -grupp, vari R' är en väteatom eller alkylradikal med 1 - 20 kolatomer.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att kromhalten i Raney-nickelkatalysatorn är lika stor eller större än 0,1 %, beräknat på nickeln.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att kromhalten är 1 - 10 vikt-% och företrädesvis 2 - 5 vikt-%, beräknat på nickeln.

4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder 5 - 500 mg katalysator per kg substrat.

5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att man utför hydreringen i närvaro av organiska, företrädesvis opolära lösningsmedel och mängden av lösningsmedlet är 0,1 - 10 kg per kg substrat som skall hydreras.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösningsmedlet är n-hexan eller cyklohexan.

7. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att man utför hydreringen vid en temperatur av 50 - 150 °C.

8. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att man utför hydreringen vid ett vätetryck av 5 - 100 bar, företrädesvis 10 - 20 bar.

9. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionstiden är 0,5 - 50 timmar, företrädesvis 1 - 20 timmar.