



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 10 07 84
(21) (PV 5329-84)

(40) Zveřejněno 10 07 85

(45) Vydáno 15 08 87

240704
(11) (81)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 F 7/12
C 07 F 7/08

[75]

Autor vynálezu

ŠABATA STANISLAV ing.; SVOBODA PETR RNDr. CSc.;
HETFLÉJŠ JIŘÍ ing. DrSc., PRAHA; BOROVEC IVO;
ZELENKA PAVEL ing.; ŠÍP MARTIN ing.; VOLŠÍK PAVEL, LIBEREC

(54) Způsob výroby (cyklohexenylethyl)chlor- a -alkoxysilanů

1

Vynález se týká způsobu výroby (cyklohexenylethyl)chlor- a -alkoxysilanů hydrosilylací vinylcyklohexenu chlor- a alkoxy-substituovanými křemičitými hydridy katalyzovanou katalytickým systémem obsahujícím kyselinu chloroplatičitou a terc.fosfiny, fosfity nebo fosfinoxidy.

Je známo, že výše uvedené látky vznikají reakcí vinylcyklohexenu s trichlorsilanem, methyldichlorsilanem nebo triethoxysilanem za přítomnosti tříložkového katalyzátoru složeného z chelátu niklu, molybdenu nebo vanadu, trifenyfosfinu a triethylalanu (Ž. obšč. Chím. 47, 355 /1977/).

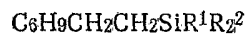
Výhodněji lze použít jako katalyzátorů kyseliny chloroplatičité (NSR DOS č. 2 601 913) nebo kyseliny chloroplatičité a C₁ až C₂₀ karboxylových kyselin (čs. autorské osvědčení č. 195 549).

Uvedené katalytické systémy nejsou však bez nevýhod. Ty spočívají v případě katalyzátorů na bázi kovů v nutnosti provádět reakci za tlaku s použitím samozápalného triethylalanu a v případě systémů založených na kyselině chloroplatičité přes jejich vysokou účinnost, zejména v jejich malé odolnosti vůči otravě katalytickými jedy.

Tyto nedostatky lze odstranit postupem podle vynálezu, při němž způsob výroby

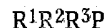
2

(cyklohexenylethyl)chlor- a -alkoxysilanů obecného vzorce



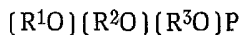
kde R¹ značí chlorový atom, methyl nebo ethoxyskupinu a R² značí chlorový atom nebo ethoxyskupinu adicí chlor- a alkoxy-substituovaných křemičitých hydridů k vinylcyklohexenu katalyzovanou sloučeninami platiny, spočívá v tom, že se reakce provádí v přítomnosti katalytického systému obsahujícího kyselinu chloroplatičitou a terc.fosfiny, fosfity nebo fosfinoxidy.

Terc.fosfiny ve smyslu vynálezu jsou organické sloučeniny trivalentního fosforu obecného vzorce

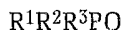


kde substituenty R¹, R², R³ jsou alkylskupiny C₁ až C₈, cykloalkylskupiny C₆ až C₈ a arylskupiny, přednostně fenyl.

Příkladem těchto látek je triethylfosfin, tripropylfosfin, triisopropylfosfin, tricyklohexylfosfin, fenyldimethylfosfin, difenylmethylfosfin a trifenyfosfin. Jako fosfity lze ve smyslu vynálezu využít látek obecného vzorce



kde substituenty R^1 , R^2 a R^3 mají výše naznačený význam, s výhodou trimethylfosfitu, tributylfosfitu a trifenyfosfitu. Fosfinoxidy ve smyslu vynálezu jsou látky obecného vzorce



vznikající oxidací výše uvedených terc.fosfinů.

S výhodou lze v postupu podle vynálezu použít zejména trifenyfosfinoxid a tributylfosfinoxid. Dále bylo nalezeno, že účinné katalytické systémy vznikající i za použití alkylendifosfinů obecného vzorce



kde n se rovná 1 až 8, přednostně 1 až 4 a substituenty R^1 a R^2 jsou alkylskupiny C_2 až C_4 , cyklohexylskupina a fenylskupina. Příkladem látek tohoto typu je 1,2-bis(difeny)fosfinoethan, 1,4-difenyfosfinobutan a 1,2-bis(cyklohexylfenyl)fosfinoethan.

Účinné katalyzátory se získají, jsou-li kyselina chloroplaticitá a organická sloučenina fosforu (vyznačená výše) použity v molárním poměru 1:0,1 až 1:10, přednostně v poměru 1:0,5 až 1:2. Použití obou složek ve vyšších poměrech vzhledem ke sloučenině fosforu je možné, nevede však ke zlepšení katalytických vlastností daných systémů.

Vedle dvousložkového katalyzátoru obsahujícího kyselinu chloroplaticitou a jednu z výše uvedených sloučenin fosforu lze použít i vícesložkových systémů, obsahujících kyselinu chloroplaticitou a kombinaci kterýchkoliv z výše definovaných sloučenin fosforu. Příkladem tohoto typu katalyzátoru je systém tvořený kyselinou chloroplaticitou, trifenyfosfinem a trifenyfosfinoxidem v molárních poměrech 1:0,5:0,5.

Hydrosilylace vinylcyklohexenu organokřemičitými hydridy obsahujícími chlor- nebo -alkoxyskupiny, například trichlorsilanem, methyldichlorsilanem, dimethylchlorsilanem a triethoxysilanem, se s výhodou provádí bez rozpouštědla a v přítomnosti vzdušného kyslíku tak, že se reakční směs obsahující vinylcyklohexen a katalyzátor zahřívá za současného přidávání organokřemičitého hydridu.

Reakci lze při dosažení vysokých výtěžků produktu uskutečnit s reaktanty v celkovém molárním poměru 1:1 odpovídajícím stechiometrii reakce. Lze však použít i nadbytku jedné z reakčních komponent, jehož hodnota je dána ekonomii procesu.

Jako výchozí suroviny lze použít jak chemicky čistý 4-vinylcyklohexen, tak i tech-

nický 4-vinylcyklohexen, např. ve směsi s jeho isomery.

Bylo nalezeno, že katalytické systémy popsané v tomto vynálezu katalyzují adici chlor- a -alkoxysubstituovaných křemičitých hydridů k vinylcyklohexenu již v množstvích 1 mol kyseliny chloroplaticité na 10^5 molů vinylcyklohexenu. Optimální poměr je dán stupněm čistoty vinylcyklohexenu a především ekonomii procesu.

Zřejmými výhodami postupu podle vynálezu je použití snadno dostupného a vysoce účinného katalytického systému, jenž vykazuje oproti dosud známým katalyzátorům zvýšenou odolnost vůči otravě katalytickými jedy.

Produkty reakce vinylcyklohexenu s chlor-substituovanými křemičitými hydridy lze snadno a s vysokým výtěžkem převést na příslušné alkoxysilany jejich esterifikací odpovídajícím alkoholem známým postupem. Tyto látky lze získat podle vynálezu i přímo hydrosilylací vinylcyklohexenu alkoxy-silany, přednostně triethoxysilanem.

Takto připravené látky slouží jako spojovací prostředky mezi anorganickými materiály a organickými polymery. Zlepšují např. mechanické vlastnosti pryží plněných světlymi plnivy, jak je známo z čs. autorského osvědčení č. 191 093.

Dále uvedené příklady dokreslují způsob provádění podle vynálezu, aniž by jej vymezovaly nebo omezovaly. Pokud není uvedeno jinak, díly jsou míněny objemově.

Příklad 1

Do reakční nádoby opatřené zpětným chladičem, míchadlem, teploměrem a dělicí nálevkou bylo vneseno 32,5 dílů vinylcyklohexenu, 0,03 dílů 0,1 M roztoku kyseliny chloroplaticité v isopropanolu a 0,03 dílů 0,1 M roztoku trifenyfosfinu v benzenu.

Reakční směs byla za míchání zahřívána a po dosažení teploty 100 °C bylo započato s postupným přidáváním trichlorsilanu tak, aby se teplota reakční směsi udržovala za současného refluxu trichlorsilanu v rozmezí 105 až 115 °C.

Po celkovém přidání 25 dílů trichlorsilanu byla reakční směs zahřívána tak dlouho, až teplota dostoupila teploty varu vinylcyklohexenu, tj. 128 °C. Uvedeným postupem byl při reakční době 15 minut získán cyklohexenylethyltrichlorsilan v 97 % výtěžku.

Příklad 2

Postupem popsaným v příkladu 1 byla provedena hydrosilylace 4-vinylcyklohexenu o čistotě 98 % trichlorsilanem v přítomnosti organických sloučenin fosforu uvedených v tabulce.

Sloučenina fosforu	Reakční doba (min)	Výtěžek produktu (%)
(n-C ₄ H ₉) ₃ P	50	96
(i-C ₃ H ₇) ₃ P	62	92
(C ₆ H ₅)(CH ₃) ₂ P	47	96
(C ₆ H ₅) ₃ PO	12	97
(n-C ₄ H ₉) ₃ PO	120	96
(n-C ₄ H ₉ O) ₃ P	65	92
(C ₆ H ₅ O) ₃ P ^a	60	97

^a mol. poměr H₂PtCl₆ : (C₆H₅O)₃P byl roven 1 : 3.

Příklad 3

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo trichlorsilanu byl použit methyldichlorsilan. Reakce byla skončena za 40 minut a destilací za sníženého tlaku byl získán 3-cyklohexenylethylmethyldichlorsilan v 87 % výtěžku.

Příklad 4

Do reakční nádoby opatřené zpětným chladičem, míchadlem, teploměrem a dělicí nálevkou bylo vneseno 65 dílů vinylcyklohe-

xenu, 7 dílů triethoxysilanu, 0,03 dílů 0,1 M roztoku kyseliny chloroplaticité v tetrahydrofuranu a 0,05 dílů 0,1 M roztoku trifenylofosfinoxidu v benzenu.

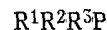
Reakční směs byla zahřáta na teplotu 80 stupňů C, potom bylo započato s přidáváním dalšího množství triethoxysilanu tak, aby teplota reakční směsi se postupně zvyšovala. Po přidání 50 dílů triethoxysilanu byla reakční směs dále zahřívána a reakce skončena při dosažení 150 °C. Destilací za sníženého tlaku byl získán 98% 3-cyklohexenyltriethoxysilan ve výtěžku 92 %.

PŘEDMET VYNÁLEZU

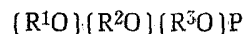
Způsob výroby (cyklohexenylethyl)chlor-
a -alkoxysilanů obecného vzorce



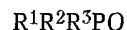
kde R¹ značí chlorový atom, methyl nebo ethoxyskupinu a R² značí chlorový atom nebo ethoxyskupinu, adicí chlor- a alkoxysubstituovaných křemičitých hydridů k vinylcyklohexenu katalyzovanou sloučeninami platiny, vyznačený tím, že se reakce provádí v přítomnosti katalytického systému obsahujícího kyselinu chloroplaticitou a terc.fosfiny obecného vzorce



kde R¹, R², R³ značí alkylskupiny C₁ až C₈, cykloalkylskupiny C₆ až C₈ a fenylskupinu, fosfity obecného vzorce



kde substituenty R¹, R² a R³ mají výše vyznačený význam a fosfinoxidy obecného vzorce



odvozené od výše vymezených terc.fosfinů.