



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr ———

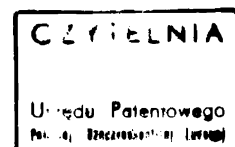
Zgłoszono: 85 05 15 (P. 253417)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 86 11 18

Opis patentowy opublikowano: 89 09 30

Int. Cl.⁴ C07F 7/18



Twórcy wynalazku: Bogdan Marciniak, Jacek Guliński, Janusz Mirecki

Uprawniony z patentu: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
Poznań (Polska)

Sposób otrzymywania N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylanu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylanu na drodze trójetapowego procesu, a mianowicie addycji trichlorosilanu do chlorku allilu, alkoholizy powstałego 3-chloropropylotrichlorosilanu do 3-chloropropylotrimetoksylanu oraz następnie jego kondensacji z etylodiaminą. Otrzymany produkt znajduje się szerokie zastosowanie jako promotor adhezji powszechnie używany między innymi do preparacji włókien szklanych i modyfikacji mas formierskich.

3-chloropropylotrichlorosilan, wyjściowy substrat do otrzymania N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylanu otrzymuje się najczęściej na drodze katalitycznej addycji trichlorosilanu do chlorku allilu („Hydrosililowanie“, red. B. Marciniak, PWN, Warszawa, Poznań, 1981). Znanych jest szereg sposobów jego otrzymywania, opartych głównie na zastosowaniu w układzie katalizatora platynowego, najczęściej powstałego w wyniku obróbki kwasu heksachloroplatynowego. Reakcje prowadzi się w temperaturze wrzenia substratów, od 1 do 24 godzin, uzyskując maksymalnie 70-80% produktu przy jednoczesnym występowaniu około 10% produktów ubocznych, takich jak propen, propan, propylotrichlorosilan i bis-1,3-/trichlorosililo/propan. W celu ich wyeliminowania poszukuje się nowych rozpuszczalników kwasu heksachloroplatynowego.

Obecnie znana jest addycja trichlorosilanu do chlorku allilu prowadzona w obecności kwasu heksachloroplatynowego roztworzonego w cykloheksanonie, w której otrzymuje się 3-chloropropylotrichlorosilan z wydajnością 78%, przy zawartości 6% produktów ubocznych (opis patentowy francuski nr 1 385 096, opis patentowy RFN nr 2 131 741). Reakcję addycji w tym rozwiązaniu prowadzi się także w temperaturze wrzenia substratów, co jest jedną z głównych przyczyn powstawania dużej ilości produktów ubocznych. Z kolei obniżenie temperatury procesu prowadzi do znacznego zmniejszenia jego wydajności.

3-chloropropylotrimetoksylan otrzymuje się na drodze rutynowej alkoholizy 3-chloropropylotrichlorosilanu bezwodnym metanolem (W. Noll „Chemie und Technologie der Siliconen“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1968). Kondensacja 3-chloropropylotrimetoksylanu z etylenodiaminą prowadzi do otrzymania N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylanu z wydajnością do 87% /J. L. Speier, C. A. Rayan, J. W. Rayan, J. Org. Chem., **36**, 3120 (1971)/.

Obecnie okazało się, że w pierwszym etapie otrzymywania N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylanu, czyli addycji trichlorosilanu do chlorku allilu można według wynalazku zastosować układ katalityczny o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę metylową, etylową lub propylową. Układ katalityczny zastosowany w wynalazku stanowi kompleks platyny uzyskany w wyniku roztworzenia kwasu heksachloroplatynowego w cykloheksanone i następnie zmodyfikowany winylotrialkoksylanem o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie. Reakcję prowadzi się w środowisku samych reagentów oraz w temperaturze pokojowej.

Tak otrzymany 3-chloropropylotrichlorosilan poddaje się następnie w znany sposób alkoholizacji metanolem, uzyskując 3-chloropropylotrimetoksylan z wydajnością do 95%. Następna kondensacja tego związku z etylenodiaminową prowadzi do otrzymania N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylanu z wydajnością około 85%. Każdy z tych procesów prowadzi się w temperaturze wrzenia, w atmosferze powietrza, pod normalnym ciśnieniem.

W wynalazku zastosowano nowy typ układu katalitycznego, w którym otoczenie sfery koordynacyjnej kompleksu platyny uzyskanego w wyniku roztworzenia kwasu heksachloroplatynowego w cykloheksanone jest zmodyfikowane winylotrialkoksylanem o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie. Pozwala to na otrzymanie 3-chloropropylotrimetoksylanu z bardzo małą ilością domieszek rzędu 2-3%, przy zachowaniu wysokiej wydajności tej reakcji do 80%. Mała ilość domieszek w 3-chloropropylotrimetoksylanie jako substracie, pozwala w efekcie zwiększyć wydajność drugiego etapu otrzymywania N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylanu. Ponadto, w wyniku prowadzenia reakcji addycji w temperaturze pokojowej oraz jej egzotermicznemu charakterowi, energochłonność całego procesu otrzymywania N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylanu sposobem według wynalazku jest znacznie niższa niż w dotychczas znanych sposobach. Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. 1,167 cm³ uwodnionego kwasu heksachloroplatynowego (o zawartości 0,1 g Pt) i 10 ml cykloheksanonu ogrzewano w temperaturze 373 K na łaźni olejowej przez 15, godzin, pod ciśnieniem atmosferycznym. Po ochłodzeniu mieszaninę suszono 24 godziny nad bezwodnym siarczanem sodu. Ciecz zdekantowano, osad przemyto cykloheksanolem, połączono razem i uzupełniono cykloheksanolem do objętości 10 cm³.

Otrzymany kwas heksachloroplatynowy roztworzony w cykloheksanone o stężeniu 10 mg Pt ($5 \cdot 10^{-5}$ mola) w 1 cm³ cykloheksanonu umieszczono w ilości 100 cm³ wraz z 30 cm³ winylotrietoksylanu w kolbie o pojemności 100 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną. Mieszaninę otrzymywano w temperaturze wrzenia przez okres 6 godzin. Ciecz uzupełniono winylotrietoksylanem do objętości 40 cm³. Otrzymano katalizator platynowy o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę etylową o stężeniu 10 mg Pt ($5 \cdot 10^{-5}$ mola) 4 cm³ mieszaniny cykloheksanonu i winylotrietoksylanu.

Następnie w kolbie trójszyjnej o pojemności 250 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz, umieszczono 1,2 cm³ otrzymanego katalizatora oraz wkroplono ekwimolarną mieszaninę trichlorosilanu (135,5 g/1 mol) i chlorku allilu (76,4 g/1 mol). Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze pokojowej (reakcja ma charakter egzotermiczny) przez okres 5 godzin. Otrzymano 3-chloropropylotrichlorosilan z wydajnością 71% oznaczoną chromatograficznie.

Z kolei do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną termometr i kapilarę wiano 212 g (1 mol) otrzymanego 3-chloropropylotrichlorosilanu, podgrzano go do temperatury 455 K i do wrzącego silanu wkraplano 96,1 g (3 mole) bezwodnego metanolu. Po wkropleniu stechiometrycznej ilości metanolu, wrzący roztwór przedmuchiwano silnym strumieniem azotu w celu odpędzenia chlorowodoru i nadmiaru metanolu. Otrzymano 171 cm³ 3-chloropropylotrimetoksylanu o czystości 98%. Wydajność produktu reakcji oznaczona chromatograficznie wyniosła 94%.

W ostatnim etapie do dwuszyjnej kolby o pojemności 500 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i wkraplacz, wiano 150 g (2,5 mola) etylenodiaminy i podgrzano ją do temperatury wrzenia. Do wrzącej etylenodiaminy wkraplano 199 g (1 mol) otrzymanego wyżej 3-chloropropylotrimetoksylanu i następnie mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze wrzenia w przeciągu 2 godzin. Następnie mieszaninę oziębiono do temperatury 283 K. Roztwór rozdzielił się na dwie warstwy, które rozdzielono w rozdzielaczu. Górną warstwę ogrzano do temperatury 423 K, oddestylowano nadmiar etylenodiaminy otrzymując 184 g N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylanu z wydajnością 85% oznaczoną chromatograficznie.

Przykład II. W kolbie o pojemności 100 cm^3 zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszczono 10 cm^3 roztworu kwasu heksachloroplatynowego w cykloheksanonie, otrzymanego jak w przykładzie I, oraz 30 cm^3 winylotrimetoksylsilanu. Mieszaninę utrzymywano w temperaturze wrzenia przez okres 6 godzin. Ciecz uzupełniono winylotrimetoksylsilanem do objętości 40 cm^3 . Otrzymano katalizator platynowy o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę metylową, o stężeniu 10 mg Pt ($5 \cdot 10^{-5}$ mola) w 4 cm^3 mieszaniny cykloheksanonu i winylotrimetoksylsilanu.

Następnie w kolbie trójszyjnej o pojemności 500 cm^3 , zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz, umieszczono $3,01\text{ cm}^3$ otrzymanego katalizatora oraz wkroplono ekwimolarną mieszaninę trichlorosilanu ($371\text{ g}/2\text{ mole}$) i chlorku allilu ($152,8\text{ g}/2\text{ mole}$). Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze pokojowej przez okres 4 godzin. Otrzymano 3-chloropropylotrichlorosilan z wydajnością 73% oznaczoną chromatograficznie.

Z kolei, postępując jak w przykładzie I, przeprowadzono alkoholizę otrzymanego wyżej 3-chloropropylotrichlorosilanu do 3-chloropropylotrimetoksylsilanu, który uzyskano o czystości 97%, w ilości 166 cm^3 z wydajnością 93%. Następnie uzyskany wyżej 3-chloropropylotrimetoksylsilan poddano kondensacji z etylenodiaminą, analogicznie jak w przykładzie I. Otrzymano 176 g N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylsilanu, z wydajnością 81% oznaczoną chromatograficznie.

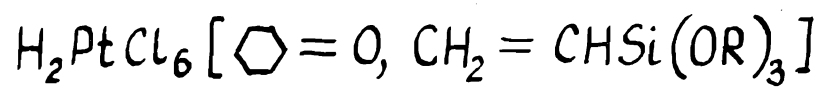
Przykład III. W kolbie o pojemności 100 cm^3 , zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszczono 10 cm^3 roztworu kwasu heksachloroplatynowego w cykloheksanonie, otrzymanego jak w przykładzie I, oraz 30 cm^3 winylotri-i-propylosilanu. Mieszaninę utrzymywano w temperaturze wrzenia przez okres 6 godzin, po czym ciecz uzupełniono winylotri-i-propylosilanem do objętości 40 cm^3 . Otrzymano katalizator platynowy o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę propylową, o stężeniu 10 mg Pt ($5 \cdot 10^{-5}$ mola) w 4 cm^3 mieszaniny cykloheksanonu i winylotri-i-propylosilanu.

Następnie postępując jak w przykładzie I i stosując wyżej otrzymano katalizator, przeprowadzono addycję trichlorosilanu do chlorku allilu. Otrzymano 3-chloropropylotrichlorosilan z wydajnością 76% oznaczoną chromatograficznie. Z kolei, postępując jak w przykładzie I, przeprowadzono alkoholizę otrzymanego wyżej 3-chloropropylotrichlorosilanu do 3-chloropropylotrimetoksylsilanu, który uzyskano o czystości 98%, w ilości 175 cm^3 , z wydajnością 95%.

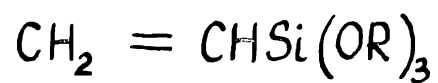
Uzyskany wyżej 3-chloropropylotrimetoksylsilan poddano kondensacji z etylenodiaminą, analogicznie jak w przykładzie I. Otrzymano 182 g N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylsilanu, z wydajnością 83% oznaczoną chromatograficznie.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylsilanu na drodze katalitycznej addycji trichlorosilanu do chlorku allilu wobec katalizatora otrzymanego na bazie kwasu heksachloroplatynowego roztworzonego w cykloheksanonie, alkoholizy powstałego 3-chloropropylotrichlorosilanu do 3-chloropropylotrimetoksylsilanu oraz następnie jego kondensację z etylenodiaminą, **znamienny tym**, że reakcję addycji trichlorosilanu do chlorku allilu prowadzi się wobec układu katalitycznego o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę metylową, etylową lub propylową, który stanowi kompleks platyny uzyskany w wyniku roztworzenia kwasu heksachloroplatynowego w cykloheksanonie i następnie zmodyfikowany winylotrialkoksylsilanem o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, przy czym reakcję tę prowadzi się w środowisku samym reagentów w temperaturze pokojowej.



wzór 1



wzór 2