

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

145061

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 85 07 25 /P.260398/

Pierwszeństwo _____ 84 07 28 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 87 06 01

Opis patentowy opublikowano: 88 12 31

Int. Cl.⁴ C07F 7/18

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Degussa Aktiengesellschaft, Frankfurt n./Menem
/Republika Federalna Niemiec/

SPOSÓB WYTWARZANIA NOWYCH BIS-SILILOPODSTAWIONYCH CYKLOPENTADIENÓW

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych bis-sililopodstawionych cyklopentadienów.

Znane są już trialkoksylilocyklopentadieny oraz trialkoksyliloalkilocyklopentadieny. Alkoksylilany stosuje się niejednokrotnie do wytwarzania powłok powierzchniowych przez hydrolizę. Według opisu patentowego RFN nr 1 097 988 trialkoksylilocyklopentadieny otrzymuje się przez reakcję odpowiednich chlorowco-związków z alkoholem.

Związki wyjściowe wytwarza się dotychczas z trichlorosilanu i cyklopentadienu z wydajnością mniejszą niż 50%, opis patentowy St.Zjedn.Am. nr 2 951 057.

Znane jest również wytwarzanie trialkoksylilocyklopentadienów w bezpośredniej reakcji cyklopentadienu z chlorkami trialkoksylilowymi /opis patentowy St.Zjedn.Am. nr 2 957 901/.

Jednak po dwukrotnej destylacji otrzymuje się tylko względnie czysty produkt.

W Zh.Obshch.Khim. 1974, 44, /10/, /C.A. 82; 578069 /1975// opisany jest sposób wytwarzania 3-/trietylosililo/-propylocyklopentadienu w dwustopniowym procesie, a mianowicie przez hydrosililowanie allilocyklopentadienu etylodichlorosilanu i następną reakcję półproduktu z bromkiem etylu w warunkach reakcji Grignard'a. Uzyskany w ten sposób związek, przez łańcuch grup metylenowych dopuszcza wprowadzić większą niezależność reakcji atomu krzemu odbywających się przy pierścieniu cyklopentadienu, ale jednocześnie przy atomie krzemu nie ma już żadnych grup zdolnych do hydrolizy.

Wytwarzane sposobem według wynalazku nowe sililopodstawione cyklopentadieny odpowiadają wzorowi ogólnemu 1, w którym A określa wzór ogólny 2, przy czym R i R' są jednakowe albo różne i oznaczają grupę C₁-C₆-alkilową, grupę C₅ oraz C₆-cykloalkilową, grupę benzylową, fenyłową albo podstawioną grupę fenyłową, n oznacza liczbę 1-3, m oznacza liczbę 0 albo 1, r oznacza liczbę 0 albo 1, zaś p oznacza liczbę 2, przy czym A ma jednakowe albo różne znaczenie, a całkowita liczba atomów węgla w grupach alkoksylowych względnie aryloksylowych

nie przekracza 36, korzystnie 32.

Związki o wzorze ogólnym 1, wytwarza się sposobem według wynalazku tak, że do zawiesiny wodorku sodu zawierającej wodorek sodu w co najmniej równocząsteczkowej ilości, korzystnie w 1,2 krotnym nadmiarze licząc na cyklopentadien w aprotonowym polarnym rozpuszczalniku organicznym wkrapla się w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze 50-55°C monosililopodstawiony cyklopentadien, następnie miesza się całość jeszcze przez 1-4 godzin, utrzymując w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną ewentualnie oddziela po ochłodzeniu nadmiar wodorku sodu i do roztworu reakcyjnego w temperaturze 0-150°C, korzystnie w temperaturze pokojowej wkrapla się chlorowcoalkilosilan o wzorze ogólnym 2a, w którym X oznacza atom chloru, bromu lub jodu, zaś R, R', m, n oraz r mają wyżej podane znaczenie i miesza całość aż do zakończenia reakcji, po czym odsącza się wytrącony halogenek sodu a pożądaný produkt wyodrębnia się drogą frakcjonowanej destylacji otrzymując dipodstawiony cyklopentadien.

Jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się w sposobie według wynalazku tetrahydrofuran /THF/ szybkość dozowania monosililopodstawionego cyklopentadienu reguluje się szybkością wydzielania wodoru. Odnosnie pożądaných produktów o wzorze ogólnym 1 chodzi o izomeryczne disililopodstawione cyklopentadieny.

Jako silany o wzorze ogólnym 2a korzystnie stosuje się chlorometylotrimetoksysilan, chlorometylometyldietoksysilan, 2-chloroetylotrietoksysilan, 2-chloroetylometyldietoksysilan, 3-chloropropylotrietoksysilan, 3-chloropropylometyldietoksysilan, chlorek /2-trietoksysililoetylo/-benzylu, chlorek 2-metyldietoksysililoetylo/-benzylu, analogiczne związki bromu i jodu, które również jak związki chloru odpowiednie są także jako metoksyanalogi.

Ze związków wytwarzanych sposobem według wynalazku można otrzymywać mieszanki na bazie odpowiednich do sieciowania na elastomery kauczków i tworzyw sztucznych, napełniaczy krzemianowych i organosilanów o wzorze ogólnym 1, które nie zawierają elementarnej siarki.

Takie, dające się sieciować nadtlentkiem mieszanki używa się dotychczas przy zastosowaniu winylosilanów, jak np. winylotri-2-metoksyetoksysilanu, przede wszystkim w przemyśle kablowym. Ze względu na to, że przy przerobie tych mieszanek występują trujące substancje towarzyszące oraz ze względu na niską temperaturę zapłonu poszukuje się równowartościowego środka zwiększającego przyczepność na bazie silanu, który może przejąć zadania winylosilanów.

Stwierdzono, że do dających się sieciować nadtlentkami mieszanek tworzyw sztucznych można zamiast winylosilanu wprowadzać wytwarzane sposobem według wynalazku sililopodstawione cyklopentadieny o wzorze ogólnym 1, bez zmiany przedstawionych receptur, a przy technicznym zastosowaniu właściwości końcowych produktów wytworzonych z tych nowych mieszanek są tak samo dobre, a w wielu przypadkach nawet lepsze, niż właściwości przy użyciu wymienionego winylosilanu. Mieszanki zawierają sililopodstawione cyklopentadieny o wzorze ogólnym 1 w ilości 0,2 - 10% wagowych, korzystnie do 3,0% wagowych, napełniacze krzemianowe w ilości 10 - 250% wagowych, korzystnie 10 - 150% wagowych, każdorazowo licząc na 100 części kauczuku względnie tworzywa sztucznego.

Mieszanki te ewentualnie zawierają zwykłe dowolne składniki stosowane do mieszanek, jak na przykład środki przeciwstarzeniowe, stabilizatory cieplne, środki chroniące przed działaniem światła, stabilizatory przeciwozonowe, środki ułatwiające przerób, zmiękczacze, spoiwa, porofory, barwniki, pigmenty, woski, napełniacze nieaktywne, tlenek ołowiu, tlenek cynku i/albo aktywatory sieciowania, jak izocyjanuran triallilowy, cyjanuran triallilowy względnie metakrylany.

Jeżeli nowe mieszanki obok napełniacza krzemianowego mają zawierać także sadzę, całkowitą ilość napełniacza ogranicza się korzystnie najwyżej do około 300 części wagowych, licząc na 100 części wagowych kauczuku względnie tworzywa sztucznego.

Przy stosowaniu opisano organosilany o wzorze ogólnym 1, inicjatory oraz ewentualnie także inne dodatki można dodawać do mieszanek albo do niektórych innych składników względnie do składnika tych mieszanek, na przykład do napełniacza. Nie jest korzystne hydrolizo-

wanie organosilanów przed ich użyciem. Ale opisane organosilany można domieszkować korzystnie, zwłaszcza ze względu na łatwiejsze dozowanie i operowanie, do części stosowanego napełniacza krzemianowego, przez co zwykle ciekłe organosilany przeprowadza się w sproszkowany produkt. Możliwe jest również takie postępowanie, nie przynoszące jednak specjalnych korzyści, że organosilany nanosi się równomiernie w postaci roztworu na powierzchnię cząstek napełniacza i w tej postaci stosuje się je. Można także łączyć trzy albo też tylko dwa z przedstawionych sposobów stosowanie.

Opisane mieszanki stosuje się na skalę przemysłową w dziedzinie wytwarzania powłok kabli, węży, okładzin walców, pierścieni uszczelniających, elementów tłumików itd.

W tabelicy I przedstawione są rodzaje badań, jakim poddawano mieszanki

T a b l i c a I

Badanie	Jednostka	Norma
Plastyczność /lepkość/ metoda Mooney'a przy temperaturze 100°C wirnik snormalizowany; czas trwania badania: 4 minuty		DIN 53 524
Wytrzymałość na rozciąganie	MPa	DIN 53 504
Wartość naprężenia przy 300%	MPa	DIN 53 504
Wydłużenie /moduł/ Ścieranie /także -"ścieranie DIN"/	mm ³	DIN 53 516
Ściskanie pod obciążeniem Set B 70 h/100°C	%	ASTM D 395

Przykłady wytwarzania związków. Stosuje się bardzo prostą technikę gazu obojętnego, to znaczy przepłukanie i napełnienie aparatury szklanej argonem, przez co zostaje nieco zmniejszona wydajność reakcji.

Stosowane reagenty:

- dicyklopentadien, który bezpośrednio przed reakcją przekształca się drogą destylacji w monomer o temperaturze wrzenia 42°C;
- wodorek sodu w postaci zawiesiny w oleju parafinowym;
- związek sodowy cyklopentadienu - wytwarza się w opisany sposób z cyklopentadienu i wodoru sodu w tetrahydrofuranie.

Ogólny przepis wytwarzania organosilanów w przykładach I - V.

Do 1,2-krotnego nadmiaru wodoru sodu w tetrahydrofuranie wkrapla się w temperaturze 50-95°C np. równocząsteczkową ilość trialkoksyliloalkilocyklopentadienu, przy czym szybkość wkrapiania reguluje się biorąc pod uwagę wydzielanie się wodoru. Po zakończeniu dodawania, miesza się jeszcze przez godzinę utrzymując w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu dekantuje się od nadmiaru wodoru sodu. Wreszcie do roztworu reakcyjnego wkrapla się w temperaturze pokojowej odpowiedni chloroalkilotrialkoksylan i miesza. Czas reakcji dla chloroalkilosilanów wynosi około 4 dni, a dla jodoalkilosilanów najwyżej

1 dobę. Odsącza się wytrącony halogenek sodu, a przesącz po odciągnięciu rozpuszczalnika poddaje destylacji frakcjonowanej.

P r z y k ł a d I. Wytwarzanie bis-/trimetoksylilometylo/-cyklopentadienu

Wytwarzanie prowadzi się z 8 g /0,26 mola, nadmiar/ wodorku sodu, 45 g /0,22 mola/ trimetoksylilometylocyklopentadienu i 58 g /0,22 mola/ 3-CH₂-Si/OCH₃/₃ w 60 ml tetrahydrofuranu.

Osad: 23,5 g, czyli 71% wydajności teoretycznej

Frakcjonowanie:

21,3 g J-CH₂-Si/OCH₃/₃ + trimetoksylilometylocyklopentadien /temperatura wrzenia 35 - 70°C⁴/

42,8 g związku tytułowego w postaci bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia 95°C^{0,001} wydajność 56%

Analiza:

C ₁₃ H ₂₆ O ₆ Si ₂	/334,518/	C	H
	obliczono:	46,68	7,83
	znaleziono:	45,84	7,02

P r z y k ł a d II. Wytwarzanie bis-/trimetoksylilopropyl/-cyklopentadien

Wytwarzanie prowadzi się z 12,3 g /0,4 mola, nadmiar/ wodorku sodu, 79,9 g /0,25 mola/ trimetoksylilopropylcyklopentadienu i 69,3 g /0,35 mola/ 3-Cl-C₃H₆-Si/OCH₃/₃ w 300 ml tetrahydrofuranu.

Osad: 16 g, czyli 76% wydajności teoretycznej

Frakcjonowanie:

12,1 g 3-Cl-C₃H₆-Si/OCH₃/₃ o temperaturze wrzenia 45°C^{0,5}

3,6 g trimetoksylilopropylcyklopentadienu o temperaturze wrzenia 85°C^{0,5}

87,4 g, czyli 54% wydajności, związku tytułowego w postaci bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia 145°C^{0,01}

Analiza

C ₁₇ H ₃₄ Cl ₆ Si ₂	/390,127/	C	H	Si
	obliczono:	52,27	8,77	14,38
	znaleziono:	52,28	9,26	13,40

P r z y k ł a d III. Wytwarzanie bis-/trietoksylilometylo/-cyklopentadienu

Wytwarzanie prowadzi się z 25 g /0,8 mola nadmiar/ wodorku sodu, 153 g /0,63 mola/ trietoksylilometylocyklopentadienu i 109,3 g /0,5 mola/ Cl-CH₂-Si/OC₂H₅/₃ w 200 ml tetrahydrofuranu.

Osad: 25,5 g czyli 87% wydajności teoretycznej

Frakcjonowanie:

13,6 g Cl-CH₂-Si/OC₂H₅/₃, temperatura wrzenia 43°C¹

23,6 g trietoksylilometylocyklopentadienu, temperatura wrzenia 50 - 90°C¹

121,8 g, czyli 58% wydajności, związku tytułowego w postaci bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia 120°C^{0,001}

Analiza:

C ₁₉ H ₃₈ O ₆ Si ₂	/418,681/	C	H
	obliczono:	54,51	9,15
	znaleziono:	55,00	9,25

P r z y k ł a d IV. Wytwarzanie bis-/trietoksylilopropyl/-cyklopentadienu

Wytwarzanie prowadzi się z 12,3 g /0,4 mola, nadmiar/ wodorku sodu, 94 g /0,35 mola/ trietoksylilopropylcyklopentadienu i 84,2 g /0,35 mola/ 3-Cl-C₃H₆-Si/OC₂H₅/₃ w 300 ml tetrahydrofuranu.

Osad: 17,3 g, czyli 85% wydajności teoretycznej

Frakcjonowanie:

10,4 g 3-Cl-C₃H₆-Si/OC₂H₅-Si/OC₂H₅/₃, temperatura wrzenia 60°C^{0,1}

5,4 g trietoksylilopropylcyklopentadienu, temperatura wrzenia 98°C^{0,1}

108,7 g związku tytułowego w postaci bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia 162°C^{0,001}

Analiza: wydajność 65%

C ₂₃ H ₄₈ O ₆ Si ₂	/474,789/	C	H	Si
	obliczono:	50,19	9,77	11,83
	znaleziono:	58,09	9,86	12,09

P r z y k ł a d V. Wytwarzanie trimetoksylilometylotrietoksylilopropylcyklopentadienu

Wytwarzanie prowadzi się z 13,2g/ 0,58 mola, nadmiar/ wodorku sodu, 85,3 g /0,5 mola/ Cl-CH₂-Si/OC₂H₅/₃ i 135,1 g /0,5 mola/ trietoksylilopropylcyklopentadienu w 260 ml tetrahydrofuranu.

Osad: 21,1 g, czyli 72% wydajności teoretycznej

Frakcjonowanie:

17 g Cl-CH₂-Si/OC₂H₅/₃, temperatura wrzenia 42°C¹

21,6 trietoksylilopropylcyklopentadienu temperatura wrzenia 110°C¹

67 g związku tytułowego w postaci bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia 185°C^{0,1} wydajność 33%.

Przykłady zastosowania:

P r z y k ł a d VI. Działanie wytwarzanego organosilanu o wzorze ogólnym I, z trietoksylilopropylcyklopentadienu, badano w znormalizowanej recepturze na bazie chlorowanego polietyleny.

Skład badanych mieszanek podany jest w tablicy II, a otrzymane wyniki badania w tablicy III, przy czym proces wulkanizacji prowadzono w temperaturze 170°C.

T a b l i c a II

Składnik	Mieszanka 1 Mieszanka 2 /części wagowych/	
chlorowany polietylen	100	100
tlenek magnezu	4	4
subtelnie rozdrobniony, wysokoaktywny, strącony kwas krzemowy	40	40
ftalan dioktylowy	12,5	12,5
ester difenylowokrezyłowy kwasu fosforowego	12,5	12,5
1,3-bis-/tert-butyleneonad- tlenoizopropyl-/benzen /40% aktywności	6	6
trietoksylilopropylcy- klopentadien	-	1

T a b l i c a III

Rodzaj badania	Wyniki badania	
	Mieszanka 1	Mieszanka 2
1	2	3
Lepkość metodą Mooney'a ML /1+4/ 100°C	138	115

T a b l i c a III c.d.

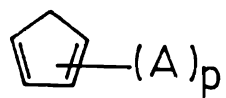
1	2	3
Wytrzymałość na rozciąganie /MPa/	17,1	21,4
Wartość naprężenia 300% /MPa/	3,4	5,9
Ścieranie DIN /mm ³ /	203	149
Ściskanie pod obciążeniem Set B 70 h/100°C /%/	54,9	34,1

Z tablicy III wynika, że wulkanizat otrzymany z organosilanem wytwarzanym według wynalazku w stosunku do wulkanizatu bez tego dodatku wykazuje znakomite właściwości w próbie rozciągania oraz wartość ściskania pod obciążeniem Set. Przy tym spada lepkość co wpływa dodatnio na przerób mieszanki.

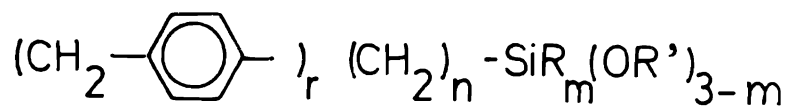
Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania nowych bis-sililopodstawionych cyklopentadienów o wzorze ogólnym 1, w którym A określa wzór ogólny 2, w którym R i R' są jednakowe albo różne i oznaczają grupę C₁-C₆-alkilową, grupę C₆- i C₆-cykloalkilową, grupę benzylową, grupę fenyłową albo podstawioną grupę fenyłową, n oznacza liczbę 1-3, m oznacza liczbę 0 albo 1, r oznacza liczbę 0 albo 1, zaś p oznacza liczbę 2, przy czym A posiada jednakowe albo różne znaczenie, a liczba całkowita atomów węgla w grupach alkoksyłowych względnie aryloksyłowych nie przekracza 36, korzystnie 32, z n a m i e n n y t y m, że do zawiesiny wodoru sodu zawierającej wodorek sodu w co najmniej równocząsteczkowej ilości, korzystnie w 1,2-krotnym nadmiarze licząc na cyklopentadien w aprotowym, polarnym rozpuszczalniku organicznym wkrapla się w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze 50-55°C monosililopodstawiony cyklopentadien, następnie miesza się przez 1 - 4 godzin utrzymując w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną ewentualnie oddziela po ochłodzeniu nadmiar wodoru sodu i do roztworu reakcyjnego w temperaturze 0-150°C, korzystnie w temperaturze pokojowej, wkrapla się chlorowcoalkilosilan o wzorze ogólnym 2a, w którym X oznacza atom chloru, bromu lub jodu, zaś R, R', n, m oraz r mają wyżej podane znaczenie miesza do zakończenia reakcji po czym odsąca się wytrącony halogenek sodu, a pożądaný produkt wyodrębnia się drogą frakcjonowania destylacji.

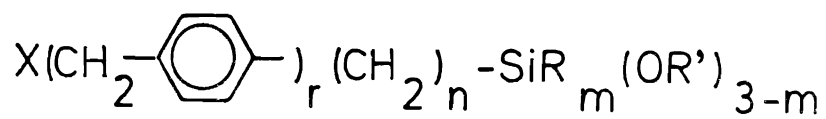
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się tetrahydrofuran.



WZOR 1



WZOR 2



WZOR 2a