



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 06.05.74 (P. 170863)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.75

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1977

MKP C07f 7/18

Int. Cl.² C07F 7/18

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Miejscowość: _____

Twórcy wynalazku: Wiesław Wojnowski, Stanisław Konieczny

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk (Polska)

Sposób otrzymywania nowych organoksyacyloksysilanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych organoksyacyloksysilanów o wzorze ogólnym 1, w którym R i R' są takie same lub różne i oznaczają rodnik alkilowy C1 — C6 lub fenyłowy, względnie alkilofenyłowy, a n przyjmuje wartości 1, 2 lub 3.

Organoksyacyloksysilany są związkami mogącymi znaleźć szerokie zastosowanie praktyczne np. w produkcji elastomerów silikonowych, modyfikacji tworzyw, jako środki impregnacyjne, przy czym nie są one dotychczas produkowane na skalę przemysłową.

Znane sposoby otrzymywania nielicznych dotąd organoksyacyloksysilanów polegają na reakcji alkoksylanów lub trójalkoksywodorosilanów z bezwodnikiem octowym.

Inny sposób polega na reakcji czteroalkoksylanów z kwasami organicznymi, przy czym na temat reakcji czteroalkoksylanów z kwasami organicznymi w literaturze istnieją sprzeczne doniesienia, a mianowicie autorzy niektórych prac podają, że reakcja ta prowadzi do otrzymywania alkoksacyloksysilanów, natomiast inni, że związków tych nie można w niej otrzymać.

Znany z patentu amerykańskiego nr 3 296 195 sposób otrzymywania organoksyacyloksysilanów polega na reakcji czteroacetoksylanu z metanolem. W wyniku tej reakcji otrzymuje się mieszaninę trójmetoksyactoksylanu, dwumetoksydwuacetoksyla-

2

nu oraz trójmetoksytrójacetoksylanu, którą stosuje się do wulkanizacji kauczuku.

Sposób otrzymywania mieszaniny i — propoksytrójacetoksylanów według patentu francuskiego nr 1.439.025 polega na reakcji czteroacetoksylanu z izopropanolem.

Niedogodnością znanych sposobów jest przede wszystkim bardzo mała wydajność, która w przypadku reakcji alkoksylanów z bezwodnikiem octowym wynosi 14—34%, natomiast jest jeszcze niższa dla reakcji trójalkoksywodorosilanów z bezwodnikiem octowym. Ponadto wodorosilany, a również alkoksyaminosilany są drogie i trudno dostępne.

Sposób otrzymywania nowych organoksyacyloksysilanów o wzorze ogólnym 1, w którym R i R' są takie same lub różne i oznaczają rodnik alkilowy C1 — C6 lub fenyłowy względnie alkilofenyłowy, zaś n przyjmuje wartości 1, 2 lub 3 według wynalazku polega na tym, że na dwusiarczek krzemowy działa się mieszaniną alkoholu względnie fenolu i kwasu organicznego o wzorze ogólnym 3, w którym R' ma podane wyżej znaczenie, ewentualnie w środowisku bezwodnego rozpuszczalnika organicznego korzystnie w podwyższonej temperaturze, po czym mieszaninę reakcyjną organoksyacyloksysilanów ewentualnie rozdziela się znanymi sposobami.

Nowe organoksyacyloksysilany o wzorze ogólnym 1, w którym R i R' są takie same lub różne i oznaczają rodnik alkilowy C1 — C6 lub fenyłowy

względnie alkilofenyłowy, zaś n przyjmuje wartości 2 lub 3, sposobem według wynalazku otrzymuje się w reakcji organoksylanotiole o wzorze ogólnym 2, w którym n równa się 2 lub 3, a R ma podane wyższe znaczenie z kwasami organicznymi o wzorze ogólnym 3, w którym R' ma podane wyższe znaczenie ewentualnie w środowisku rozpuszczalnika organicznego, zwłaszcza ksylenu, benzenu, korzystnie w podwyższonej temperaturze, po czym produkt końcowy ewentualnie wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej znanymi sposobami. Stosowane jako substraty związki o wzorze 2, w którym $n=2$ lub 3 otrzymuje się w reakcji dwusiarczku krzemowego z alkoholem względnie fenolem.

Korzyści techniczno-ekonomiczne sposobu według wynalazku polegają na tym, że wychodząc z tanich surowców, przy użyciu typowej aparatury chemicznej, otrzymuje się pożądany produkt ze 100% wydajnością.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. W kolbie reakcyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 1 mol trójizopropoksylanotiołu i dodaje 1 mol bezwodnego kwasu octowego. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 100°C przez kilka godzin aż do zaprzestania wydzielania się siarkowodoru, który absorbuje się w absorberze. Produkt końcowy wydziela się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się ze 100% wydajnością nowy związek trój-(izopropoksy)-acetoksylan w postaci cieczy. o t. wrz. 101°C/25 Torr, $n_D^{20} = 1,3970$, $d_4^{20} = 0,967$.

Przykład II. W aparaturze, jak w przykładzie I umieszcza się 1 mol trój-(3-metylobutoksy-2)-sylanotiołu i dodaje się 1 mol kwasu octowego oraz 200 cm³ ksylenu jako rozpuszczalnika. Po 6 godzinach ogrzewania w temperaturze 125°C reakcja jest zakończona, to znaczy nie wydziela się już siarkowodoru. Po odparowaniu ksylenu otrzymuje się trój-(3-metylobutoksy-2)-acetoksylan. Jest to nowy związek o temperaturze wrzenia 132–133°C/10 Torr, $n_D^{20} = 1,4170$; $d_4^{20} = 0,937$.

Przykład III. W aparaturze jak w przykładzie I umieszcza się 1 mol trój-II rz-butoksylanotiołu, 1 mol kwasu benzooesowego oraz 300 cm³ benzenu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 15 godzin. Po odparowaniu rozpuszczalnika powstaje trój-(II rz-butoksy)-benzoksylan, który daje się oddestylować. Jest to nowy związek w postaci bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia 183–184°C/18 Torr $n_D^{20} = 1,4572$; $d_4^{20} = 0,999$.

Przykład IV. W aparaturze jak w przykładzie I umieszcza się 1 mol trój-(o-krezoksy)-sylanotiołu rozpuszczonego w toluenie i dodaje 1 mol kwasu benzooesowego. Po 5 godzinach ogrzewania w temperaturze wrzenia i odpędzeniu rozpuszczalnika otrzymuje się nowy trój(o-krezoksy)-benzoksylan. Jest

to również nowy związek, rozkładający się w temperaturze wrzenia $n_D^{20} = 1,5708$; $d_4^{20} = 1,175$.

Przykład V. W aparaturze jak w przykładzie I, umieszcza się jeden mol dwusiarczku krzemowego i dodaje 3,2 mola II-rzędowego alkoholu butylowego, a po 3 godzinach ogrzewania 1 mol kwasu octowego. Mieszaninę ogrzewa się jeszcze przez około 5 godzin w temperaturze 100°C, a po ochłodzeniu oddziela osad pochodzący z technicznego dwusiarczku krzemowego przez odwirowanie. Końcowym produktem jest trój-(II-rzęd-butoksy)-acetoksylan, obok niewielkich ilości cztero-(II-rzęd-butoksy)-sylanu, który można wyodrębnić w stanie czystym przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Jest to nowy związek w postaci cieczy o temperaturze wrzenia 116°C/15 Torr, $n_D^{20} = 1,4080$, $d_4^{20} = 0,925$.

Przykład VI. W aparaturze jak w przykładzie I, umieszcza się 1 mol technicznego dwusiarczku krzemowego i dodaje powoli z wkraplacza mieszaninę złożoną z 2 moli III-rzędowego alkoholu butylowego i 2 moli bezwodnego kwasu octowego, po czym ogrzewa się jeszcze całość przez 2 godziny w temperaturze około 100°C. Po odwirowaniu zanieczyszczeń dwusiarczku krzemowego otrzymuje się mieszaninę produktów, zawierającą około 90% mol. dwu-(III-rzęd-butoksy)-dwuacetoksylanu. Jest to również nowy związek w postaci cieczy o temperaturze wrzenia 129°C/24 Torr i $n_D^{20} = 1,4045$.

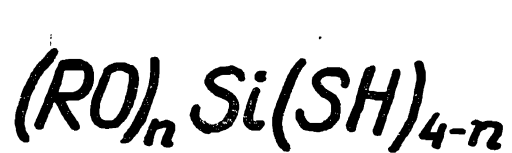
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych organoksycyloksylanów o wzorze ogólnym 1, w którym R i R' są takie same lub różne i oznaczają rodnik alkilowy C1 — C6, fenyl, względnie alkilofenyl, zaś n przyjmuje wartości 1, 2 lub 3, **znamienny tym**, że dwusiarek krzemowy działa się mieszaniną alkoholu względnie fenolu i kwasu organicznego o wzorze ogólnym 3, w którym R' ma podane wyżej znaczenie ewentualnie w środowisku bezwodnego rozpuszczalnika organicznego, korzystnie w podwyższonej temperaturze, po czym mieszaninę reakcyjną organoksycyloksylanów ewentualnie rozdziela się znanymi sposobami.

2. Sposób otrzymywania nowych organoksycyloksylanów o wzorze ogólnym 1, w którym R i R' są takie same lub różne i oznaczają rodnik alkilowy C1 — C6 lub fenylowy, względnie alkilofenyłowy, zaś n przyjmuje wartości 2 lub 3, **znamienny tym**, że na organoksylanotiole o wzorze ogólnym 2, w którym n równa się 2 lub 3, a R ma podane wyżej znaczenie, działa się kwasami organicznymi o wzorze ogólnym 3, w którym R' ma podane wyżej znaczenie, ewentualnie w środowisku rozpuszczalnika organicznego, zwłaszcza ksylenu, benzenu, korzystnie w podwyższonej temperaturze, po czym produkt końcowy ewentualnie wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej znanymi sposobami.



Wzór 1.



Wzór 2.



Wzór 3.