

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

125 085

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.06.80 (P. 225132)

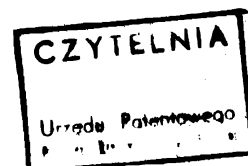
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.12.81

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1984

Int. Cl.³

C07F 7/20



Twórcy wynalazku: Wojciech Duczmal, Bogdan Marciniec, Elżbieta Śliwińska

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

Sposób oczyszczania związków krzemu

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania związków krzemu, zwłaszcza zawierających wiązania Si—O, Si—O—C, Si—H lub kombinację tych wiązań, polegający na usuwaniu z tych związków chlorowodoru i związków z wiązaniem Si—Cl.

Nawet niewielkie ilości chlorowodoru lub chlorosilanów zawarte w innych pochodnych krzemu, a przede wszystkim w alkoksy- i aryloksysilanach, wywierają bardzo niekorzystny wpływ na ich trwałość i właściwości przetwórcze. Wynika to z dużej reaktywności wiązania Si—Cl między innymi względem wilgoci zawartej w powietrzu. W wyniku reakcji wydziela się kwas solny, który katalizuje wiele reakcji wiązania Si—O—C i w efekcie obniża odporność alkoksy- i aryloksysilanów na czynniki atmosferyczne oraz zwiększa ich podatność na wstępowanie w reakcje uboczne.

Znane są sposoby oczyszczania związków krzemu poprzez chemiczne wiązanie chlorowodoru i chlorosilanów. Jednym ze skuteczniejszych jest, przedstawiony w opisie patentowym RFN nr 2144748, sposób wiązania związków chloru za pomocą tlenków alkenów, przechodzących w wyniku reakcji w chlorohydryny i chloroalkoksyłowe pochodne krzemu, od których oddestylowuje się oczyszczany produkt. Jednakże przedstawiony sposób, jak i pozostałe znane sposoby chemiczne zawodzą w przypadku obecności w związkach krzemu śladowych ilości chloru. Uzyskanie, za pomocą znanych sposobów, alkoksy- lub aryloksysilanów całkowicie pozbawionych chloru jest procesem bardzo żmudnym i uciążliwym.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu całkowitego usuwania nawet śladowych ilości chlorowodoru i związków z wiązaniem Si—Cl ze związków krzemu zawierających wiązania Si—C, Si—O—C, Si—H lub kombinację tych wiązań.

Cel ten osiągnięto poprzez poddanie ekstrakcji związków krzemu, zawierających do 2% Cl oraz wiązania Si—C, Si—O—C, Si—H lub kombinację tych wiązań, za pomocą sporządzonego w aprotynowych rozpuszczalnikach polarnych roztworu soli zawierających kation chromu (II) i niekompleksujące aniony. Stosunek molowy kationu chromu (II) do chloru w ekstrahowanej mieszaninie jest większy lub równy jeden. Ekstrakcja przebiega w temperaturze otoczenia w ciągu kilku minut.

Aby zmniejszyć rozpuszczalność aprotonowych rozpuszczalników polarnych i chromu w warstwie zawierającej oczyszczone związki krzemu, korzystnie jest wprowadzić do ekstrahowanej mieszaniny węglowodory nasycone o zawartości 5 do 7 atomów węgla w cząsteczce, w ilości 25 do 150% pierwotnej objętości związków krzemu. Po ekstrakcji uzyskaną warstwę zawierającą oczyszczone związki krzemu poddaje się destylacji w celu oddzielenia węglowodorów.

Korzystnie jest również, uzyskaną w wyniku ekstrakcji, warstwę zawierającą oczyszczone związki krzemu ekstrahować ponownie za pomocą sporządzonego w aprotonowych rozpuszczalnikach polarnych roztworu soli zawierających kation chromu (II) i niekompleksujące aniony. W razie potrzeby produkt oczyszcza się dodatkowo na drodze destylacji zwykłej lub próżniowej.

Związki krzemu oczyszczone sposobem według wynalazku są jednorodne chromatograficznie, nie wykazują obecności jonów chlorkowych w reakcji z azotanem srebra.

Sposób oczyszczania związków krzemu według wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach.

Przykład I:

10 ml trójmetrylobutoksylanu zawierającego 0,16 gramoatomów chloru na 1 l w postaci trójmetrylochlorosilanu, wytrząsano w rozdzielaczu szklanym o pojemności 25 ml z 2,2 ml nasyconego, około 0,8 molowego, roztworu p-toluenosulfonianu chromawego w dwumetyloformamidzie przez okres 5 minut. Dodano 2,5 ml cykloheksanu i ponownie wytrząsano w ciągu 1 minuty. Mieszaninę pozostawiono do dokładnego rozdzielania warstw na okres 0,5 godziny. Oddzieloną warstwę zawierającą oczyszczone związki krzemu przemyto przy użyciu 0,5 ml roztworu p-toluenosulfonianu chromawego w dwumetyloformamidzie. Po ponownym rozdzieleniu warstw, po upływie około 0,5 godziny, wydzielono trójmetrylobutoksylan destylacyjnie zbierając frakcję 120°C do 125°C w ilości 9 ml.

Otrzymano substancję czystą chromatograficznie, której produkty hydrolizy nie wykazywały śladów chlorków w reakcji z azotanem srebra.

Przykład II:

Do 10 ml metyldwumetoksylanu zawierającego 0,4 gramoatomów chloru na 1 l w postaci dwumetylodwuchlorosilanu, dodano 5,5 ml nasyconego, około 0,8 molowego, roztworu p-toluenosulfonianu chromawego w dwumetyloformamidzie i wytrząsano przez 5 minut w rozdzielaczu szklanym o pojemności 25 ml. Następnie dodano 3 ml cykloheksanu i ponownie wytrząsano przez 1 minutę, po czym w celu dokładnego rozdzielania warstw mieszaninę pozostawiono na około 0,5 godz. Oddzieloną warstwę zawierającą oczyszczone związki krzemu ekstrahowano ponownie za pomocą sporządzonego w dwumetyloformamidzie roztworu p-toluenosulfonianu chromawego w ilości 0,5 ml i po upływie około 0,5 godziny wydzielono metyldwumetoksylan na drodze destylacji zbierając frakcję 60°–63°C.

Otrzymano produkt czysty chromatograficznie, nie wykazujący obecności jonów chlorkowych w reakcji z azotanem srebra.

Przykład III:

W rozdzielaczu szklanym pojemności 25 ml wytrząsano w ciągu 5 minut trójmetoksylan, w ilości 10 ml, zawierający 0,47 gramoatomów chloru na 1 l z 6,6 ml nasyconego roztworu p-toluenosulfonianu chromawego w dwumetyloformamidzie. Dodano 3,3 ml cykloheksanu i wytrząsano ponownie około 1 minutę, po czym mieszaninę pozostawiono na około 0,5 godziny. Oddzieloną warstwę zawierającą oczyszczone związki krzemu ponownie ekstrahowano przy użyciu 0,5 ml roztworu p-toluenosulfonianu chromawego w dwumetyloformamidzie. Po upływie około 0,5 godziny trójmetoksylan wydzielono w ilości 8,5 ml na drodze destylacji zbierając frakcję w temperaturze 132°C do 135°C.

Oczyszczony w powyższy sposób produkt jest jednorodny chromatograficznie i nie wykazuje po hydrolizie obecności jonów chlorkowych w reakcji z azotanem srebra.

Przykład IV:

W rozdzielaczu o pojemności 25 ml wytrząsano w ciągu 5 minut 10 ml winylotrójmetoksylanu, zawierającego 0,35 gramoatomów chloru na 1 l w postaci winylotrójchlorosilanu, z 5,1 ml nasyconego roztworu p-toluenosulfonianu chromawego w dwumetyloformamidzie. Dodano 10 ml cykloheksanu i wytrząsano przez 1 minutę. Mieszaninę pozostawiono na około 0,5 godziny, rozdzielono warstwy, a warstwę zawierającą oczyszczone związki krzemu przemyto przy użyciu 0,5 ml roztworu p-toluenosulfonianu chromawego w dwumetyloformamidzie. Po ponownym rozdzieleniu warstw wydzielono winylotrójmetoksylan destylacyjnie w temperaturze 130° do 135°C.

Otrzymano produkt jednorodny chromatograficznie, wykazujący ujemny wynik próby na chlorki z azotanem srebra.

Przykład V:

10 ml ortokrzemianu etylu o zawartości 0,2 gramoatomów chloru na 1 l w postaci trójmetylochlorosilanu wytrząsano w czasie 5 minut w rozdzielaczu o pojemności 25 ml, z 2,3 ml nasyconego roztworu p-toluenosulfonianu chromawego w dwumetyloformamidzie. Następnie dodano 5 ml cykloheksanu i wytrząsano ponownie przez 1 minutę. Pozostawiono mieszaninę na około 0,5 godziny i rozdzielono warstwy. Oddzieloną warstwę zawierającą oczyszczone związki krzemu przemyto roztworem p-toluenosulfonianu w dwumetyloformamidzie w ilości 0,5 ml.

Ortokrzemian etylu wyodrębiono na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskując 0,2 ml produktu.

Uzyskano substancję czystą chromatograficznie, wykazującą ujemny wynik próby na chlorki z azotanem srebra.

Przykład VI:

W rozdzielaczu szklanym o pojemności 25 ml umieszczono 10 ml chloropropylotrójmetoksylanu zawierającego 0,35 gramoatomów chloru na 1 l w postaci chloropropylotrójchlorosilanu i 4,8 ml nasyconego w temperaturze pokojowej roztworu p-toluenosulfonianu chromawego w dwumetyloformamidzie. Całość wytrząsano przez 5 minut, a po dodaniu 3 ml cykloheksanu, jeszcze przez 1 minutę. Po dokładnym rozdzieleniu warstw, w czasie około 0,5 godziny, warstwę zawierającą oczyszczone związki krzemu oddzielono i przemyto roztworem p-toluenosulfonianu w dwumetyloformamidzie w ilości 0,5 ml. Chloropropylotrójmetoksylan wydzielono drogą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskując 7,9 ml produktu.

Otrzymano substancję jednorodną chromatograficznie, która nie wykazywała obecności jonów chlorkowych w reakcji z azotanem srebra.

Przykład VII:

10 ml winylotrójmetoksylanu zawierającego 0,07 gramoatomów chloru na 1 l w postaci chlorowodoru, wytrząsano w rozdzielaczu szklanym o pojemności 25 ml z 1 ml około 0,8 molowego roztworu p-toluenosulfonianu chromawego w dwumetyloformamidzie przez okres 5 minut. Dodano 10 ml cykloheksanu i ponownie wytrząsano w ciągu 1 minuty. Mieszaninę pozostawiono na okres 0,5 godziny, rozdzielono warstwy, a warstwę zawierającą oczyszczone związki krzemu ekstrahowano ponownie przy użyciu 0,5 ml roztworu p-toluenosulfonianu chromawego w dwumetyloformamidzie. Po ponownym rozdzieleniu warstw wydzielono destylacyjnie winylotrójmetoksylan, zbierając frakcję 157° do 172°C.

Otrzymano substancję czystą chromatograficznie, której produkty hydrolizy nie wykazywały reakcji na jony chlorkowe z azotanem srebra.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania związków krzemu, zwłaszcza zawierających wiązania Si—C, Si—O—C, Si—H lub kombinację tych wiązań, polegający na usuwaniu z tych związków chlorowodoru i związków z wiązaniem Si—Cl, z n a m i e n n y t y m, że związki krzemu o zawartości do 2% chloru poddaje się ekstrakcji za pomocą sporządzonego w aprotonowych rozpuszczalnikach polarnych roztworu soli zawierających kation chromu (II) i niekompleksujące aniony, przy czym stosunek molowy kationu chromu (II) do chloru jest większy lub równy jeden.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do ekstrahowanej mieszaniny wprowadza się węglowodory nasycone o zawartości 5 do 7 atomów węgla w cząsteczce, w ilości 25 do 150% pierwotnej objętości związków krzemu, natomiast po ekstrakcji warstwę zawierającą oczyszczone związki krzemu poddaje się destylacji dla oddzielenia węglowodorów.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że po ekstrakcji warstwę zawierającą oczyszczone związki krzemu ekstrahuje się ponownie za pomocą sporządzonego w aprotonowych rozpuszczalnikach polarnych roztworu soli zawierających kation chromu (II) i niekompleksujące aniony.