



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232487

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 F 7/08

(22) Přihlášeno 24 03 83
(21) (PV 2003-83)

(40) Zveřejněno 18 06 84

(45) Vydáno 15 06 86

(75)
Autor vynálezu

SYNEK PAVEL dr., KOLÍN

(54) Způsob přípravy difenylsilandiolu

Vynález se vztahuje k přípravě difenylsilandiolu v rozpouštědle.

Uvedeného účelu se dosáhne podle vynálezu tak, že difenyldichlorsilan se za intenzivního míchání a teploty nepřevyšující 60 °C připustí do 1 až 100násobného hmotnostního množství organického rozpouštědla obecného vzorce RCOX, kde R znamená vodík nebo alkyl o 1 až 3 atomech uhlíku a X znamená alkyl nebo alkoxyl o 1 až 5 atomech uhlíku s podmínkou, že pokud R znamená vodík, X znamená pouze alkoxyl o vymezené počtu atomů uhlíku, přičemž alespoň jeden ze dvojice R a X obsahuje nejméně 2 atomy uhlíku a 1 až 100násobného hmotnostního množství vody, načež se ke vzniklému roztoku hydrolyzátu přidá aromatický uhlovodík nebo směs aromatických uhlovodíků o vyšší teplotě varu než má použité organické rozpouštědlo, organické rozpouštědlo se oddestiluje a difenylsilandiol se izoluje.

Vynález se týká způsobu přípravy difenylsilandiolu z difenyldichlorsilanu.

Je známo, že u plněných organopolysiloxanových směsí se během času mění jejich vlastnosti. Tato změna směřující k tuhému charakteru směsi může být nežádoucí a někdy je nutné směs před dalším zpracováním znovu uvést do tvárnějšího stavu (replastikace).

Přídavek difenylsilandiolu použitý při přípravě plněné směsi omezí nežádoucí ztužování, případně sníží časové a energetické nároky na uvedení směsi do stavu vhodného pro další zpracování.

Pro tyto účely je vhodné, aby difenylsilandiol byl v jemné formě, prostý aglomerátů a obsahoval co nejmenší množství anorganických látek, což má význam zejména pro splnění vysokých elektrotechnických nároků.

Difenylsilandiol může být využit též jako výchozí složka při přípravě dalších sloučenin. Při přípravě difenylsilandiolu z difenyldichlorsilanu může být pracováno jak v rozpouštědle difenylsilandiolu, tak bez něho.

Pokud je příprava vedena v rozpouštědle (například USA patent 2 646 441), je třeba k neutralizaci použít činidla nevyvolávající příliš alkalickou reakci, jako jsou například hydrogenuhlíčitany alkalických kovů.

Ovšem reaktivita těchto sloučenin v bezvodém prostředí není příliš vysoká, takže uplatnění nacházejí reakce vedoucí ke vzniku polykondenzátů, snižující výtěžek monomerního diolu.

Při bezrozpouštědlových postupech je vznikající diol ve vodném prostředí nerozpustný a jsou vytvořeny podmínky pro uzavření výchozích látek, produktů neutralizace a polykondenzátů v částicích diolu.

K neutralizaci se používají alkalické uhlíčitany, hydrogenuhlíčitany, eventuálně jejich směsi s alkalickými hydroxidy (například NSR patent 1 618 403 a NSR patent 2 342 313). V izolovaném diolu je třeba snížit obsah anorganických látek, což se děje vypíráním vodou.

Toto je však zdlouhavé a nedokonalé. NSR patent 2 342 313 uvádí obsah chloru 0,2 g na kg produktu a pro postup dle NSR patentu 1 618 403 dokonce obsah 2 g chloru na kg produktu a obsah polykondenzátů 5 - 10 % hmot., respektive 10 - 20 % hmot.

Zvýšený obsah polykondenzátů vede k požadavku použití mlecích přísad při mletí diolu. Bezrozpouštědlové postupy mají dále tu nevýhodu, že pokud dojde k poruše optimálního průběhu hydrolyzy (například vlivem technické závady), stoupne v diolu obsah polykondenzátů a anorganických látek a tato snížená kvalita je v rámci použitého technologického postupu neopravitelná.

Rozpouštědlové a bezrozpouštědlové postupy přípravy lze spolu kombinovat. Například diol izolovaný z vodného prostředí je rozpouštěn v acetonu (USA patent 2 899 453), neutralizován hydrogenuhlítanem a po odstranění anorganických solí filtrací je diol z acetonového roztoku vysrážen vodou.

Je zřejmé, že bezrozpouštědlové postupy nemohou poskytnout produkt vysoké čistoty jak z hlediska obsahu chloridových iontů, tak z hlediska obsahu polykondenzátů a nečistot pocházejících z výchozího difenyldichlorsilanu.

Nyní bylo nalezeno, že difenylsilandiol v dobrém výtěžku a kvalitě lze připravit tak, že difenyldichlorsilan se za intenzivního míchání a teploty nepřevyšující 60 °C připustí do 1 až 100násobného hmotnostního množství organického rozpouštědla obecného vzorce RCOX,

kde R znamená vodík nebo alkyl o 1 až 3 atomech uhlíku a X znamená alkyl nebo alkoxylo 1 až 5 atomech uhlíku s podmínkou, že pokud R znamená vodík, X znamená pouze alkoxylo o vymezeném počtu atomů uhlíku, přičemž alespoň jeden ze dvojice R a X obsahuje nejméně 2 atomy uhlíku a 1 až 100násobného hmotnostního množství vody, načež se ke vzniklému roztoku hydrolyzátu přidá aromatický uhlovodík nebo směs aromatických uhlovodíků o vyšší teplotě varu než má použité organické rozpouštědlo, organické rozpouštědlo se oddestiluje a difenylsilandiol se izoluje.

Aromatický uhlovodík nebo směs aromatických uhlovodíků nebo jejich část lze přidat místo k získanému hydrolyzátu již k výchozím složkám.

Roztok hydrolyzátu lze promýt vodou, případně za přídavku alkalického činidla, výhodně čpavkové vody, a zfiltrovat.

Nalezený postup je výhodný tím, že hydrolyza difenyldichlorsilanu probíhá rychle, bez vývoje vedlejších plyných zplodin, způsobujících pění reakční směsi jako je tomu při použití uhlíčitánů a hydrogenuhlíčitánů, rozpouštědlovou vrstvu lze promýt, případně neutralizovat a snížit tak nebezpečí kondenzace v dalším postupu.

Získaný roztok je možno zfiltrovat k odstranění gelovitých podílů pocházejících z nečistot z výchozího difenyldichlorsilanu, případně jiných mechanických nečistot a tak dále zvýšit kvalitu konečného produktu.

Aplikací uhlovodíků ze skupiny aromátů, které se vyznačují vyšší rozpustností pro polykondenzáty a některé nečistoty z výchozího difenyldichlorsilanu než pro difenylsilandiol, lze dále selektivně snížit obsah nečistot v produktu.

Vzhledem k požadavku oddestilování níževroucího organického rozpouštědla z jeho směsi s uhlovodíkem, je žádoucí dostatečný rozdíl jejich teplot varu a z hlediska oddestilovaného množství je výhodné netvořit-li spolu azeotropní směs.

V zájmu menšího rozptylu velikosti částic difenylsilandiolu je vhodné provedení destilace organického rozpouštědla za dobrého promíchávání směsi.

Vzhledem ke kondenzačním vlastnostem silanolu je vhodné provedení destilace při nižších teplotách, což je umožněno jednak výběrem vhodného uhlovodíku, jednak provedením destilace za sníženého tlaku.

Volba uhlovodíku s relativně nízkou teplotou varu usnadňuje jeho pozdější odstranění z jeho směsi s difenylsilandiolem.

Dále uvedené příklady znázorňují provedení postupu dle vynálezu, aniž by jej omezovaly či vymezovaly.

P ř í k l a d

Do baňky bylo předloženo 600 g vody, 400 g toluenu, 700 g etylacetátu a za chlazení na 14 - 16 °C bylo za intenzivního míchání směsi připuštěno během 18 minut 100 g technického difenyldichlorsilanu o čistotě 98,55 % hmot.

Po odpuštění dolní vrstvy byla rozpouštědlová vrstva promyta 6krát 100 g vody, zfiltrována a za míchání a sníženého tlaku byly oddestilovány níže vroucí podíly. Destilační zbytek byl ochlazen, zfiltrován, filtrační koláč byl promyt 3krát 75 g toluenu a zbaven toluenu prosáváním vzduchu.

Bylo získáno 81 g produktu v podobě drobných jehliček s obsahem 1,4 ppm Cl. Výtěžek představuje 96,2 % teorie difenylsilandiolu.

Příklad 2

Do baňky bylo předloženo 1 500 g vody, 1 000 g toluenu, 1 750 g etylacetátu a za stejných podmínek jako v příkladu 1 bylo připuštěno během 30 minut 250 g difenyldichlorsilanu stejné kvality jako v příkladu 1. Další postup byl stejný jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že bylo promýváno dávkami 250 g vody a ke druhé promývací vodě bylo přidáno 5 ml čpavkové vody a koncentraci NH_3 25 % hmot. a filtrační koláč byl promyt 3krát 125 g toluenu. Bylo získáno 204 g produktu, což představuje 96,9 % teorie difenylsilandiolu. Obsah Cl byl 0,3 ppm.

Příklad 3

Do baňky bylo předloženo 600 g vody, 600 g etylacetátu a za chlazení 15 - 20 °C bylo za intenzivního míchání během 10 minut připuštěno 100 g difenyldichlorsilanu stejné kvality jako v příkladu 1.

Další postup byl stejný jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že bylo promyto 4krát a k první promývací vodě bylo přidáno 1,2 ml čpavkové vody, před destilací bylo přidáno 400 g toluenu a filtrační koláč byl promyt 3krát 100 g toluenu.

Získáno bylo 81,2 g produktu (96,2 % teorie) s obsahem 1 ppm Cl.

Příklad 4

Do předložené směsi 500 g vody, 350 g etylacetátu a 300 g toluenu bylo během 10 minut při teplotě 14 - 16 °C připuštěno 50 g difenyldichlorsilanu o čistotě dle příkladu 1. Horní vrstva nebyla promyta a byla zpracována obdobně jako v příkladu 1. Bylo získáno 40,1 g produktu (95,3 % teorie) s obsahem 1,5 ppm Cl.

Příklad 5

Postup byl obdobný jako v příkladu 3. Nasazeno bylo 150 g vody a 350 g metylizobutylketonu. Během 10 minut při teplotě 14 - 16 °C bylo připuštěno 50 g difenyldichlorsilanu. Promyto bylo 6krát 25 g vody za přidavku 0,2 ml čpavkové vody.

Před destilací bylo místo toluenu přidáno 350 g xylenu. Bylo získáno 40,5 g produktu (96,2 % teorie) s obsahem 1,5 ppm Cl.

Příklad 6

Do předložené směsi 150 g vody, 350 g etylformiátu a 200 g toluenu bylo během 10 minut při teplotě 14 - 16 °C připuštěno 50 g difenyldichlorsilanu stejné kvality jako v příkladě 1.

Promyto bylo 6krát 25 g vody za přidavku čpavkové vody. Po destilaci rozpouštědla, filtraci, promytí filtračního koláče 3krát 50 g toluenu a vysušení bylo získáno 32 g produktu (75 % teorie) s obsahem 11 ppm Cl.

Příklad 7

Postup byl obdobný jako v příkladu 3. Místo etylacetátu byl použit metyletylketon. Bylo získáno 61 g produktu (72,5 % teorie) s obsahem 2 ppm Cl.

P ř í k l a d 8

Postup byl obdobný jako v příkladu 3. Nasazeno bylo 150 g vody, 350 g butylacetátu a připuštěno bylo 50 g difenyldichlorsilanu. Roztok hydrolyzátu byl promyt 6krát 25 g vody, před destilací bylo přidáno 350 g xylenu a filtrační koláč byl promyt 3krát 50 g xylenu. Bylo získáno 39,1 g produktu (92,9 % teorie) s obsahem 11 ppm Cl.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L Ě Ž U

1. Způsob přípravy difenylsilendiolu vyznačený tím, že difenyldichlorsilan se za intenzivního míchání a teplotě nepřevyšující 60 °C připustí do 1 až 100násobného hmotnostního množství organického rozpouštědla obecného vzorce $RCOX$, kde R znamená vodík nebo alkyl o 1 až 3 atomech uhlíku a X znamená alkyl nebo alkoxyl o 1 až 5 atomech uhlíku s podmínkou, že pokud R znamená vodík, X znamená pouze alkoxyl o vymezeném počtu atomů uhlíku, přičemž alespoň jeden z dvojice R a X obsahuje nejméně 2 atomy uhlíku a 1 až 100násobného hmotnostního množství vody, načež se ke vzniklému roztoku hydrolyzátu přidá aromatický uhlovodík nebo směs aromatických uhlovodíků o vyšší teplotě varu než má použité organické rozpouštědlo, organické rozpouštědlo se oddestiluje a difenylsilendiol se izoluje.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se veškerý uhlovodík nebo jeho část nebo směs uhlovodíků nebo jejich část přidá již k výchozím složkám.

3. Způsob podle bodu 1 a 2 vyznačený tím, že roztok hydrolyzátu se promyje vodou, případně za přídavku alkalického činidla výhodně čpavkové vody a případně se zfiltruje.