



POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 377

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 G 77/46

(22) Přihlášeno 15 11 78

(21) PV 7437-78

(40) Zveřejněno 30 04 80

(45) Vydáno 30 08 82

(75)

Autor vynálezu

KMONÍČKOVÁ Světla, Ing., VENCL Josef, Ing., CSc.,
ČERMÁK Jiří, Ing., CSc., Pardubice a ZADÁK Zdeněk, Ing., CSc., Kolín

(54) Způsob přípravy blokových kopolymerů polysiloxanů s polyethery

1

Vynález se týká způsobu výroby blokových kopolymerů polysiloxanů s polyethery s dosud nepopsanými strukturami zjednodušenou technologií.

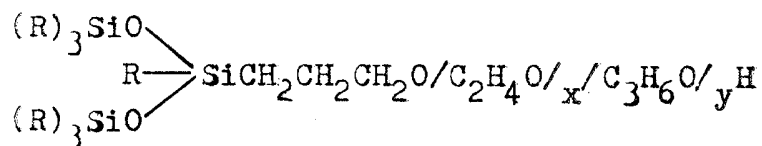
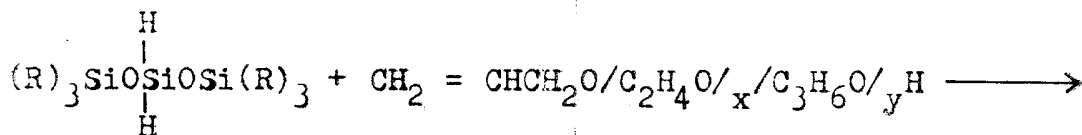
Je známo, že blokové kopolymery polysiloxanů s polyethery našly uplatnění v řadě průmyslových odvětví jako pomocné průmyslové prostředky především pak jako anti-statika a regulátory velikosti porů a stabilizátory polyurethanových pěn.

Prvním využívaným strukturním typem těchto blokových kopolymerů byly sloučeniny obsahující skupiny Si-O R'(I'), kde R' je alkylen s nejméně 2 atomy uhlíku (etylen).

2

Sloučeniny tohoto typu snadno podléhají rozkladu hydrolysou.

Z toho důvodu byla zaměřena pozornost k přípravě stabilnějších typů těchto blokových kopolymerů charakterizovaných přítomností skupin $-\text{Si}/\text{CH}_2/\text{n} - \text{O R}'(\text{II}')$, kde R' má stejný význam jako ve struktuře I' a n je o celé číslo větší než 0. Tyto sloučeniny jsou připravovány především hydrosilylační reakcí sloučeniny obsahující skupiny Si-H ve své molekule s vinyloxyalkylenoxydy. Touto reakcí lze obecně znázornit schematem 1



schema 1,

kde R je alkyl skupina, např. methyl, ethyl, decyl nebo cykloalkyl skupina např. cyklopentyl nebo cyklohexyl, aryl např. fenyl, tolyl, xylyl nebo naftyl alkylaryl např. benzyl nebo β-fenylethyl (alkenyl) např. vinyl, al-

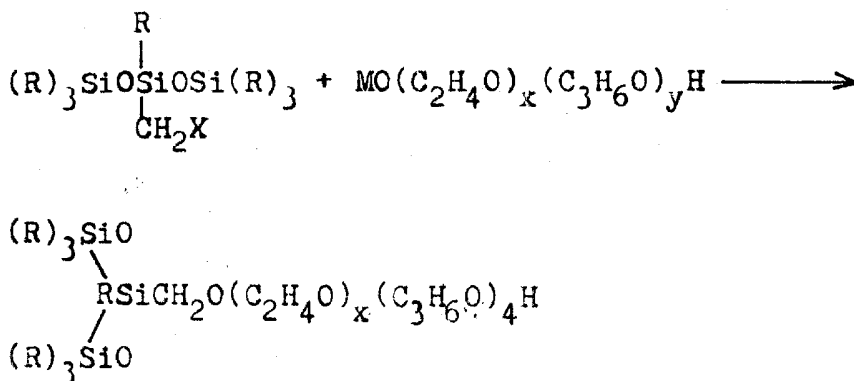
yl nebo hexenyl, cykloalkenyl např. cyklohexenyl, alkinyl, alkyloxy, aryloxy, acyloxy, karboxy, siloxy, germanoxy, stanoxo a silyl skupiny ve vhodné kombinaci

x a y jsou ≥ 1 .

Reakce probíhá v bezvodých rozpouštědlech pouze za katalyzy transičními kovy a jejich komplexními sloučeninami. Tento způsob výroby je chráněn řadou patentů chránících výrobu sloučenin nejrůznější struktury s použitím řady různých katalysátorů (viz např.

Belg. patent 620 800; Fr. pat. 1 385 096; Fr. pat. 1 411 757).

Jiným způsobem přípravy je kondenzace halogenalkyl polysiloxanů se solmi polyetherů (schema 2)



schema 2,

kde R, x a y mají výše uvedený význam, X = Cl, Br, J.

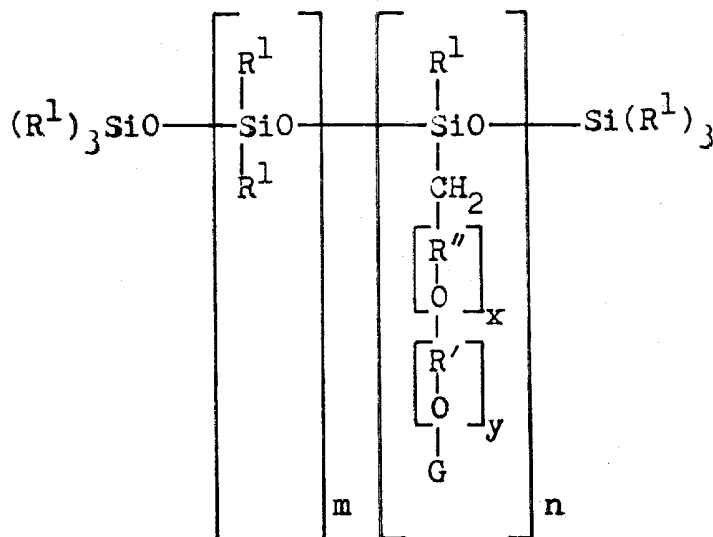
Tento způsob přípravy je chráněn např. Belg. patentem 618 786. Nevýhodou tohoto postupu je nutnost přípravy polosodné soli polyetherů s použitím sloučenin typu ROM nebo MH, kde M je alkalický kov, R alkyl.

Nyní bylo zjištěno, že tyto nevýhody lze vyloučit přímou reakcí polyalkylenoxyslou-

čenin s polyhalogenalkylpolysiloxany za použití katalysátorů, kterými jsou s výhodou soli organických i anorganických kyselin nebo kysličníky kovů.

Tato přímá reakce halogenalkylsilanů a siloxanů byla zatím realizována pouze za katalyzy terciárními aminy (Belg. patent 603 832 (1961) a Deutsch. Pat. 36 904 (1962)).

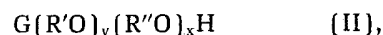
Způsob přípravy blokových kopolymerů polysiloxanů s polyetery obecného vzorce I



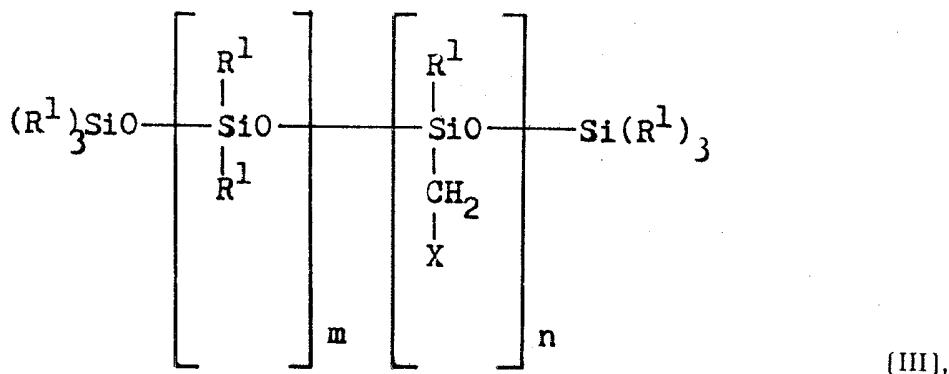
(I),

kde n = 1 až 100, m = 0 až 100, x = 0 až 100, y = 0 až 100, přičemž x + y ≥ 1, R¹ značí alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 5 nebo cykloalkyl s 5 až 6 atomy uhlíku, aryl s 6 až 10 atomy uhlíku, alkylaryl se 7 až 10 atomy uhlíku, popřípadě kombinace těchto substituentů, R' a R'' je etylen nebo propylen, G = OH, --OOCR², --OR², OCOR², --NHR², --OCONHR², --NHCOR², kde R²=R¹ kondenzací halogenmetylsiloxanů obsahují-

cích alespoň jednu halogenmetylskupinu s polyetery vzorce II



kde R', R'', G, x a y mají výše uvedený význam za přítomnosti katalyzátorů, popřípadě organického rozpouštědla, spočívá podle vynálezu v tom, že se jako halogenmetylsiloxanů použije halogensiloxanů obecného vzorce III



kde X je chlor, brom nebo jod, m, n a R¹ mají výše uvedený význam.

Reakce se pak s výhodou provádí za přítomnosti normálních nebo kyselých solí kovů se slabými kyselinami (např. uhličitán sodný nebo uhličitán draselný) a katalytického množství katalysátorů, jimiž jsou soli kovů (např. chlorid mědný, chlorid kobaltnatý, chlorid měďnatý, octan kobaltnatý, naftenát olovnatý, stearat zinečnatý) a kyslíčnicků kovů (kyslíčnick mědný nebo kyslíčnick měďnatý). V přítomnosti org. rozpouštědla (např. toluenu, xylenu, dimethylformamidu, acetonu, chloroformu, chlorbenzenu, methylethylketonu) nebo bez jeho použití při teplotách 30–300 °C, tlacích 0–3 MPa) a za použití normální nebo inertní atmosféry (dusíku, argonu) s výhodou se stálým odvodňováním reakční směsi azeotropickou destilací nebo pomocí proudícího inertního plynu.

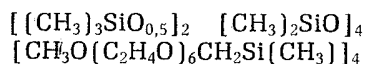
Příprava blokových kopolymerů je uvedena v následujících příkladech, které jsou uvedeny aniž by vymezovaly nebo omezovaly reakční podmínky.

Příklad 1

Do baňky vybavené teploměrem, účinným míchadlem, sestupným chladičem, kapačkou a zařízením na uvádění inertního plynu do reakční směsi, bylo předloženo 300,0 g monomethyletheru polyethylenglykolu se střední molekulovou hmotou 300,0 (obsah 7,10 % OH skupin), 68,0 g (0,64 mol) uhličitánu sodného, 3,0 g (0,015 mol) chloridu mědného, 1,3 g (0,02 gat) práškové mědi a 250 ml xylenu. Reakční směs byla za míchání probublávána dusíkem. Během zahřívání bylo pomalu přikapáno 240,0 g (0,22 mol) okta-dekamethyltetrachlormethyldekasiloxanu připraveného kyselou linearisací kohydrolyzáty trimethylchlorsilanu, dimethyldichlorsilanu a chlormethylmethyldichlorsilanu, v molárním poměru 1:2:2 a během 2,5 hodin pomalu zahřívá z pokojové teploty na 180 stupňů Celsia.

Pak byla reakční teplota snížena na 140 až 150 °C. V tomto teplotním rozmezí za stálého probublávání dusíkem a azeotropicky oddělované vody byla udržována dalších 7

hodin. Pak při teplotě 100 °C byla zfiltrována. Usazenina chloridu sodného a mědných solí na filtru byla promyta 50 ml xylenu. Filtrát byl zbaven rozpouštědla na vakuové rotační odparce. Bylo získáno 330,0 g kopolymeru, který obsahoval 1,47 % Cl. Střední molekulová hmota 1930 (vypočteno 1868) podle NMR spektra struktura polymeru odpovídá předpokládanému vzorci



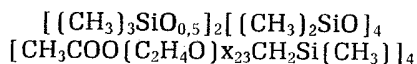
Poměr skupin dle NMR:

SiCH ₂	theor 4 skutečnost 4
SiCH ₃	theor 16 skutečnost 18
—OC ₂ H ₄	theor 24 skutečnost 28
OCH ₃	theor 4 skutečnost 4

Příklad 2

Do baňky vybavené stejně jako v příkladě 1 bylo předloženo 66,0 g monoacetylpolylethylenglykolu se střední mol. hmotou 1000, 7,6 g (0,07 mol/uhličitánu sodného, 0,4 g (0,002 g/mol) chloridu mědného, 0,2 g (0,003 gat) kovové mědi a 100 ml xylenu. Směs byla pomalu zahřívána k varu. Během zahřívání bylo pomalu přikapáno 18,1 g (0,016 mol) okta-dekamethyltetrachlormethyldekasiloxanu připraveného stejně jako v příkladě 1.

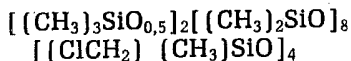
Pak byla za stálého prohánění dusíkem směs udržována ve varu. Po ochlazení, filtraci, promytí solí 50 ml xylenu a odpaření rozpouštědla bylo získáno 75 g silně viskózního oleje. NMR spektrum potvrdilo předpokládanou strukturu



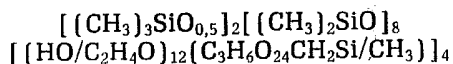
Příklad 3

Do baňky vybavené jako v příkladu 1 bylo předloženo 70,0 g polyetheru o složení OH(C H O)₁₂(C H O)₂₄ H, 8,2 (0,06 g/mol) uhličitánu draselného 0,2 g (0,01 g/mol) chloridu mědného, 0,2 g (0,015 g/mol) kyslíčnicku mědného. Směs byla bez přísavky rozpouštědla zahřívána pod normální atmosférou po dobu 1,5 hodiny na teplotu 210 °C. Během zahřívání bylo přikapáno k reakční

směsi 29,1 g chlormethylsiloxanu středního vzorce

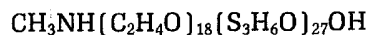


Pak byla směs 3 hodiny zahřívána na 240 °C. Po schlazení na 180 °C byla směs zfiltrována. Byl získán viskozni olej, jehož struktura odpovídala dle NMR spekter předpokládanému vzorci

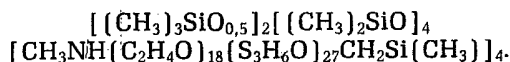


Příklad 4

Byl proveden stejně jako příklad 2, ale xylen byl nahrazen benzenem a polyether měl složení

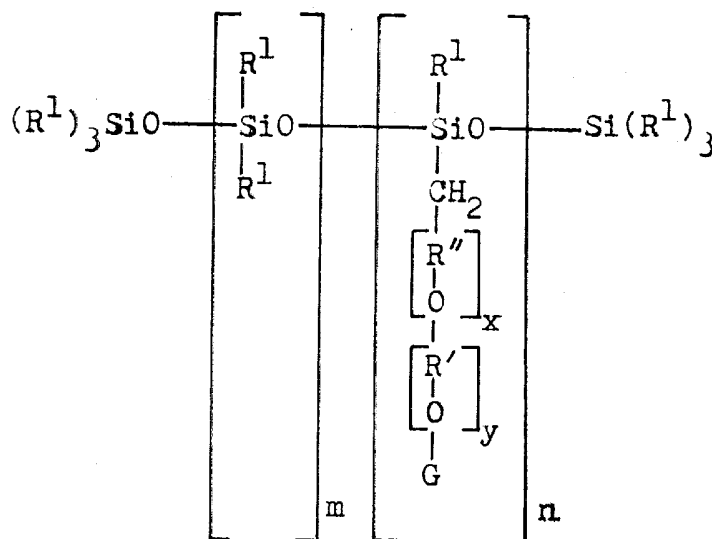


Bylo získáno 88,0 g silně viskozního oleje, jehož struktura dle NMR odpovídala předpokládané struktuře



PŘEDMĚT VYNÁLEZU

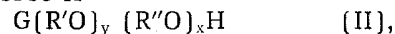
Způsob přípravy blokových kopolymerů polysiloxanů s polyethery obecného vzorce I



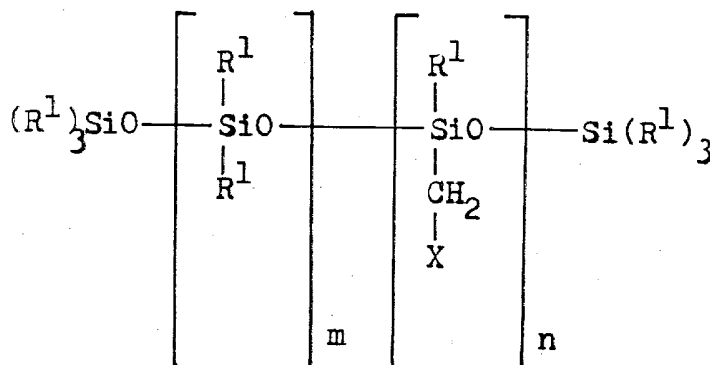
(I),

kde $n = 1$ až 100, $m = 0$ až 100, $x = 0$ až 100, $y = 0$ až 100, přičemž $x+y \geq 1$, R^1 značí alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 5 nebo cykloalkyl s 5 až 6 atomy uhlíku, aryl s 6 až 10 atomy uhlíku, alkylaryl se 7 až 10 atomy uhlíku, popřípadě kombinace těchto substituentů, R' a R'' je etylen nebo propylen, $\text{G} = \text{OH}$, $-\text{OOCR}$, $-\text{OR}^2$, $-\text{OCOR}^2$, $-\text{NHR}^2$, $-\text{OCONHR}^2$, $-\text{NHCOR}^2$, kde R^2 je R^1 ,

kondenzaci halogenmethylsiloxanů obsahujících alespoň jednu halogenmethylskupinu s polyethery vzorce II



kde R' , R'' , G , x a y mají výše uvedený význam za přítomnosti katalyzátorů, popřípadě organického rozpouštědla význačný tím, že se jako halogenmethylsiloxanů použije halogensiloxanů obecného vzorce III



(III),

kde X je chlor, brom nebo jod, m , n a R^1 mají výše uvedený význam.