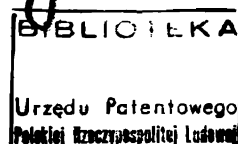


CO8g 31/09.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46104

Kl. 39 ^{6531/09}₁₃₀

Institut für Silikon-und Fluorkarbon-Chemie
Radebeul, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania alkenylochlorowcosilanów

Patent trwa od dnia 11 września 1957 r.

Pierwszeństwo: 1 czerwca 1957 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Alkenylochlorowcosilany są ważne przy wytwarzaniu plastomerów i elastomerów. Obok usieciowania atomów krzemu przez atomy tlenu osiągalnego przez hydrolizę, można spowodować u nich ważne i konieczne dla wielu celów dalsze usieciowanie i rozbudowę łańcucha przez polimeryzację nienasyconych grup węglowodorowych. Grupy alkenylowe polisiloksanów mogą ulegać dalszej polimeryzacji, mogą jednak także reagować z nienasyconymi grupami innych związków z wytworzeniem polimerów mieszanych. Alkenylochlorowcosilany stosuje się również do nadawania szkłu i wyrobom ceramicznym itp. właściwości hydrofobowych, poza tym do szlichtowania włókien szklanych, a szczególnie do nadawania zwiększonej przyczepności poliestrów, żywic poliepoksydowych i innych polioplastów do włókien szklanych przy wytwarzaniu materiałów warstwowych i mas prasowanych wzmocnionych włóknami szklanymi. Alkenylochlorowcosilany zostają po odszczepie-

niu ich grup chlorowcowych silnie związane z powierzchnią szkła, a grupy alkenylowe mogą ulegać polimeryzacji mieszanej na przykład z żywicami poliestrowymi. Uwolnione na skutek hydrolizy grupy OH mogą reagować na przykład z żywicami epoksydowymi. W ten sposób można osiągnąć lepszą przyczepność tych materiałów oraz ich zwiększoną odporność na wodę. Materiały te poza tym można przerabiać z korzyścią z gumą silikonową.

Znane dotychczas pośrednie sposoby wytwarzania alkenylochlorowcosilanów na przykład z chlorowcosilanów i alkenylozwiązków Grignarda, z alkenylochlorowców z krzemem albo z chlorowcosilanami (patent Niemieckiej Republiki Federalnej nr 936445) i z olefin i chlorowcosilanów (patent brytyjski nr 670617, patent szwajcarski nr 279280) dają na ogół złe wydajności. Z powodu przebiegu reakcji ubocznych w pierwszym sposobie i przez niekorzystny wpływ temperatur i ciśnień w pozostałych wy-

mientionych sposobach powstają trudności, które niekorzystnie wpływają na wydajność pożądanych związków alkenylochlorowcosilanowych.

Alkenylochlorowcosilany wytwarzano także w ten sposób, że z chlorowcoalkilochlorowcosilanów odszczepiano termicznie chlorowcowodór. Znana jest piroliza chlorowcoalkilochlorowcosilanów w postaci pary na nieglazurowanej porcelanie w temperaturze 500° C (patent Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2573390) i odszczepianie chlorowcowodoru w obecności takich substancji jak na przykład chinoliny, która dzięki temu, że częściowo bezpośrednio wiąże chlorowdór, wpływa korzystnie na odszczepianie (J. Amer. Chem. Soc. 67) 1945/1813).

Także chlorek glinowy był stosowany jako katalizator do odszczepiania chlorowcowodoru (Ind. Engng. Chem. 46) 1945/2363).

Proponowano również odszczepiać chlorowcowodór z chlorowcoalkilochlorowcosilanów w postaci pary w temperaturze do +500° C na krzemie (patent Niemieckiej Republiki Demokratycznej nr 13480). Otrzymano przy tym stosunkowo dużo trójchlorosilanu i czterochorku krzemu jako produkty uboczne, z których trzeba było oddzielać alkenylochlorowcosilany.

Wydajność alkenylochlorowcosilanów w dotychczas znanych sposobach osiągały najczęściej tylko 50%, przy czym ilość niepożądanych produktów ubocznych jest wysoka. Oddzielenie tych produktów następuje również trudnościami.

Stwierdzono, że sposób podany w opisie patentowym Niemieckiej Republiki Demokratycznej nr 13480 można znacznie uprościć, jeżeli pracuje się w temperaturze wrzenia albo poniżej temperatury wrzenia zastosowanego chlorowcoalkilochlorowcosilanu, praktycznie więc w fazie ciekłej. Temperatura wrzenia zależy przy tym naturalnie od zastosowanego ciśnienia. Przez częściowo przedłużone działanie ciepła aż do temperatur wrzenia osiąga się nieoczekiwane odszczepienie chlorowcowodoru, który odprowadza się w postaci gazowej. Sposobem według wynalazku chlorowcoalkilochlorowcosilany ogrzewa się w kotle z nasadzoną kolumną frakcjonującą przy mieszaniu aż do odszczepienia się chlorowcowodoru, w każdym razie ogrzewając do temperatury wrzenia. Temperaturę w kotle trzeba przy tym tak nastawić, ażeby wytworzony alkenylochlorowcosilan można było oddzielić na drodze destylacji i wyosobnić w postaci czystej w kolumnie frakcjonującej. Wy-

tworzony chlorowcowodór uchodzi w postaci gazowej nad kolumną.

W sposobie tym nie otrzymuje się żadnych wysokowrzących pozostałości, które powstają w wyżej wymienionych procesach z powodu działania katalizatora jak chlorku glinu itp. albo na skutek działania wysokich temperatur na powstające produkty.

Dzięki stosowaniu niskich temperatur w sposobie według wynalazku unika się w odróżnieniu do sposobu podanego w opisie patentowym Niemieckiej Republiki Demokratycznej nr 13480 reakcji ubocznych występujących w wysokim stopniu na skutek powstawania chlorowcowodoru jak i odszczepiania się grup alkilowych z produktów wyjściowych z równoczesnym tworzeniem się czterochlorowcosilanów, co wpływa na obniżenie wydajności. Ilości występującego czterochorku krzemu są w tym sposobie bardzo małe.

Z powodu niskich temperatur reakcji unika się w wysokim stopniu izomeryzacji chlorowcoalkilochlorowcosilanów, tak że obok pożądanego związku alkenyloвого tworzy się mało izomerów.

Szczególną korzyścią obok wysokiej wydajności alkenylohalogenosilanów jest to, że na ogół nie jest konieczna specjalna przeróbka produktów reakcji z tej przyczyny, że nie ma zanieczyszczeń powstających w reakcjach ubocznych i to, że destylat jest już dostatecznie czysty.

Proces według wynalazku można także prowadzić w sposób ciągły, jeżeli ciągle doprowadzanie materiału wsadowego do kotła następuje w takim stopniu, w jakim zostaje odprowadzany wytworzony związek alkenylowy. Reakcję można prowadzić także pod ciśnieniem zmniejszonym albo podwyższonym. Odszczepienie chlorowcowodoru przyspieszają produkty drobnoziarniste o dużej powierzchni i katalitycznie działające jak drobno zmielone żelazo, krzem, żelazokrzem, miedź itd. Zastosowany w tym celu krzem nie reaguje praktycznie na czterochlorek krzemu.

Przykład I. 960 g β -chloropropylotrójchlorosilanu (temperatura wrzenia 163° C) ogrzewa się w 1½ litrowej kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło, termometr, kolumnę frakcjonującą z urządzeniem do zdejmowania i chłodnicę z około 40 g drobnoziarnistego żelazo-krzemu do temperatury około 150° C. Nastę-

puje powolne wywiązywanie się chlorowodoru, który odbiera się poprzez chłodnicę. Po około 30—40 godzinach zaczyna się odbierać na głowicy kolumny wytworzony alkylotrójchlorosilan (temperatura wrzenia 117—119° C) w temperaturze między 115—126° C. Otrzymuje się 635 g destylatu, co wynosi przy uwzględnieniu 100 g nieprzereagowanego, dającego się z powrotem odzyskać nierozłożonego materiału wyjściowego 89% wydajności teoretycznej. Powtórne frakcjonowanie tej mieszaniny wykazało, że zawarty w niej propenylotrójchlorosilan (temperatura wrzenia 125—126° C) wynosił tylko około 7,6%. Z przykładu widać, że proces można przeprowadzić w sposób ciągły.

Przykład II. 400 g β -chloroetylotrójchlorosilanu (temperatura wrzenia 152° C) i około 15 g drobnoziarnistego żelazokrzemu przerabia się jak w przykładzie I. W przeciągu około 100 godzin odbiera się w sposób ciągły na głowicy kolumny w temperaturze 90—95° C wytworzony winylotrójchlorosilan (temperatura wrzenia 92—93° C). Otrzymuje się 240 g destylatu co przy przereagowaniu 375 g β -chloroetylotrójchlorosilanu wynosi 78,5% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania alkenylochlorowcosilanów przez termiczne odszczepianie chlorowcowodoru z chlorowcoalkilochlorowcosilanów, znamienny tym, że chlorowcoalkilochlorowcosilany ogrzewa się do temperatury wrzenia albo poniżej tej temperatury, po czym po odpędzeniu uwalniającego się chlorowodoru odbiera się wytworzone alkenylochlorowcosilany.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że proces prowadzi się w sposób ciągły.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że proces prowadzi się pod zmniejszoną albo pod zwiększonym ciśnieniem.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że w celu przyspieszenia reakcji proces prowadzi się w obecności substancji sproszkowanych o szczególnie dużej powierzchni, jak proszku z miedzi, żelaza, krzemu, żelazokrzemu i innych.

Institut für Silikon-
und Fluorkarbon-Chemie
Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy

