

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 97290

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C08g 31/36

Zgłoszono: 11.11.75 (P. 184639)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl². C08G 77/06

Zgłoszenie ogłoszono: 28.02.77

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1980

Twórcy wynalazku: Zygmunt Lasocki, Jan Dul, Marian Jarosz

Uprawniony z patentu : Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania termotopliwych i termoplastycznych żywic silikonowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania termotopliwych i termoplastycznych żywic silikonowych stosowanych w podwyższonej temperaturze w stanie uplastycznionym lub ciekłym, głównie do wykonywania izolacji elektrycznych.

Znany jest dotychczas sposób wytwarzania szybkoschnących termoutwardzalnych żywic silikonowych, który polega na częściowej estryfikacji trójfunkcyjnych organochlorosilanów, takich jak metylotrójchlorosilan lub fenylotrójchlorosilan oraz hydrolizie produktów estryfikacji w roztworach wodnych, zawierających rozpuszczalne lub o ograniczonej rozpuszczalności w wodzie alkohole alifatyczne lub aromatyczne.

Znanych jest również szereg sposobów wytwarzania lakierniczych termoutwardzalnych żywic silikonowych z mieszaniny dwu- i trójfunkcyjnych organochlorosilanów, których podstawowe własności powłokowe zależą głównie od zawartości grup organicznych, mierzonej stosunkiem molowym tych grup do krzemu. W miarę obniżania się zawartości grup organicznych w żywicy, to znaczy w miarę zbliżania się stosunku molowego grup organicznych i krzemu do jedności, należy coraz bardziej łagodzić warunki kohydrolizy, najczęściej przez zwiększenie ilości alkoholi dodawanych do wodnych roztworów, w których prowadzi się hydrolizę monomerów. W przeciwnym razie otrzymuje się żywice w postaci nietopliwych, galaretowatych lub proszkowych bezużytecznych żeli nierozpuszczalnych w żadnym rozpuszczalniku organicznym. Żywice te można przeprowadzić w rozpuszczalne w wodzie organosilikoniany na drodze reakcji ze stężonymi roztworami wodorotlenków metali alkalicznych.

Sposób wytwarzania termotopliwych i termoplastycznych żywic silikonowych według wynalazku polega na tym, że częściowo zestryfikowane, trójfunkcyjne chlorosilany o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza alkil, alkenyl lub aryl, na przykład metyl, etyl, winyl, allyl, fenyl i naftyl alkoholami alifatycznymi i aromatycznymi jednowodorotlenowymi o wzorze ogólnym 2, w którym R' oznacza alkil lub aryl, na przykład n-butył, cykloheksyl i fenyl lub wielowodorotlenowymi o wzorze ogólnym 3, w którym R'' oznacza arylen, resztę bisfenolu określoną wzorem ogólnym 4, lub resztę eteru bisfenolu określoną wzorem ogólnym 5, w którym X oznacza wodór lub grupę metylową, poddaje się hydrolizie w obecności związków wiążących wydzielający się

chlorowodor i uniemożliwiających powstawanie w środowisku reakcji lokalnych, wysokich stężeń kwasu solnego, jak nawilżone węglany metali alkalicznych i/lub ziem alkalicznych, zawierające 5–30% wagowych wody, do chwili uzyskania pH środowiska reakcji 3–7, przy czym na 1 mol organochlorosilanu stosuje się co najmniej 0,6 mola węglanu. Następnie ekstrahuje się ze środowiska reakcji żywice za pomocą rozpuszczalników z grup węglowodorów aromatycznych, najkorzystniej toluenu, po czym oddestylowuje się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem.

W sposobie według wynalazku do estryfikacji organotrójchlorosilanów stosuje się na 1 mol trójfunkcyjnego organochlorosilanu 0,1–0,9 moli alkoholu.

Sposób wytwarzania termotopliwych i termoutwardzalnych żywic silikonowych według wynalazku przeprowadza się także drogą bezpośredniej kohydrolizy mieszanin dwu- i trójfunkcyjnych organochlorosilanów o wzorach ogólnych 1 i 6, w których R ma wyżej podane znaczenie, za pomocą nawilżonych węglanów metali alkalicznych i/lub ziem alkalicznych.

W sposobie według wynalazku stosunek molowy mieszaniny dwu- i trójfunkcyjnych organochlorosilanów wynosi 1 : 1–1 : 4.

Użycie w sposobie według wynalazku do procesu hydrolizy częściowo zestryfikowanych, trójfunkcyjnych monomerów lub mieszaniny monomerów dwu- i trójfunkcyjnych w charakterze źródła i jednocześnie nośnika wody nawilżonych węglanów metali alkalicznych i/lub ziem alkalicznych pozwala na otrzymanie żywic różniących się zasadniczo właściwościami od żywic otrzymanych z tych samych monomerów użytych w tych samych proporcjach lecz hydrolizowanych według znanych sposobów.

Wytworzone sposobem według wynalazku żywice posiadają postać twardej, szklistej i przezroczystej masy topiącej się i upłynniającej w temperaturze 40–150°C w zależności od rodzaju i stosunków molowych użytych w syntezie substratów.

Otrzymane sposobem według wynalazku żywice wykazują pod względem niektórych własności fizycznych pewne podobieństwo do wosków organicznych z grupy węglowodorów parafinowych i mogą być przez analogię nazywane potocznie woskami silikonowymi. Żywice te zachowują podstawowe własności charakterystyczne dla polimerów silikonowych, jak na przykład bardzo dobre własności dielektryczne oraz własności hydrofobowe i antyadhezyjne. Przeciętna procentowa zawartość krzemu w żywicy w zależności od rodzaju i wzajemnych proporcji substratów waha się w granicach 10–30% wagowych, zaś przeciętny średni ciężar cząsteczkowy 1500–4000.

Żywice według wynalazku nie podtrzymują palenia i mogą być z powodzeniem stosowane w charakterze zalew i mas elektroizolacyjnych wszędzie tam, gdzie występują szczególne zagrożenia pożarowe. Ponadto żywice te są przydatne do wykonywania izolacji w układach elektrycznych pracujących w niezbyt wysokich temperaturach, ze względu na możliwość naprawy lub wymiany zużytych elementów w układzie przez lokalne wytopienie żywicy, co jest rzeczą praktycznie niemożliwą w przypadku stosowania tworzyw chemoutwardzalnych jak na przykład żywice epoksydowe.

Niżej podane przykłady ilustrują bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. Do 211,5 części wagowych fenylotrójchlorosilanu dodano w ciągu 30 minut 50,5 części wagowych cykloheksanolu, a następnie podczas intensywnego mieszania dodano w ciągu 110 minut 137,3 części wagowe węglanu potasu zawierającego 15,4% wagowych wody, w postaci zawiesiny w toluenie. Po dodaniu węglanu mieszanie kontynuowano do chwili uzyskania pH środowiska reakcji – 3. W celu wyekstrahowania żywicy ze środowiska reakcji, wprowadzono 300 części wagowych toluenu, po czym odsączono ekstrakt polimeru, przemyto pozostały osad drukrotnie 100 częściami wagowymi toluenu i pH połączonych ekstraktów doprowadzono do wartości 5,8 używając do tego celu kilka kropel kilkuprocentowego roztworu chlorowodoru w butanolu. Następnie oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze azotu rozpuszczalnik do zaniku kropel kondensatu. Po zakończeniu destylacji ochłodzono ciekły polimer do temperatury 130°C i wylano na tackę z folii aluminiowej, gdzie pozostawiono go do zakrzepnięcia na twardą, szklistą masę o temperaturze mięknięcia 48°C i masie cząsteczkowej 1950 ± 100 .

Przykład II. Do 149,5 części wagowych metylotrójchlorosilanu dodano w ciągu 30 minut 50,5 części wagowych cykloheksanolu. Dalej postępowano analogicznie jak w przykładzie I. W efekcie otrzymano twardą, szklistą masę o temperaturze mięknięcia 61°C i masie cząsteczkowej 2800 ± 150 .

Przykład III. Do 161,5 części wagowych winylotrójchlorosilanu dodano w ciągu 30 minut 50,5 części wagowych cykloheksanolu. Dalej postępowano analogicznie jak w przykładzie I. W efekcie otrzymano twardą, szklistą masę o temperaturze mięknięcia 57°C i masie cząsteczkowej 2400 ± 100 .

Przykład IV. Do 211,5 części wagowych fenylotrójchlorosilanu dodano 47 części wagowych stopionego fenolu i całość ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 140–160°C w ciągu 3,5 godziny. Dalej postępowano analogicznie jak w przykładzie I. Po wyekstrahowaniu, przesączeniu i oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymano polimer o temperaturze mięknięcia 97°C i masie cząsteczkowej 3800 ± 150 .

Przykład V. Do 211,5 części wagowych fenylotrójchlorosilanu dodano 68,4 części wagowe 2,2'-bis(p-hydroksyfenylo)-propanu i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 150°C w ciągu 4 godzin. Dalej postępowano analogicznie jak w przykładzie I. Otrzymano polimer, który upłynniał się w temperaturze 120°C.

Przykład VI. Do 1 mola fenylotrójchlorosilanu dodano 0,3 mola 1,1'-izopropylideno-bis-(p-fenyleno-oksy)-dwuetanolu-2, i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 170–180°C w czasie 5 godzin. Dalsze czynności wykonano w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymano polimer o temperaturze mięknięcia 55°C i masie cząsteczkowej 2200 ± 100 .

Przykład VII. Do 1 mola fenylotrójchlorosilanu dodano 0,3 mola 1,1'-izopropylideno-bis-(p-fenyleno-oksy)-dwupropanolu-2 i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 170–180°C w ciągu 6 godzin. Po wykonaniu dalszych czynności jak w przykładzie I otrzymano polimer o temperaturze mięknięcia 50°C i masie cząsteczkowej 1930 ± 70 .

Przykład VIII. Do 211,5 części wagowych fenylotrójchlorosilanu dodano 126,5 części wagowych dwufenyldwuchlorosilanu i zobojętniono uwodnionym węglanem postasu. Postępując dalej jak w przykładzie I otrzymano polimer o temperaturze mięknięcia 107°C i masie cząsteczkowej 3200 ± 150 .

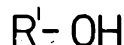
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania termotopliwych i termoplastycznych żywic silikonowych przy zastosowaniu częściowej estryfikacji związkami organicznymi, posiadającymi reaktywne grupy wodorotlenowe, najkorzystniej alkoholami, glikolami, fenolami lub bisfenolami, z n a m i e n n y t y m, że częściowo zestryfikowane, trójfunkcyjne chlorosilany o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza alkil, alkenyl lub aryl, jak metyl, etyl, winyl, alil, fenyl i naftyl, alkoholami alifatycznymi i aromatycznymi jednowodorotlenowymi o wzorze ogólnym 2, w którym R' oznacza alkil lub aryl, jak n-butyl, cykloheksyl i fenyl lub alkoholami wielowodorotlenowymi o wzorze ogólnym 3, w którym R'' oznacza arylen, resztę bisfenolu określoną wzorem 4 lub resztę eteru bisfenolu określoną wzorem 5, w którym X oznacza wodór lub grupę metylową, poddaje się hydrolizie w obecności nawilżonych węglanów metali alkalicznych lub ziem alkalicznych, zawierających 5–30% wagowych wody, przy czym reakcję hydrolizy prowadzi się do chwili uzyskania $\text{pH} = 3-7$, a następnie ekstrahuje się ze środowiska reakcji żywicę za pomocą rozpuszczalników organicznych, najkorzystniej toluenu, po czym po przesączeniu i odpędzeniu rozpuszczalnika wyodrębnia się w znany sposób żywicę mięknącą w zakresie temperatur 25–150°C:

2. Sposób wytwarzania termotopliwych i termoplastycznych żywic silikonowych, z n a m i e n n y t y m, że trójfunkcyjne organochlorosilany o wzorze ogólnym 1, zmieszane z dwufunkcyjnymi organochlorosilanami o wzorze ogólnym 6, w których R ma znaczenie podane w zastrz. 1, poddaje się hydrolizie w obecności nawilżonych węglanów metali alkalicznych lub ziem alkalicznych, zawierających 5–30% wagowych wody, do chwili uzyskania $\text{pH} = 3-7$, a następnie ekstrahuje się ze środowiska reakcji żywicę za pomocą rozpuszczalników aromatycznych, najkorzystniej toluenu, po czym po przesączeniu i odpędzeniu rozpuszczalnika wyodrębnia się w znany sposób żywicę mięknącą w zakresie temperatur 25–150°C.



wzór 1

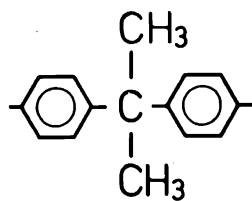


wzór 2

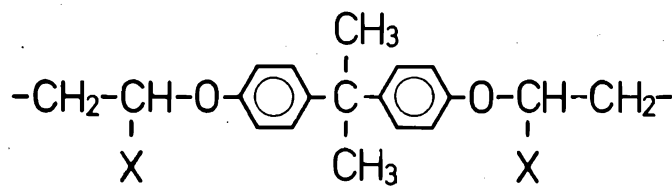


wzór 3

97 290



wzór 4



wzór 5



wzór 6