

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 97995

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 21.11.75 (P. 184924)

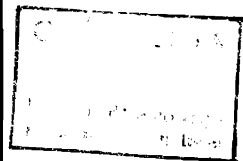
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1980

MKP C08g 31/36

Int. Cl.² C08G 77/06



Twórca wynalazku: Zygmunt Lasocki, Zygmunt Słówko, Jan Dul

Uprawniony z patentu : Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania żywic silikonowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic silikonowych z mieszaniny monomerów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza rodnik alkilowy lub aryłowy, X oznacza zdolne do hydrolizy atomy chloru lub grupy alkoksylowe, zaś $y = 1-3$, o polepszonych właściwościach mechanicznych, stosowanych szczególnie jako lakiery elektroizolacyjne, lepiszcza do wyrobu laminatów szklanosilikonowych, a także jako emalie i lakiery ochronne.

Dotychczas żywice silikonowe wytwarza się drogą hydrolizy i polikondensacji mieszaniny monomerów, najczęściej z organochlorosilanów lub organoalkoksylanów o stosunku molowym grup organicznych do krzemu równym $1-1,7$. Sposoby wytwarzania żywic silikonowych znane są z polskich opisów patentowych nr 49957, 59528, 68780 oraz 78575.

Sposób wytwarzania żywic silikonowych według wynalazku polega na tym, że mieszaninę monomerów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia, poddaje się estryfikacji alkoholami dwuwodorotlenowymi, najkorzystniej 1,1'-izopropylideno-bis(p-fenyleno-oksy)-dwuetanolem-2 i 1,1'-izopropylideno-bis(p-fenyleno-oksy)-dwupropanolem-2. Po zakończeniu estryfikacji monomery poddaje się w znany sposób hydrolizie i polikondensacji, korzystnie przy zastosowaniu nie mieszających się z wodą rozpuszczalników organicznych, jak toluen lub ksylen, oraz alkoholi alifatycznych lub cykloalifatycznych zawierających 2-6 atomów węgla w cząsteczce.

W sposobie według wynalazku na 1 mol krzemu w mieszaninie użytych monomerów stosuje się 0,01-0,4 mola alkoholu alifatycznego lub cykloalifatycznego.

Występująca w sposobie według wynalazku transestryfikacja, wbudowanych do cząsteczki żywicy podczas hydrolizy lub estryfikacji niższych monofunkcyjnych alkoholi, a także termiczna polikondensacja tych związków z grupami silanolowymi powoduje polepszenie właściwości końcowych żywic, mianowicie wzrost wytrzymałości mechanicznej żywicy oraz elastyczność, przyczepność i spoistość powłok.

Sposób według wynalazku ilustrują bliżej niższe podane przykłady.

Przykład 1. 0,4 mola fenylotrójchlorosilanu ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze $170-200^{\circ}\text{C}$ i pod chłodnicą zwrotną z 0,22 mola 1,1'-izopropylideno-bis(p-fenyleno-oksy)-dwupropanolu-2 i po ochłodzeniu

dołączono 0,6 mola fenylotrójchlorosilanu, 2,3 mola dwumetylodwuchlorosilanu, 1,5 mola metylotrójchlorosilanu i 12 moli toluenu. Otrzymany roztwór wkrapiano przy ciągłym mieszaniu w czasie 4 godzin w temperaturze 20–30°C do 4 moli cykloheksanolu i 144 moli wody. Odkwaszony roztwór żywicy zatężano do 60% i poddano polikondensacji alkalicznej w temperaturze 25–35°C wobec alkoholowego roztworu KOH jako katalizatora. Proces polikondensacji przerwano po osiągnięciu trzykrotnego wzrostu lepkości w stosunku do lepkości początkowej roztworu żywicy przez zobojętnienie alkoholowym roztworem chlorowodoru. Otrzymaną żywicę użyto do utwardzenia powłok, które odznaczały się bardzo dobrą elastycznością i przyczepnością, niespotykaną wśród znanych żywic silikonowych wytrzymałością na ścieranie i zarysowanie, a także wysoką odpornością na rozpuszczalniki organiczne oraz wysoką porowatością.

Przykład II. Do 1 mola fenylotrójchlorosilanu wdroplono 0,1 mola alkoholu etylowego i po dodaniu 0,3 mola 1,1'-izopropylideno-bis(p-fenyleno-oksy)-dwuetanolu-2, mieszaninę ogrzewano jak w przykładzie I. Po ochłodzeniu dodano 2,27 mola metylotrójchlorosilanu i dozowano przy ciągłym mieszaniu 2 mole alkoholu izopropylowego. Po wdrożeniu w ciągu 1 godziny alkoholu, dodano 0,45 mola dwufenylodwuchlorosilanu i 0,20 mola dwumetylodwuchlorosilanu, po czym hydrolizowano w 130 molach wody i 7 molach alkoholu izopropylowego. Po zakończeniu hydrolizy, odkwaszeniu roztworu żywicy i zatężeniu do 60%, przeprowadzono polikondensację wobec 0,1% naftenianu cynku w temperaturze 130°C. Tak otrzymana żywica odznaczała się bardzo dobrą płynnością i dobrymi właściwościami sklejającymi i nadawała się do wytwarzania laminatu oraz emalii ochronnej, na przykład z brązem aluminiowym, cynkowym itp.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania żywic silikonowych z mieszaniny monomerów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza rodnik alkilowy lub arylowy, X oznacza zdolne do hydrolizy atomy chloru lub grupy alkoksylowe, zaś $y = 1-3$ drogą estryfikacji, hydrolizy oraz polikondensacji, z n a m i e n n y t y m, że estryfikację monomerów prowadzi się za pomocą alkoholi dwuwodorotlenowych, najkorzystniej 1,1'-izopropylideno-bis(p-fenyleno-oksy)-dwuetanolu-2 i 1,1'-izopropylideno-bis(p-fenyleno-oksy)-dwupropanolu-2, przy czym na 1 mol krzemu w mieszaninie użytych monomerów stosuje się 0,01–0,4 mola alkoholu dwuwodorotlenowego, po czym otrzymane estrы poddaje się znanymi sposobami hydrolizie oraz polikondensacji, korzystnie przy użyciu rozpuszczalników organicznych, jak toluen albo ksylene oraz alkoholi alifatycznych lub cykloalifatycznych zawierających 2–6 atomów węgla w cząsteczce.

