



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

262370

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 77/16

(22) Přihlášeno 30 12 86
(21) PV 10 205-86.A

(40) Zveřejněno 16 08 88
(45) Vydáno 15 06 89

(75)
Autor vynálezu

URBAN MIROSLAV ing., ČESKÝ BROD
SKÁLOVÁ TAĀANA, KOLÍN

(54) Způsob výroby α,ω -polydimethylsiloxandiolů

Rešení se týká způsobu výroby výševiskózních polydimethylsiloxandiolů. Podstata spočívá v tom, že k výchozí směsi cyklických dimethylsiloxanů se přidá definované množství lineárních oligomerních polydimethylsiloxandiolů, jež účinkují jako terminační činidlo. Tato směs se zbaví vody oddestilováním 7 až 15 % hmot. násady. Po přidání kvarterní báze ve formě tetramethylamoniumsiloxanolátu proběhne polymerace a ekvilibrace. Katalyzátor se pak dezaktivuje zvýšením teploty a produkt se demonomerizuje vakuovou destilací.

Předmět vynálezu se týká způsobu přípravy alfa,omega-polydimethylsiloxandiolů o viskozitě 60-1 000 Pas. Tyto alfa-omega-polydimethylsiloxandioly o vyšší viskozitě se používají pro výrobu nízkomodulových konstrukčních typů silikonových tmelů.

Dosavadní způsob výroby polydimethylsiloxandiolů například podle čs. patentu č. 159 315 se provádí tak, že směs oligomerních cyklických dimethylsiloxanů se polymeruje účinkem tetramethylamoniumsloxanolátu. Po proběhnutí polymerace se do reakční směsi přidá v odměřeném množství voda, jež účinkuje jako terminační činidlo a po proběhnutí ekvilibraci se katalyzátor deaktivuje zvýšenou teplotou. Nevýhodou tohoto postupu je špatná reprodukovatelnost výroby, způsobená přidáváním malých množství vody - nemísitelné fáze do reakční směsi o značné viskozitě.

Způsob výroby podle patentu SSSR č. 184 453 se provádí tak, že směs cyklických oligodiorganosiloxanů se polymeruje při zvýšené teplotě a tlaku v přítomnosti vodní páry a alkalického hydroxidu. Nevýhodou je špatná reprodukovatelnost, nutnost neutralizace katalyzátoru a přítomnosti iontových nečistot v produktu.

Je rovněž znám způsob výroby polydimethylsiloxandiolů podle SSSR patentu 914 579, kde se polymeruje směs cyklických dimethylsiloxanů v přítomnosti tetramethylamoniumsloxanolátu a N,N-dimethylformamidu spojená s nutností jeho odstranění po demonomerizaci a s následnou jeho regenerací.

Je rovněž znám způsob výroby polydimethylsiloxandiolu podle patentu USA č. 3 903 047, kde se polymeruje směs cyklických dimethylsiloxanů v přítomnosti nízkomolekulárních alfa,omega-polydimethylsiloxandiolů procesem heterogenní katalýzy za použití pevných katalyzátorů majících aktivní kyselý vodík. Nevýhodou je nutnost neutralizace katalyzátoru a nemožnost jeho odfiltrování u vyšších viskozit polymerů.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy alfa-omega-polydimethylsiloxandiolů o viskozitě 60-1 000 Pas polymerací směsi lineárních organosiloxanů obecného vzorce I



kde n je rovno nebo větší než 3, a cyklických organosiloxanů obecného vzorce II



kde n má stejný význam jako ve vzorci I, v přítomnosti tetramethylamoniumsloxanolátu za zvýšené teploty 95-105 °C do rovnovážného stavu s následující deaktivací katalyzátoru zvýšením teploty na 150-170 °C a odstranění nízkomolekulárních těkavých podílů vakuovou demonomerizací vyznačující se tím, že složení výchozí směsi lineárních organosiloxanů obecného vzorce I a cyklických organosiloxanů obecného vzorce II se upraví tak, aby obsah lineárních organosiloxanů I činil 0,5-5 % hmot. v závislosti na požadované viskozitě konečného alfa,omega-polydimethylsiloxandiolu.

Způsob podle vynálezu je dále popsán v příkladech.

P ř í k l a d 1

Do reaktoru s míchadlem bylo nasazeno 380 hmot. dílů směsi cyklických dimethylsiloxanů o složení 85 % hmot. oktamethylcyklotetrasiloxanu (D₄) a 15 % hmot. hexamethylcyklotrisiloxanu (D₃) 34 hmot. díly hydrolyzátu dimethyldichlorsilanu (DDS) obsahujícího 50 % směsi cyklických dimethylsiloxanů D₃, D₄, D₅ a 50 % lineárních polygomerních polydimethylsiloxandiolů. Po ohřevu směsi na 110 °C bylo oddestilováno za tlaku 2 000 Pa do předlohy 54 hmot. díly směsi cyklických dimethylsiloxanů. Obsah vody v násadě byl zjištěn 40 ppm. Po vytemperování na 105 °C bylo přidáno 4,7 hmot. dílů TMAS s obsahem báze 0,20 mM/g. Po 45 minutách

byl katalyzátor dezaktivován zvýšením teploty na 155 °C po dobu 60 minut. Obsah cyklických dimethylsiloxanů v reakční směsi činil 13,9 % hmotností. Po demonomerizaci vakuovou destilací při teplotě 155 °C a tlaku 1 500 Pa měl výsledný polydimethylsiloxandiol viskozitu 110 Pas.

P ř í k l a d 2

Stejně jako v příkladu 1, pouze namísto 34 hmot. dílů hydrolyzátu DDS bylo nasazeno 40 hmot. dílů hydrolyzátu DDS. Výsledný polydimethylsiloxandiol měl viskozitu 64 Pas.

P ř í k l a d 3

Stejně jako v příkladu 1, pouze místo 34 hmot. dílů hydrolyzátu DDS bylo nasazeno 26 hmot. dílů hydrolyzátu DDS. Výsledný polydimethylsiloxandiol měl viskozitu 290 Pas.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy alfa-ómega-polydimethylsiloxandiolu o viskozitě 60 až 1 000 Pas polymerací směsi lineárních organosiloxanů obecného vzorce I



kde n je rovno nebo větší než 3, a cyklických organosiloxanů obecného vzorce II



kde n má stejný význam jako ve vzorci I, v přítomnosti tetramethylamoniumsiloxanolátu za zvýšené teploty 95 až 105 °C do rovnovážného stavu s následující dezaktivací katalyzátoru zvýšením teploty na 150 až 170 °C a odstranění nízkomolekulárních těkavých podílů vakuovou demonomerizací vyznačující se tím, že složení výchozí směsi lineárních organosiloxanů obecného vzorce I a cyklických organosiloxanů obecného vzorce II se upraví tak, aby obsah lineárních organosiloxanů I činil 0,5 až 5 % hmot. v závislosti na požadované viskozitě konečného alfa-ómega-polydimethylsiloxandiolu.