



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

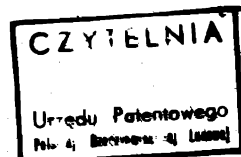
Zgłoszono: 07.06.78 (P. 207421)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 11.02.80

Opis patentowy opublikowano: 15.04.83

Int. Cl.² C08G 77/08



Twórcy wynalazku: Jeremi Maciejewski, Wanda Sadowska

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania organicznych polisiloksanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania organicznych polisiloksanów typu polidwualkilo polialkiloarylo-; polialkiloalkenylo-; polialkilo-chlorowcoalkilo-alkoksylsiloksanów stosowanych do wyrobu ciekłych mediów grzejnych, mediów hydraulicznych, dodatków do żywic, elastomerów silikonowych itp.

Znane sposoby otrzymywania takich polisiloksanów polegają na kopolimeryzacji alkilo-, arylo-alkenylo- i chlorowcoalkilo-cyklosiloksanów oraz estryfikacji otrzymywanego polimeru za pomocą alkoholi wobec takich katalizatorów jak wodorotlenki metali alkalicznych, stężone kwasy, zasady amoniowe, zasady fosfoniowe itp.

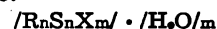
Znane są też sposoby otrzymywania organicznych polisiloksanów na drodze kondensacji hydrolytycznej mieszanin odpowiednich chlorosilanów i dalszej estryfikacji otrzymywanych polisiloksanodioli alkoholami znajdującymi się w środowisku reakcji bądź dodawanymi po oddzieleniu produktów hydrolizy od powstającego w tej reakcji kwasu solnego.

Znany jest też sposób np. z opisu patentowego RFN nr 1803274 polegający na kondensacji polisiloksanodioli — polimerów z grupami OH na końcach łańcucha — lub polisiloksanów, które mają na końcach łańcucha grupy ulegające hydrolizie pod wpływem wody dyfundującej z otoczenia, z alkoksylsilanami, katalizowany związkami organicznymi cyny czterowartościowej. Sposobem tym

2

proceedzi się kondensację dla otrzymania usieciovanych polimerów krzemorganicznych typu elastomerów silikonowych. Wadą tego sposobu otrzymywania organicznych polisiloksanów jest konieczność przedmuchiwania środowiska reakcji za pomocą wilgotnego powietrza, opisana w zastrzeżeniu 10 opisu patentowego nr 1803274 zgłoszonego w RFN. Wadą tego sposobu jest też ograniczenie ilości alkoksylsilanów stosowanych do kondensacji do ilości od 0,5% do 10%, gdyż przy ilości 20% reakcja wogóle nie zachodzi. Również wadą tego sposobu jest konieczność mieszania siloksanodioli z napełniaczami, gdyż katalizują one proces kondensacji. Zabiegi te wynikają z tego, że kondensacja poliorganosiloksanodioli z alkoksylsilanami przy użyciu opisanych katalizatorów wogóle nie zachodzi jeśli środowisko reakcji nie jest, jak wspomniano wyżej, odpowiednio przedmuchane wilgotnym powietrzem.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że stosując jako katalizator uwodniony kompleks cynoorganiczny o ogólnym wzorze:



w którym R oznacza grupę węglowodorową zawierającą od 1 do 20 atomów węgla stanowiących grupę alkilową, alkenylową, aryłową, chlorowcoalkilową a X jest atomem chlorowca, grupą hydroksylową, grupą alkoksylową OR' lub grupą acyloksylową — OCOR', przy czym R' zawiera od 1 do 20 atomów węgla połączonych ze sobą w łań-

cuch alifatyczny, aromatyczny lub zawierający heteroatomy jak siarka, azot, fosfor itp., gdzie: n — oznacza liczbę całkowitą od 0 do 4, m — oznacza liczbę całkowitą od 1 do 4 można kondensować organicznie silanodiele w siloksanodiele, polisiloksanodiele i alkoksylany w jednym etapie i z dużą wydajnością, a to dlatego, że stosowany w wynalazku katalizator spełnia podwójną rolę katalizatora reakcji kondensacji i reakcji hydrolizy alkoksylanów. Stwierdzono ponadto, że w zależności od rodzaju grup organicznych w alkoksylanach, określających szybkość hydrolizy tych grup i rodzaju grup organicznych w silanodiolach, siloksanodiolach lub polisiloksanodiolach kondensacja zachodzi najpierw między cząsteczkami silanodiolu, siloksanodiolu lub polisiloksanodiolu, a dopiero po hydrolizie grup alkoksylowych z powstającymi alkoksylanami.

Stosując alkoksylany szybko hydrolizujące zachodzić będzie najpierw kondensacja powstających alkoksylanoli z silanodiolami, siloksanodiolami lub polisiloksanodiolami. Stosując natomiast alkoksylany wolno hydrolizujące zachodzić będzie najpierw kondensacja między silanodiolami, siloksanodiolami lub polisiloksanodiolami, a dopiero po hydrolizie alkoksylanów kondensacja powstających alkoksylanoli z silanodiolami, siloksanodiolami lub polisiloksanodiolami.

Umożliwia to budowę jednoetapową liniowych lub rozgałęzionych polimerów uzależnioną od jego przeznaczenia, stosując polisiloksanodiele o lepkości niższej od $500\,000 \cdot \text{mPa} \cdot \text{s}$. Stwierdzono również, że reakcja kondensacji będąca przedmiotem wynalazku zachodzi w temperaturze poniżej 470 K najczęściej od 250 K do 470 K . Umożliwia to dostosowanie warunków szybkości reakcji do przeznaczenia produktów kondensacji.

Przykład I. 100 g polidwumetylosiloksanodiolu o lepkości $50 \cdot \text{mPa} \cdot \text{s}$ zawierającego 500 ppm wody miesza się z 30 g dwufenylosilanodiolu i 2 g dwuetylo-dwuetyloksysilanu i następnie wprowadza się 1 g oktenianu cyny. Mieszaninę ogrzewa się przez 2 godziny w temperaturze 420 K pod ciśnieniem 100 Pa . Użykuje się polimer o lepkości $10^6 \cdot \text{mPa} \cdot \text{s}$ odpowiedni do napełnienia sprężek przenoszących napęd pod kątem do 30° .

Przykład II. 100 g polimetylo-fenylosiloksanodiolu o lepkości $200 \cdot \text{mPa} \cdot \text{s}$ miesza się 10 g metylo-pięćfluorofenylosiloksanodiolu i 20 g dwufenylo-dwuetyloksysilanu. Do tej mieszaniny dodaje się 10 g katalizującego kompleksu otrzymanego przez zmieszanie 10 g dwubutyłodwulaurynianu cyny z 70 g alkoholu butylowego i 20 g wody. Mieszaninę ogrzewa się przez 12 godzin w 370 K pod ciśnieniem 500 hPa . Otrzymuje się polimer o lepkości $100\,000 \cdot \text{mPa} \cdot \text{s}$ przydatny do napełniania amortyzatorów drgań.

Przykład III. 100 g polimetylo-trójfluoropropylsiloksanodiolu o lepkości $50\,000 \cdot \text{mPa} \cdot \text{s}$ miesza się z 3 g metylowinylsiloksanodiolu o lepkości $20 \cdot \text{mPa} \cdot \text{s}$ i 20 g metylo-fenylo-dwuetyloksysilanu. Do tej mieszaniny dodaje się 2 g katalizującego kompleksu otrzymanego jak w przykładzie II i całość ogrzewa się przez 6 godzin w tempe-

raturze 420 K . Otrzymuje się sprężysty polimer o lepkości $2 \times 10^6 \cdot \text{mPa} \cdot \text{s}$ nadający się do napełniania hydraulicznych uchwytów w obrabiarkach.

Przykład IV. 100 g polidwumetylosiloksanodiolu o lepkości $10\,000 \cdot \text{mPa} \cdot \text{s}$ miesza się z 5 g fenylotrójetyloksysilanu, dodaje się 1 g kompleksu katalizującego otrzymanego przez zmieszanie 1 g oktenianu cyny z 2 g wody i 5 g alkoholu butylowego. Wymieszaną kompozycję polisiloksanową wylewa się do foremki o wymiarach $2 \times 100 \times 100 \text{ mm}$. Po 24 godzinach otrzymuje się elastyczną płytkę o twardości 25°ShA , wytrzymałości na rozciąganie $0,5 \text{ MPa}$ i o wydłużeniu względnym 300% .

Przykład V. 100 g polidwumetylosiloksanodiolu o lepkości $100 \cdot \text{mPa} \cdot \text{s}$ miesza się 10 g dwufenylosilanodiolu i 5 g winylotrójetyloksysilanu. Do tej mieszaniny dodaje się 10 g dwutlenku krzemu typu Aerosil 200, uciera się na trójwalcu i dodaje 2 g kompleksu katalizującego otrzymanego jak w przykładzie IV. Całość miesza się przez 15 minut, i wylewa do formy o wymiarach $2 \times 100 \times 100 \text{ mm}$. Po 24 godzinach otrzymuje się elastyczną płytkę o twardości 40°ShA , wytrzymałości na rozciąganie $1,5 \text{ MPa}$ i o wydłużeniu względnym 500% .

Przykład VI. 100 g polidwumetylosiloksanodiolu o lepkości $200\,000 \cdot \text{mPa} \cdot \text{s}$ miesza się 20 g trójfluoropropylotrójetyloksysilanu oraz z $1,5 \text{ g}$ dwutlenku krzemu typu Aerosil 200. Do takiej kompozycji dodaje się 1 g kompleksu katalizującego otrzymanego jak w przykładzie IV i miesza całość 15 minut. Następnie kompozycję wylewa się do formy o wymiarach $100 \times 100 \times 2 \text{ mm}$ i po 24 godzinach otrzymuje się bardzo elastyczną płytkę o twardości 25°ShA , wytrzymałości na rozciąganie $0,2 \text{ MPa}$ i wydłużeniu względnym 1200% .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania organicznych polisiloksanów przez kondensację wobec związków cynoorganicznych, znamienny tym, że kondensację organicznych silanodiolu, siloksanodiolu i polisiloksanodiolu z alkoksylanami prowadzi się wobec uwodnionego związku cynoorganicznego będącego kompleksem o ogólnym wzorze: $(\text{R}_n\text{SnX}_m)/(\text{H}_2\text{O})_m$ w którym R oznacza grupę węglowodorową zawierającą od 1 do 20 atomów węgla stanowiących grupę alkiłową, alkenylową, aryłową, chlorowcoalkilową, X jest atomem chlorowca grupą hydroksylową, grupą alkoksylową $-\text{OR}'$ lub grupą acyloksylową $-\text{OCOR}'$; przy czym R' zawiera od 1 do 20 atomów węgla połączonych ze sobą w łańcuch alifatyczny, aromatyczny lub zawierający heteroatomy takie jak siarka, azot, fosfor i gdzie n oznacza liczbę całkowitą od 0 do 4 , a m oznacza liczbę całkowitą od 1 do 4 .

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się polisiloksanodiele o lepkości poniżej $500\,000 \cdot \text{mPa} \cdot \text{s}$.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcja polikondensacji prowadzona jest w temperaturze poniżej 473 K .