



0089 31/09

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 38962

Kl. 39 ^{65, 31/09} ~~30~~

Instytut Lotnictwa *)
Warszawa, Polska

Sposób otrzymywania olejów i żywic alkoksy- i aryloksysiloksanowych

Patent trwa od dnia 9 lutego 1955 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania olejów i żywic alkoksy- i aryloksysiloksanowych, prowadzący do uzyskania produktów wysokiej jakości, przez częściową hydrolizę estrów kwasu ortokrzemowego i polikondensację otrzymanych produktów przeprowadzaną w specyficznych warunkach. Oleje te i żywice charakteryzują się wiązaniem siloksanowym Si-O-Si, które decydują o ich wyjątkowych właściwościach zbliżonych do właściwości znanych już olejów silikonowych otrzymywanych przez hydrolizę i polikondensację chloroalkil- lub chloroarylosilanów o wzorze ogólnym $R SiCl_{4-n}$. Właściwości te decydują o możliwości stosowania otrzymywanych olejów w technice zamiast innych gatunków olejów oraz do licznych celów specjalnych, do których znajdują zastosowanie inne oleje silikonowe.

Zaletą sposobu według wynalazku jest łatwość i prostota otrzymywania tych produktów oraz ich taniość wynikająca z tego, że podsta-

wowe surowce są łatwo dostępne i tanie (estry kwasu ortokrzemowego otrzymuje się z alko-
holów lub fenoli i czterochlorku krzemu z wydajnością około 80%).

Estry kwasu ortokrzemowego jako surowce do otrzymywania typowych olejów alkoksyl-
oksanowych dotychczas nie były wykorzystywane. Otrzymywano z nich dotychczas polimery nisko-
cząsteczkowe i zawierające znaczne ilości wol-
nych grup OH (np. ortokrzemianu etylu 40). Próby zmierzające do otrzymywania olejów n-
butoksyloksanowych o strukturze analogicz-
nej do olejów silikonowych były podejmowane na innej drodze a mianowicie przez kontrolo-
waną hydrolizę mieszaniny o dobranym skła-
dzie n-butoksychlorosilanów w obecności piry-
dyny i dalszą polikondensację w eterze. Sposób ten jest uciążliwy, nastręcza wiele trudności i nie prowadzi do zadowalających wyników. Estry kwasu ortokrzemowego jako surowce do otrzymywania żywic były dotychczas wykorzystywane w inny sposób, mianowicie hydrolizo-
wano estry znacznymi ilościami wody powodu-

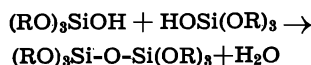
*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcami wynalazku są mgr Jarosław Młodecki i Witold Pawłowski.

jąc ich całkowitą lub prawie całkowitą hydrolizę. Czynność chemiczną powstałych przy krzemie wolnych grup OH wykorzystywano do kopolimeryzacji z innymi żywicami np. z octanem poliwinylu, żywicami alkidowymi itd. Otrzymywanie olejów i żywic z estrów kwasu ortokrzemowego okazało się możliwe dlatego, że hydroliza tych estrów prowadzona w łagodnych warunkach w rozpuszczalniku i przy umiarkowanym zakwaszeniu przebiega stopniowo; najpierw ulega odszczepieniu jedna z grup alkoksylowych, a następnie kolejno dalsze. W ten sposób przez odpowiedni dobór ilości wody można otrzymać jako produkt hydrolizy w przeważającej ilości związek jednofunkcyjny, dwufunkcyjny lub trójfunkcyjny, które to związki zdolne są do polikondensacji. Ewentualna nieregularność w procesie hydrolizy (rozrzut funkcyjności cząsteczek) daje się korygować w dalszym procesie polikondensacji za pomocą obróbki termicznej.

Możliwość ta wynika między innymi ze zdolności wiązania siloksanowego do przekształceń wewnątrz cząsteczkowych pod działaniem wysokiej temperatury co prowadzi do utworzenia się układów trwałych. Jeżeli na cząsteczkę estru w środowisku kwaśnym działa cząsteczka wody, wtenczas jedna grupa alkoksylowa ulegnie hydrolizie a na jej miejsce pojawi się funkcyjna grupa OH.



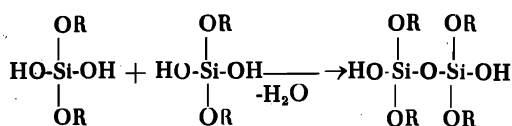
Dwie cząsteczki trójalkoksylsilanolu mogą reagować wzajemnie z wydzieleniem cząsteczki wody, przy czym utworzy się sześćoalkoksydwusiloksan:



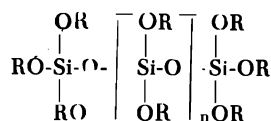
albo też cząsteczka wody może przereagować z trójalkoksylsilanolem powodując hydrolizę dalszej grupy alkoksylowej:



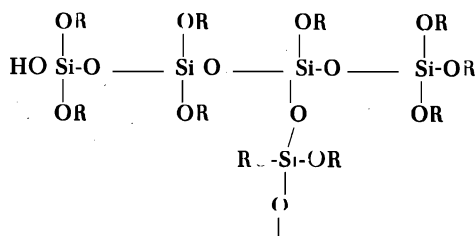
Cząsteczki dwualkoksylsilandioli mogą reagować ze sobą tworząc długi łańcuch polimeru:



Cząsteczki jednofunkcyjne (trójetyoksylsilanol) będą powodowały zakańczanie łańcuchów i będą prowadziły do struktur zamkniętych o ogólnym wzorze:

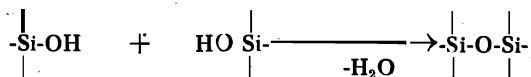


gdzie n może przybierać wartości od 1 do wielkiej liczby w zależności od stosunku ilościowego związku jednofunkcyjnego do dwufunkcyjnego. W tym przypadku średnia funkcyjność będzie mniejsza od 2. Cząsteczki trójfunkcyjne w niewielkiej ilości będą powodowały tworzenie się łańcuchów bocznych:



Większe ilości cząsteczek trójfunkcyjnych będą powodowały tworzenie się polimeru sieciowego co będzie przejawiało się żelowaniem produktu. W ten sposób ze zwiększeniem się średniej funkcyjności cząsteczek otrzymuje się produkty o coraz większej lepkości. Nie ma więc ostrej granicy między olejami, a żywicami można ją umownie ustalić w przedziale średniej funkcyjności od 2 do 2,2. Czynnikiem jeszcze silniej powodującym tworzenie się polimeru sieciowego są cząsteczki czterofunkcyjne. Większa ich ilość nie jest pożądana, gdyż aby produkt był typową żywicą, konieczna jest obecność dostatecznej ilości rodników organicznych przynajmniej jeden rodnik OR na atom Si.

O produkcie jaki utworzy się decyduje średnia funkcyjność cząsteczek a zatem średni stosunek OR/Si. Średnią funkcyjność cząsteczek określa ilość wody użyta do hydrolizy. W obliczeniu ilości wody oddziałującej na ester należy uwzględnić wodę wydzielającą się podczas procesu polikondensacji częściowo shydrolizowanych cząsteczek:



Obliczenia wykazują, że całkowita ilość wody wchodzącej w reakcję jest dwukrotnie większa w stosunku do początkowo dodanej. Między poszczególnymi estrami występują znaczne różnice pod względem ich odporności wobec hydrolizy. Najłatwiej ulega hydrolizie ester metylowy, następnie etylowy, znacznie już trudniej

n-butyłowy i najtrudniej izo-propylowy oraz izo-butyłowy.

Ostatnie estry wymagają już dosyć znaczego stężenia mocnego kwasu lub mocnej zasady do spowodowania hydrolizy. Najtrwalsze i najodporniejsze pod względem chemicznym produkty otrzymuje się przede wszystkim w oparciu o estry: n-butyłowy, izo-propylowy i izo-butyłowy.

Dla trwałości i odporności chemicznej otrzymywanych produktów duże znaczenie ma nieobecność wolnych grup OH. Toteż polikondensację należy prowadzić do maksymalnego przebiegu reakcji grup funkcyjnych OH. Osiąga się to przez długotrwałe ogrzewanie produktów hydrolizy w rozpuszczalniku o dosyć wysokiej temperaturze wrzenia, np. w toluenie oraz ewentualną dalszą modyfikację termiczną oleju po odpędzeniu rozpuszczalnika. Już Holloway i Schumb, którzy otrzymywali niskocząsteczkowe etoksyluksany o zawartości 2 — 7 atomów Si w cząsteczce przez alkoholizację odpowiednich chlorosiloksanów, podkreślają dużą odporność otrzymywanych cieczy etoksyluksanowych wobec wody.

Ciecze te nawet gotowane z wodą praktycznie biorąc nie hydrolizują. Swoją wysoką odporność wobec wody zawdzięczały zamkniętej budowie polimerów pozbawionych wolnych grup OH, gdyż alkoholizacja chlorosiloksanów była przeprowadzana przy nadmiarze alkoholu. Praktycznie hydrolizę przeprowadza się w środowisku umiarkowanie kwaśnym (silniejsze zakwaszenie może powodować większą nieregularność przebiegu hydrolizy).

Aby otrzymać oleje średnia funkcyjność cząsteczek produktów hydrolizy powinna zawierać się w przedziale 1,6 — 2,2 zatem uwzględniając ilość wody wydzielającej się podczas polikondensacji należy na mol estru kwasu ortokrzemowego działać ilością wody zawierającej się w przedziale 0,5 — 1,1 mola. Działając różnymi ilościami wody w podanym zakresie można otrzymać oleje o różnej lepkości i gęstości. Hydrolizę estrów kwasu ortokrzemowego prowadzi się w niższym alkoholu rozpuszczalnym w wodzie np. alkoholu etylowym wprowadzając ester do mieszaniny alkoholu z wodą zakwaszoną kwasem solnym przy ciągłym mieszaniu. Po efekcie egzotermicznym mieszaninę ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 8—10 godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie oddestylowuje się alkohol i do pozostałości dodaje się bezwodnego toluenu w stosunku objętościowym jak 1:1 i ponownie ogrzewa się pod chłodnicą

zwrotną w temperaturze wrzenia przez około 8—10 godzin. Po odpędzeniu toluenu otrzymuje się olej. W celu zwiększenia jego trwałości można go jeszcze poddać dodatkowej obróbce termicznej przez kilkugodzinne wygrzewanie w temperaturze 100—130°C przy użyciu chłodnicy powietrznej, albo w tej samej temperaturze pod zwiększonym ciśnieniem.

W analogiczny sposób działając 1,1 — 1,5 mola wody na 1 mol estru otrzymuje się żywice.

Otrzymywane oleje posiadają bardzo niską temperaturę krzepnięcia poniżej minus 80°C, a wiele z nich jak oleje otrzymywane z estrów n-butyłowego i izo-butyłowego mają równocześnie wysokie temperatury zapłonu rzędu 250°C. Mają też bardzo małe współczynniki temperaturowe zmian lepkości. Pod względem właściwości fizycznych dorównuje a w niektórych przypadkach nawet przewyższa analogiczne oleje alkilo- lub arylosiloksanowe, natomiast ustępują im pod względem odporności chemicznej. Podczas gdy pierwsze ulegają działaniu rozcieńczonych mocnych kwasów i zasad drugie ulegają dopiero stężonym.

Żywice początkowo ciekłe, gęściejsze od olejów, w temperaturze pokojowej bez dodatków bardzo powoli zestalają się na twarde szkliste masy. Proces ten trwa kilka miesięcy, można go przyspieszyć przez ogrzewanie. Żywice te mieszają się i łączą z innymi żywicami wpływając korzystnie na ich właściwości i mogą być wykorzystywane do ich modyfikowania. Oleje otrzymywane sposobem według wynalazku nadają się do otrzymywania smarów.

Z żywicy przez modyfikowanie ich innymi żywicami lub przez łączenie ich z napełniaczami jak azbest, mika i inne można otrzymywać lakiery i masy plastyczne.

Przykład I. Do kolby okrągłodennej ze szlifem o pojemności 750 ml wprowadza się 200 g alkoholu etylowego 95%-ego, następnie dodaje się 8 g 0,4 n kwasu solnego. Do mieszaniny tej wlewa się 208 g ortokrzemianu etylowego czystego (frakcja 165 — 169°C) i miesza się przez wstrząsanie. Po efekcie egzotermicznym, który po kilku minutach stopniowo ustaje ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia przez około 8 godzin po czym oddestylowuje się z niej alkohol. Następnie dodaje się 120 ml bezwodnego toluenu i ponownie ogrzewa się przez około 8 godzin. Po odpędzeniu toluenu olej poddaje się obróbce termicznej za pomocą wygrzewania przez kilka godzin w temperaturze 100°C na łaźni pod chłodnicą powietrzną, albo pod zwiększonym ciśnieniem.

Właściwości oleju: temperatura krzepnięcia poniżej minus 80°C temperatura zapłonu około 180°C, gęstość (20°C) 1,80 refrakcja (20°C) 1,4020, lepkość kinematyczna w temperaturze 50°C — 8,4 cst, w temperaturze minus 50°C — 151,7 cst.

Przykład II. Do kolby okrągłodennej ze szlifem o pojemności 1000 ml wprowadza się 300 g alkoholu etylowego 95%-ego, do którego dodaje się 5ml 3n kwasu solnego i mieszając wprowadza się 320 g estru n-butyłowego kwasu ortokrzemowego. Wskutek powolnego przebiegu hydrolizy efekt egzotermiczny jest w tym przypadku mniej wyraźny. Dalszy tok postępowania jak w przykładzie I. Właściwości oleju: temperatura krzepnięcia poniżej minus 80°C temperatura zapłonu 230°C, gęstość (20°C) 1,035, refrakcja (20°C) 1,4223, lepkość kinematyczna w temperaturze 50°C — 11,3 cst, w temperaturze minus 50°C — 365,6 cst.

Przykład III. Do kolby okrągłodennej ze szlifem o pojemności 750 ml wprowadza się 250 g alkoholu etylowego 95%-ego, do którego dodaje się 5,5 g 3n kwasu solnego i mieszając wprowadza się 264 g estru izopropylowego kwasu ortokrzemowego. Dalszy ciąg postępowania jak w przykładzie I.

Właściwości oleju: temperatura krzepnięcia poniżej minus 80°C temperatura zapłonu 203°C, gęstość (20°C) — 1,061, refrakcja (20°C) — 1,4020 lepkość w temperaturze 50°C — 8,1 cst., w temperaturze minus 50°C — 180 cst.

Przykład IV. Do kolby okrągłodennej ze szlifem o pojemności 750 ml wprowadza się 200 g

alkoholu etylowego 95%-ego następnie dodaje 13,4 g 0,4 n kwasu solnego.

Do mieszaniny wlewa się 280 g ortokrzemianu etylowego czystego i miesza się. Dalszy tok postępowania jak w przykładzie I. Otrzymuje się żywicę, która powoli gęstnieje na powietrzu zestalając się w temperaturze pokojowej po kilku miesiącach na bezbarwną szklistą masę.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania olejów i żywic alkoksy - i aryloksysiloksanowych przez częściową hydrolizę estrów kwasu ortokrzemowego w rozpuszczalnikach organicznych w środowisku kwaśnym i polikondensację, otrzymanych produktów, znamieny tym, że w przypadku otrzymywania olejów do hydrolizy stosuje się 0,1-2n HCl w ilości takiej aby na 1 mol estru przypadało 0,5-1,1 mola wody a w przypadku otrzymywania żywic na 1 mol estru 1,1 — 1,5 mola wody przy czym powstałe produkty ogrzewa się najpierw w niższym alkoholu rozpuszczalnym w wodzie, a następnie po usunięciu alkoholu w toluenie i ewentualnie dodatkowo ogrzewa się w temperaturze 100 — 130° w ciągu kilku godzin pod normalnym lub pod zwiększonym ciśnieniem.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że polikondensację prowadzi się w temperaturze wrzenia roztworu w ciągu 6—10 godzin.

Instytut Lotnictwa

BIB