



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 615

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 12 79
(21) PV 8471-79

(51) Int. Cl.³ C 08 L 83/04

(40) Zveřejněno 31 10 80
(45) Vydáno 01 12 83

(75)

Autor vynálezu ing. ZADÁK ZDENĚK CSc., ing. KÁLAL JOSEF, PODĚBRADY

(54) Způsob přípravy alkylhydrogenpolysiloxanových olejů

1

Všeobecně je známa příprava alkylhydrogenpolysiloxanového oleje kopolyzou alkyl-dihalogensilanů a dialkyldihalogensilanů případně trialkylhalogensilanů rozpouštěných v organických rozpouštědlech jako etheru, alifatických nebo aromatických uhlovodících, acetonu, methylenchloridu aj. vodou za chlazení. Bez přídavku pomocného organického rozpouštědla vznikají při hydrolyze nepoužitelné gelovité látky.

V případě použití pomocného rozpouštědla aromatického uhlovodíku se doporučuje přidat do vody při hydrolyze nízký alifatický alkohol, jak je uvedeno například v GB patentu č. 804 198, nebo alkyl-dichlorsilan před hydrolyzou parciálně esterifikovat nízkým alkoholem, jak je popsáno například v US patentu č. 2 647 911.

Tyto způsoby přípravy alkylhydrogenpolysiloxanových olejů jsou nevýhodné v tom, že vzniklý alkylhydrogenpolysiloxanový olej obsahuje rozpouštědlo, které v případě požadavku čistého hydrogenpolysiloxanového oleje je nutno oddestilovat. Tato operace prodlužuje výrobu a je spojena s nebezpečím exploze vzhledem k hořlavosti uvedených rozpouštědel.

Je známa také příprava alkylhydrogenpolysiloxanového oleje například z CS patentu č. 97 260, kde alkyl-dichlorsilan nebo jeho parciální ester s nízkým alifatickým alkoholem se hydrolyzuje za chlazení ve směsi vody, cyklických nebo lineárních polydialkyl-

polysiloxanů nebo jejich směsi, malého množství hexaalkyldisiloxanu případně za pří-
davku nízkého alifatického alkoholu. Místo hexaalkyldisiloxanu je možné použít trialkyl-
halogensilan nebo trialkylalkoxisilan. Tento postup nevyžaduje oddestilování pomocného
rozpuštědla, neboť cyklické nebo lineární dialkylpolysiloxany se zabudují do hydro-
genpolysiloxanového oleje. Obsah aktivního vodíku je poměrně nízký a dle uvedených pří-
kladů není vyšší jak 0,87 % hmot.

Tyto všechny způsoby přípravy alkylhydrogenpolysiloxanových olejů jsou energeticky
náročné na chlazení, neboť proces hydrolýzy v přebytku vody je v celém průběhu silně
exothermní.

Nyní byl nalezen výhodný způsob přípravy hydrogenpolysiloxanových olejů s vysokým
obsahem aktivního vodíku bez použití pomocného rozpuštědla. Energeticky není náročný
na chlazení, neboť převážná část hydrolýzy probíhá endotermně. Způsob přípravy spočívá
v tom, že se směs alkyl-dichlorsilanu a hexaalkyldisiloxanu nebo trialkylchlorsilanu,
příčemž alkyl je vždy methyl- nebo ethylskupina, obsahující na 1 mol alkyl-dichlorsila-
nu alespoň 0,005 molů hexaalkyldisiloxanu nebo 0,01 molů trialkylchlorsilanu, hydrolý-
zuje 10 až 40 % hmot. kyselinou chlorovodíkovou v množství, při kterém na 1 mol alkyl-
dichlorsilanu připadají 1 až 4 moly vody za teploty v rozmezí -35 až +45 °C, výhodně
-10 až +20 °C, udržované ohříváním nebo současným dávkováním vody.

P ř í k l a d 1

Do kulaté baňky obsahu 750 cm³ opatřené míchadlem, odvodem chlorovodíku, 2 kapa-
cími nálevkami a teploměrem bylo předloženo 173 g 20 % hmot. kyseliny chlorovodíkové.
Za intenzivního míchání byla potom dávkována pod hladinu směs 460 g (4 molů) methyl-
dichlorsilanu a 21,5 g (0,132 molů) hexamethyldisiloxanu. Reakční směs byla udržová-
na v rozmezí teplot -2,5 až 20 °C zprvu chlazením, potom současným dávkováním 85 g
vody na hladinu. Dávkování směsi methyl-dichlorsilanu a hexamethyldisiloxanu včetně
vody trvalo 1 h a bylo ukončeno při teplotě reakční směsi -2,5 °C. Ta byla potom za-
hřívána na 20 °C a ještě 30 min míchána. Po 30 min stání bylo odděleno v dělicí nálevce
275 g 38 % hmot. kyseliny chlorovodíkové, olejovitá vrstva byla promyta 15 % hmot.
vodným roztokem NaCl (130 ml) a zfiltrována papírovým filtrem. Bylo získáno 238 g
methylhydrogenpolysiloxanového oleje o viskozitě 18 mPa.s/20 °C, obsahu 1,56 % hmot.
vodíku a číslu kyselosti 0,02 mg KOH/g.

P ř í k l a d 2

Do aparatury uvedené v příkladu 1 bylo vloženo 168 g 10 % hmot. kyseliny chlore-
vodíkové a za silného míchání byla dávkována pod hladinu směs 460 g (4 molů) methyl-
dichlorsilanu a 15,5 g (0,095 molů) hexamethyldisiloxanu. Reakční směs byla udržována
v rozmezí teplot -5 až +20 °C zprvu chlazením, potom současným dávkováním 75 g vody
na hladinu. Dávkování směsi methyl-dichlorsilanu a hexamethyldisiloxanu včetně vody trva-

le 1 h a bylo ukončeno při teplotě reakční směsi -5°C . Ta byla potom zahřáta na 20°C a ještě 30 min míchána. Po 30 min stání v dělicí nálevce bylo odděleno 263 g 39 % hmot. kyseliny chlorovodíkové. Olejovitá vrstva byla promyta 15 % hmot. vodným roztokem NaCl (130 ml) a zfiltrována papírovým filtrem. Bylo získáno 231 g methylhydrogenpolysiloxanového oleje o viskozitě 26 mPa.s/ 20°C , obsahu 1,58 % hmot. vodíku a číslu kyselosti 0,03 mg KOH/g.

P ř í k l a d 3

Do aparatury uvedené v příkladu 1 bylo předloženo 325 g 35,2 % hmot. kyseliny chlorovodíkové a za silného míchání byla dávkována pod hladinu směs 460 g (4 molů) methyldichlorsilanu a 10,8 g (0,099 molů) trimethylchlorsilanu. Reakční směs byla udržována v rozmezí teplot -8 až $+20^{\circ}\text{C}$ zprvu chlazením, potom mírným zahříváním. Dávkování směsi methyldichlorsilanu a trimethylchlorsilanu trvalo 1,5 h a bylo ukončeno při teplotě reakční směsi -8°C . Ta byla potom zahřáta na 20°C a ještě 30 min míchána. Po 1 h stání v dělicí nálevce bylo odděleno 138 g 38 % hmot. kyseliny chlorovodíkové. Olejovitá vrstva byla promyta 15 % hmot. vodným roztokem NaCl (130 ml) a zfiltrována papírovým filtrem. Bylo získáno 221 g methylhydrogenpolysiloxanového oleje o viskozitě 95 mPa.s/ 20°C , obsahu 1,6 % hmot. vodíku a číslu kyselosti 0,035 mg KOH/g.

P ř í k l a d 4

Do aparatury uvedené v příkladě 1 bylo předloženo 173 g 20 % hmot. kyseliny chlorovodíkové. Za intensivního míchání byla dávkována pod hladinu směs 516 g (4,0 molů) ethyldichlorsilanu a 28,2 g (0,26 molů) trimethylchlorsilanu. Reakční směs byla udržována v rozmezí teplot -8 až $+12^{\circ}\text{C}$ zprvu chlazením, potom mírným zahříváním. Dávkování směsi ethyldichlorsilanu a trimethylchlorsilanu trvalo 1 h a bylo ukončeno při teplotě reakční směsi -8°C . Ta byla potom zahřáta na 20°C a ještě 30 min míchána. Po 30 min stání v dělicí nálevce bylo odděleno 120 g 38,5 % hmot. kyseliny chlorovodíkové. Olejovitá vrstva byla promyta 15 % hmot. vodným roztokem NaCl (130 ml) a zfiltrována papírovým filtrem. Bylo získáno 286 g ethylhydrogenpolysiloxanového oleje o viskozitě 25 mPa.s/ 20°C , obsahu 1,2 % hmot. vodíku a číslu kyselosti 0,03 mg KOH/g.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy alkylhydrogenpolysiloxanových olejů vyznačený tím, že se směs alkylidichlorsilanu a hexaalkyldisiloxanu nebo trialkylchlorsilanu, kde alkyl je vždy methyl nebo ethyl obsahující na 1 mol alkylidichlorsilanu alespoň 0,005 molů hexaalkyldisiloxanu nebo 0,01 molů trialkylchlorsilanu, hydrolyzuje 10 až 40 % hmot. kyselinou chlorovodíkovou v množství, při kterém připadají na 1 mol alkylidichlorsilanu 1 až 4

208 615

melý vody za teploty v rozmezí -35 až $+15$ °C, výhodně -10 až $+20$ °C, udržované ohříváním nebo současným dávkováním vody.

O P R A V A

popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 208 615
Int.Cl.³ C 08 L 83/04

V popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 208 615 u prvního
autora není vytištěno místo bydliště.

Správně má být: ZADÁK ZDENĚK ing.CSc.,KOLÍN

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY