



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243186

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 G 77/20,
C 08 G 77/06

(22) Přihlášeno 11 09 84
(21) PV 6813-84

(40) Zveřejněno 31 08 85

(45) Vydáno 15 07 87

(75)

Autor vynálezu

AIŠMAN MILOSLAV ing.; SCHÄTZ MIROSLAV doc. ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby organosiloxanových pryskyřic

Způsob výroby organosiloxanových pryskyřic silylací roztoku kyseliny křemičité v prostředí polárních a nepolárních rozpouštědel. Silylace se provádí jednofunkčními a dvoufunkčními organochlorsilany obecného vzorce $R_1R_2R_3SiCl$ a $R_1R_2SiCl_2$, kde $R_1R_2R_3$ značí metyly nebo vinyly, přičemž nejméně jeden ze substituentů R_1 , R_2 nebo R_3 musí být vinyl. Jednotlivé komponenty se nechají reagovat v poměrech 20 až 50 % hm. SiO_2 , 50 až 70 % hm. jednofunkčních organochlorsilanů a 1 až 20 % hm. dvoufunkčních organosilanů. Organosiloxanové pryskyřice připravené podle vynálezu obsahují 0,5 až 10 % hm. vinylových skupin. Jako nepolární rozpouštědla se používají aromatická rozpouštědla, polárními rozpouštědly jsou alifatické alkoholy nebo ketony.

Pryskyřice lze použít jako přísadek do směsí vulkanizujících aditivním způsobem za účelem zlepšení mechanických vlastností jejich vulkanizátů.

Vynález se týká způsobu výroby organosiloxanových pryskyřic s nenasycenými skupinami, které lze přidávat do směsí vulkanizujících adičním způsobem za účelem zlepšení mechanických vlastností jejich vulkanizátů. Při adičním způsobu vulkanizace dochází k tvorbě prostorové sítě adicí vodíků síťovacího činidla tvořeného polymetylhydrogensiloxanem na dvojnou vazbu vinylových skupin polymerů nebo pryskyřic.

Dosavadní způsob výroby organosiloxanových pryskyřic se provádí kohydrolýzou a polykondenzací směsi organochlorsilanů, přičemž při vyšším obsahu čtyřfunkčního tetrachlorsilanu v reakční směsi dochází při kohydrolýze ke vzniku heterogenní směsi nerozpustné zesíťované pryskyřice a lineárního polydiorganosiloxanu. Pryskyřici s vyšším obsahem čtyřfunkční složky lze tímto způsobem připravit jen při použití tetralkoxysilanu místo tetrachlorsilanu, jak je popsáno například v patentech US č. 2 850 356 (Goodwin J. T.), NSR č. 1 244 401 (Modic F. J.) nebo SSSR č. 254 079 (Abromos L. A.).

Uvedené nedostatky odstraňuje podle vynálezu způsob výroby organosiloxanových pryskyřic s nenasycenými skupinami. Jeho podstata spočívá v tom, že se roztok kyseliny křemičité, například roztok vodního skla, tvořený roztokem křemičitanu sodného s poměrem $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 3 až 3,5 okyseleného minerálními kyselinami, podrobí silylaci jednofunkčními a dvoufunkčními organochlorsilany obecného vzorce $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SiCl}$ a $\text{R}_1\text{R}_2\text{SiCl}_2$, kde $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ značí metyly nebo vinyly, přičemž nejméně jeden ze substituentů R_1 , R_2 nebo R_3 musí být vinyl v prostředí polárních a nepolárních rozpouštědel jako alifatických alkoholů a ketonů nebo aromatických rozpouštědel, přičemž jednotlivé komponenty se nechají reagovat v poměrech 20 až 50 % hm. SiO_2 , 50 až 70 % hm. jednofunkčních organochlorsilanů a 1 až 2 % hm. dvoufunkčních organochlorsilanů.

Podle dalšího význaku vynálezu činí obsah vinylových skupin v pryskyřicích 0,5 až 10 % hm.

Výhoda způsobu výroby organosiloxanových pryskyřic podle vynálezu spočívá zejména v tom, že umožňuje jednoduchým způsobem přípravu organosiloxanových pryskyřic s vysokou koncentrací čtyřfunkčních siloxanových jednotek.

Ze vzniklého roztoku organosiloxanové pryskyřice se oddestilují zbytky vody, polární rozpouštědlo a část nepolárního rozpouštědla za vzniku roztoku organosiloxanové pryskyřice v nepolárním rozpouštědle.

Tímto způsobem připravené pryskyřice, které obsahují 0,5 až 10 % hm. vinylových skupin, lze přidávat do směsí pro adiční vulkanizaci za účelem zlepšení mechanických vlastností jejich vulkanizátů. Přídavkem 5 až 50 % hmot. pryskyřic do alfa,omega-divinylpolydimetylsiloxanů vznikají líčí transparentní směsi, které lze využít jako zalévací a nátěrové materiály v elektrotechnice. Pevnost v tahu adičních vulkanizátů těchto směsí dosahuje hodnot 5 MPa, což je dvacetkrát vyšší oproti adičním vulkanizátům alfa,omega-divinylpolydimetylsiloxanů bez přídavku pryskyřice.

Vynález je blíže popsán na dvou příkladech provedení.

P ř í k l a d 1

V reakční nádobě se připraví roztok kyseliny křemičité přidáním zředěného vodního skla (500 hm. d. vodního skla s obsahem 26 % hm. SiO_2 + 800 hm. d. vody) za míchání do 810 hm. d. 16,5 % hm. kyseliny chlorovodíkové. Do roztoku kyseliny křemičité se přidá 500 hm. d. etanolu. Ke vzniklému roztoku se za míchání dále přidá 100 hm. d. trimethylchlorsilanu a 140 hm. d. dimethylvinylchlorsilanu a 80 hm. d. dimetyldichlorsilanu ve 150 hm. d. xylenu. Vzniklá směs se zahřívá pod zpětným chladičem 2 hodiny, potom se zředí 300 hm. d. xylenu a rozdělí se v dělicí nálevce. Po oddělení hotné vrstvy se z ní oddestilují zbytky vody, etanol a xylen, až zbylý roztok organosiloxanové pryskyřice v xylenu ve vařáku má obsah 50 % hm. sušiny. Pryskyřice obsahuje 38,9 % hm. SiO_2 , 22,2 % hm. $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$, 25,4 % hm. $(\text{CH}_3)_2=\text{CHSiO}_{0,5}$ a

13,6 % hm. $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$.

P ř í k l a d 2

Postup přípravy roztoku pryskyřice je stejný jako v příkladu 1. Použije se 1 050 hm. d. vodního skla + 1 160 hm. d. vody, 810 hm. d. 16,5 % hm. kyseliny chlorovodíkové, 980 hm. d. isopropanolu, 391 hm. d. trimethylchlorsilanu + 85 hm. d. metylvinyldichlorsilanu a 750 hm. d. xylenu.

Roztok organosiloxanové pryskyřice obsahující 50 % hm. sušiny se zředí xylenem na 30 až 40 % hm. sušiny a přidá se k němu 340 hm. d. trimethylchlorsilanu. Směs se zahřívá pod zpětným chladičem 3 hodiny a potom se rozdělí v dělicí nálevce. Horní vrstva se při 60 až 70 °C promyje vodou, až její pH je 5 až 7. Z horní vrstvy se oddestiluje trimetylsilanol, voda hexametyldisiloxan a přebytek xylenu, až roztok pryskyřice ve vařáku obsahuje 50 % hm. sušiny. Pryskyřice obsahuje 31,3 % hm. SiO_2 , 62,7 % hm. $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$ a 6 % hm. $\text{CH}_3\text{CH}_2=\text{CHSiO}$.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby organosiloxanových pryskyřic s nenasycenými skupinami, vyznačující se tím, že se roztok kyseliny křemičité, např. roztok vodního skla, tvořený roztokem křemičitanu sodného s poměrem $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 3 až 3,5 okyseleného minerálními kyselinami, podrobí silylaci jednofunkčními a dvoufunkčními organochlorsilany obecného vzorce $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SiCl}$ a $\text{R}_1\text{R}_2\text{SiCl}_2$, kde $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ značí metyly nebo vinyly, přičemž nejméně jeden ze substituentů R_1R_2 nebo R_3 musí být vinyl, v prostředí polárních a nepolárních rozpouštědel, jako alifatických alkoholů a ketonů nebo aromatických rozpouštědel, přičemž jednotlivé komponenty se nechají reagovat v poměrech 20 až 50 % hm. SiO_2 , 50 až 70 % hm. jednofunkčních organochlorsilanů a 1 až 20 % hm. dvoufunkčních organochlorsilanů.

2. Způsob výroby organosiloxanových pryskyřic podle bodu 1, vyznačený tím, že obsah vinylových skupin v pryskyřicích je 0,5 až 10 % hm.