



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.10.1972 (P. 158052)

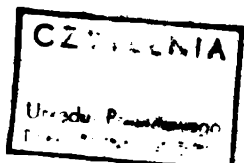
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.09.1976

MKP C07f 7/18

Int. Cl.² C07F
7/18



Twórcy wynalazku: Kuzma Andranowicz-Andrionow, Larisa Michailowa
Wolkowa, Sergiej Rafailowicz-Nanuszian, Antonina
Semenowna Chernichina, Mark Borisowicz Fromberg

Uprawniony z patentu: Wsiesojuzny Ordena Lenina Elektrotekhnicheskyy
Institut imeni W. I. Lenina, Moskwa (Związek
Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób wytwarzania oligowinyloorganosiloksanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania oligowinyloorganosiloksanów.

Oligomery stosuje się do impregnacji elementów i członów elektrotechnicznych, radioelektronowych i innych urządzeń o różnym przeznaczeniu, do smarowania i sklejanego materiałów i wyrobów elektroizolacyjnych, do zalewania elementów i członów urządzeń elektrycznych, do wytwarzania powłok ochronnych, do przygotowywania szkła z mas plastycznych i w innych analogicznych przypadkach.

Znany jest sposób wytwarzania oligowinyloorganosiloksanów polegający na przeprowadzeniu polikondensacji hydrolitycznej organochlorosilanów o ogólnym wzorze $R^I R^{II} SiCl_2$, w którym R^I i R^{II} albo są jednakowe i oznaczają rodnik metylowy lub fenylowy, lub też jeden z tych rodników oznacza rodnik metylowy, a drugi rodnik fenylowy, z fenylotrójchlorosilanem, organochlorosilanami, zawierającymi rodnik winylowy o wzorze ogólnym $(CH_2 = CH)R^{III}SiCl_2$, w którym R^{III} oznacza grupę metylową, fenylową lub chlor i organochlorosilanami o wzorze ogólnym $(R^{IV})_3 SiCl$, w którym R^{IV} oznacza grupę trójmetylową, dwumetylowinyłową, dwumetylofenylową lub metylofenylowinyłową. Polikondensację hydrolityczną prowadzi się w temperaturze 20—80°C w środowisku rozpuszczalnika organicznego.

Następnie oddziela się warstwę organiczną, stanowiącą roztwór produktu polikondensacji hydrolitycznej w rozpuszczalniku organicznym, od war-

2

stwy wodnej, a produkt kondensacji poddaje się obróbce reagentem zasadowym i odpędza się rozpuszczalnik organiczny od produktu kondensacji.

Tak na przykład, znany jest sposób wytwarzania oligowinyloorganosiloksanów, polegający na tym, że polikondensację hydrolityczną mieszaniny organochlorosilanów — dwumetylodwuchlorosilanu, dwufenylochlorosilanu, metylowinylochlorosilanu, fenylotrójchlorosilanu i trójmetylotrójchlorosilanu prowadzi się w temperaturze 20—80°C w środowisku rozpuszczalnika organicznego. Polikondensacji hydrolitycznej poddaje się taką mieszaninę organochlorosilanów, dla której funkcjonalność krzemu wynosi 2, stosunek $CH_2 = CH/Si$ wynosi 0,38—0,44, a sumaryczny stosunek wszystkich rodników do krzemu (R/Si) wynosi 1,94—1,99. Po zakończeniu procesu warstwę organiczną, stanowiącą roztwór produktu polikondensacji hydrolitycznej w rozpuszczalniku organicznym oddziela się od warstwy wodnej, produkt polikondensacji poddaje się obróbce czynnikiem zasadowym (K_2CO_3) i odpędza się rozpuszczalnik organiczny od produktu kondensacji.

Oligowinyloorganosiloksany, otrzymane opisanym sposobem mają podwyższoną lepkość i stosuje się je zasadniczo do wyrobu szkła z mas plastycznych. Niecelowe jest natomiast ich stosowanie ze względu na dużą lepkość, do impregnacji elementów i członów urządzeń elektrycznych.

Znane są również sposoby wytwarzania oligowi-

nyloorganosiloksanów polegające na tym, że prowadzi się polikondensację hydrolityczną organochlorosilanów o wzorze ogólnym $(R^{IV})_3 SiCl$, w którym R^{IV} oznacza rodnik trójmetrylowy lub dwumetrylowinyłowy, z dwumetrylodwuchlorosilanem w środowisku rozpuszczalnika organicznego lub też prowadzi się polikondensację hydrolityczną organochlorosilanów o wzorze ogólnym $(R^{IV})_3 SiCl$, w którym R^{IV} ma powyżej podane znaczenie, z organosilanami, zawierającymi rodnik winylowy, o wzorze ogólnym $(CH_2=CH) R^{III} SiCl_2$, w którym R^{III} oznacza rodnik metylowy lub fenylowy, w środowisku rozpuszczalnika organicznego. Mieszanina wyjściowa przy tym ma funkcyjność według krzemu równą 2, a sumaryczny stosunek wszystkich rodników do krzemu (R/Si) wynosi 1,96—1,99.

Niektóre z otrzymywanych opisanym sposobem oligowinyloorganosiloksanów mają podwyższoną lepkość i stosuje się je do zalewania elementów i członów urządzeń elektrycznych. Niecelowym jest stosowanie ich do impregnacji. Inne z otrzymywanych oligowinyloorganosiloksanów można stosować do impregnacji elementów i członów urządzeń elektrycznych. Jednakże mają one również albo podwyższoną lepkość i można je stosować do impregnacji, jedynie w mieszaninie z rozpuszczalnikiem organicznym, co znacznie komplikuje technologię impregnacji i pogarsza jakość impregnowanych wyrobów, albo wymienione oligomery zawierają w swoim składzie składniki łatwopalne, co prowadzi również do pogorszenia jakości impregnowanych wyrobów.

Celem wynalazku jest usunięcie wymienionych wad.

Zadanie polegało na tym, aby w sposobie wytwarzania oligowinyloorganosiloksanów opartym na polikondensacji hydrolitycznej organochlorosilanów o wzorze ogólnym $R^I R^{II} SiCl_2$, gdzie R^I i R^{II} są albo jednakowe i oznaczają rodnik metylowy lub fenylowy, lub też jeden z nich oznacza rodnik metylowy, a drugi rodnik fenylowy, z fenylotrójchlorosilanem i organochlorosilanami, zawierającymi rodnik winylowy, o wzorze ogólnym $(CH_2=CH) R^{III} SiCl_2$ w którym R^{III} oznacza rodnik metylowy, fenylowy lub chlor, w temperaturze 20—80°C w środowisku rozpuszczalnika organicznego, z następnym oddzieleniem warstwy organicznej, stanowiącej roztwór produktu polikondensacji hydrolitycznej w rozpuszczalniku organicznym, od warstwy wodnej i odpędzeniem rozpuszczalnika organicznego od produktu polikondensacji, zmienić stosunki wyjściowych organochlorosilanów w taki sposób, aby otrzymać oligomery, dogodne, nadające się do impregnacji elementów i członów różnego rodzaju urządzeń elektrycznych. Sposób wytwarzania oligowinyloorganosiloksanów według wynalazku polega na tym, że polikondensacji hydrolitycznej poddaje się taką mieszaninę, w której funkcyjność w stosunku do krzemu wynosi 2,25—2,45, stosunek $CH_2=CH/Si$ wynosi 0,25—0,30, stosunek CH_3/Si wynosi 0,45—0,60, stosunek $CH_2=CH/C_6H_5$ wynosi 0,25—0,50, a sumaryczny stosunek wszystkich rodników do krzemu (R/Si) wynosi 1,55—1,75.

W celu wytworzenia oligowinyloorganosiloksanów, nie zawierających grup $-OH$ i mających

obniżoną lepkość i podwyższoną odporność termiczną, poleca się prowadzić polikondensację hydrolityczną w obecności w wymienionej mieszaninie reagentów wyjściowych również organochlorosilanów o wzorze ogólnym $(R^{IV})_3 SiCl$, w którym R^{IV} oznacza rodnik trójmetrylowy, dwumetrylowinyłowy, dwumetrylofenylowy lub metylofenylowinyłowy, w ilości nie większej niż 10 procent molowych i przed odpędzeniem rozpuszczalnika organicznego od produktu polikondensacji hydrolitycznej, ten ostatni poddaje się obróbce w temperaturze 80—100°C czynnikiem zasadowym, wziętym w ilości 0,1—0,5% w stosunku do ciężaru produktu kondensacji.

W wyniku obróbki produktu polikondensacji hydrolitycznej czynnikiem zasadowym, zachodzi jego katalityczne przegrupowanie, przy czym zawartość grup $-OH$ w produkcie obniża się do minimum (ślady).

W opisany sposób otrzymuje się oligowinyloorganosiloksany, składające się z członów o wzorze 1 w którym $R^I = R^{III}$ i oznacza grupę metylową lub fenylową lub też jeden z wymienionych rodników oznacza grupę metylową, a drugi fenylową o wzorze 2, w którym R^{III} oznacza rodnik metylowy fenylowy lub tlen, o wzorze $C_6H_5 SiO_{1,5}$ i o wzorze $(R^{IV})_3 SiO_{0,5}$ w którym R^{IV} oznacza rodnik trójmetrylowy, dwumetrylowinyłowy, dwumetrylofenylowy lub metylofenylowinyłowy.

Podane powyżej oligowinyloorganosiloksany różnią się od znanych stosunkiem członów, a w następstwie, zawartością grup funkcyjnych. W oligowinyloorganosiloksanach, otrzymywanych sposobem według wynalazku, stosunek $CH_2=CH/Si$ wynosi 0,25—0,30, stosunek CH_3/Si wynosi 0,45—0,60, stosunek $CH_2=CH/C_6H_5$ wynosi 0,25—0,50, sumaryczny stosunek wszystkich rodników do krzemu (R/Si) wynosi 1,55—1,75, a na 10 członów o wzorze $(C_6H_5 SiO_{1,5})$ przypada 7—28 członów o wzorze I, 7—15 członów o wzorze 2 i 0—2 członów o wzorze $E [R^{IV}/_3 SiO_{0,5}]$.

Otrzymywane sposobem według wynalazku oligowinyloorganosiloksany są dogodne do impregnacji elementów i członów różnych urządzeń elektrycznych bez konieczności stosowania rozpuszczalników. Nie zawierają one w swoim składzie łatwo lotnych składników.

W ten sposób, stosowanie oligomerów otrzymywanych sposobem według wynalazku upraszcza znacznie technologię impregnacji i polepsza jakość impregnowanych wyrobów. Impregnację przy pomocy tego rodzaju oligowinyloorganosiloksanów przeprowadza się jednorazowo, co jest całkowicie wystarczające dla zapewnienia wysokich wskaźników (charakterystyk) impregnowanych wyrobów. Po impregnacji elementów i członów urządzeń elektrycznych wymienione oligowinyloorganosiloksany ulegają utwardzeniu, tworząc trwałe trójwymiarowe polimery, polepszające elektryczne i mechaniczne własności impregnowanych wyrobów, ich przewodność cieplną i odporność na zmiany temperatury.

Oligomery wytwarzane sposobem według wynalazku stosuje się oprócz impregnacji, również do smarowania i sklejanego materiałów i wyrobów elek-

troizolacyjnych, do zalewania elementów i członów urządzeń elektrycznych, do wytwarzania powłok ochronnych i innych celów.

W sposobie wytwarzania oligowinyloorganosiloksanów według wynalazku jako materiały wyjściowe stosuje się takie monomery jak dwumetylo-, dwufenylo-, metylofenylo-, metylowinylo-, fenylo-, winylodwuchlorosilany, fenylo- i winylotrójchlorosilany, jak również trójmetylo-, dwumetylowinylo-, dwumetylofenylo- i metylofenylowinylchlorosilany.

Jako rozpuszczalniki organiczne w sposobie według wynalazku stosuje się między innymi eter etylowy, benzen, toluen, ksylen, czterowodorofuran.

Reakcję polikondensacji hydrolitycznej podanych powyżej organochlorosilanów prowadzi się w różnych środowiskach: obojętnym, zasadowym i kwaśnym. Najkorzystniejsze jest prowadzenie reakcji w środowisku kwaśnym. Reakcję prowadzi się w temperaturze od 20 do 80°C, korzystnie w temperaturze 60–70°C.

Jak podano powyżej w celu przegrupowania katalitycznego produktu polikondensacji stosuje się czynniki zasadowe na przykład KOH, NaOH, LiOH, K₂CO₃, czwartorzędowe sole amoniowe i inne. Wymienione czynniki zasadowe stosuje się zarówno w postaci roztworów alkoholowych, na przykład w alkoholu etylowym, metylowym i innych, jak również bez rozpuszczalników.

Otrzymane sposobem według wynalazku oligowinyloorganosiloksany stosuje się, jak to powyżej podano, w celu impregnacji elementów i członów urządzeń elektrycznych, na przykład uzwojeń stojanowych (nieruchomych) i wirnikowych maszyn elektrycznych, cewek transformatorów i tak dalej.

Przed impregnacją wprowadza się do podanych oligomerów 0,5–2,5% wagowych inicjatorów utwardzania, takich jak organiczne nadtlarki: nadtlarek dwukumylu, nadtlarek dwu III rz. butylu, nadbenzoesan butylu i inne. Impregnację wyrobów za pomocą oligowinyloorganosiloksanów prowadzi się według różnych metod np. metodą ciśnieniową lub metodą wtłaczania pod ciśnieniem, wypieraniem lub zanurzaniem, metodą strumieniową lub kropłową itp. Po impregnacji oligomery, zawierające dodatki wymienionych powyżej nadtlareków, utwardzają się podczas nagrzewania w zakresie temperatur od 130°C do 200°C.

Oligowinyloorganosiloksany, otrzymywane sposobem według wynalazku wykazują wysoką zdolność impregnacyjną i małą lepkość w temperaturze impregnacji. Po utwardzeniu wymienione oligomery tworzą termoreaktywne polimery, wykazujące wysokie elektryczne, mechaniczne i cieplne własności i zachowujące te własności aż do temperatury 300°C.

Dla zilustrowania wynalazku podaje się następujące przykłady otrzymywania oligowinyloorganosiloksanów.

Przykład I. W kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i wkraplacz umieszcza się 1000 g wody i 250 g toluenu. W trakcie mieszania dodaje się kroplami z wkraplacza roztwór 500 g organochlorosilanów (46,6 mol. % metylofenylo-dwuchlorosilanu, 11,7 mol. % dwufenylo-dwuchlorosilanu, 16,5 mol. % fenylo-trójchlorosilanu

i 25,2 mol. % winylotrójchlorosilanu) w 250 g toluenu. Funkcyjność według krzemu podanej mieszaniny organochlorosiloksanów wynosi 2,42.

W czasie podawania roztworu organochlorosilanów temperaturę w kolbie utrzymuje się w zakresie 65°C–70°C. Mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 1 godziny w podanych temperaturach i oddziela się następnie górną warstwę organiczną, stanowiącą roztwór produktu polikondensacji hydrolitycznej w toluenie, od kwaśnej warstwy wodnej. Warstwę organiczną przemywa się wodą do uzyskania reakcji obojętnej wobec wskaźnika uniwersalnego i suszy nad chlorkiem wapnia. Następnie toluen i frakcje niskolotne odpędza się od produktu polikondensacji hydrolitycznej. Odpędzanie prowadzi się pod ciśnieniem (ciśnienie końcowe 3–5 mm słupa rtęci) w temperaturze 100°C.

Otrzymuje się 320 g oligomeru, w którym stosunek CH₂ = CH/Si wynosi 0,25, stosunek CH₃Si wynosi 0,46, stosunek CH₂ = CH/C₆H₅ wynosi 0,28, sumaryczny stosunek wszystkich rodników do krzemu (R/Si) wynosi 1,58, na 10 członów [C₆H₅SiO_{1,5}] przypada 7 członów [(C₆H₅)₂SiO] i 15 członów [CH₂ = CHSiO_{1,5}].

Przy dodawaniu do otrzymanego produktu 1,5% wagowych aerosilanu lepkość w temperaturze 20°C wynosi 35 stoksów, a w temperaturze 70°C wynosi 1,5 stoksa.

Czas trwania żelatynizacji oligomeru, zawierającego 1,5% wagowych nadtlarku dwukumylu, w temperaturze 150°C wynosi 8,5 minuty.

Przykład II. Do kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i wkraplacz, wprowadza się 1000 g wody i 250 g toluenu. W trakcie mieszania dodaje się kroplami z wkraplacza roztwór 500 g organochlorosilanów (21,9 mol. % dwufenylo-dwuchlorosilanu, 24,5 mol. % fenylo-trójchlorosilanu, 29,2 mol. % metylowinylo-dwuchlorosilanu, 21,9 mol. % dwumetylo-dwuchlorosilanu i 2,5 mol. % trójmetylochlorosilanu) w 250 g toluenu. Funkcyjność w stosunku do krzemu wymienionej mieszaniny organochlorosilanów wynosi 2,25.

W trakcie podawania roztworu organochlorosilanów temperaturę w kolbie utrzymuje się w zakresie 65°C–70°C. Mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 1 godziny w podanych temperaturach i oddziela się następnie górną warstwę organiczną, stanowiącą roztwór produktu polikondensacji w toluenie, od kwaśnej warstwy wodnej. Warstwę organiczną przemywa się wodą do uzyskania reakcji obojętnej wobec wskaźnika uniwersalnego, po czym poddaje się obróbce za pomocą 10% roztworu potażu żrącego w etanolu (0,5% KOH w stosunku do ciężaru produktu polikondensacji). Obróbkę roztworem potażu żrącego prowadzi się w kolbie trójszyjnej, w temperaturze 80°C–83°C w ciągu 6 godzin.

Następnie zasadę zobojętnia się równocześnie z roztworem dwumetylo-dwuchlorosilanu w toluenie. Po obróbce zasadą, roztwór produktu polikondensacji hydrolitycznej odsąca się przez lejek Büchnera, suszy nad chlorkiem wapniowym i odpędza rozpuszczalnik organiczny. Odpędzanie prowadzi się pod ciśnieniem (końcowe ciśnienie wynosi 3–5 mm słupa rtęci) w temperaturze 100°C.

Otrzymano 295 g przezroczystego, bezbarwnego oligomeru, w którym stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{Si}$ wynosi 0,30, stosunek CH_3/Si wynosi 0,50, stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{C}_6\text{H}_5$ wynosi 0,46, sumaryczny stosunek wszystkich rodników do krzemu (R/Si) wynosi 1,75, a na 10 członów $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]$ przypada 10 członów $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]$, 8 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]$, 12 członów $[(\text{CH}_2 = \text{CH}_2\text{SiO}]$ i 1 człon $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}]$. Lepkość oligomeru wynosi 5 stoksów w temperaturze 20°C, a 0,20 stoksów w temperaturze 70°C. Czas trwania żelatynizacji oligomeru, zawierającego 1,5% wagowych nadtlenu dwukumylu, w temperaturze 150°C wynosi 2,3 minuty.

Przykład III. Do kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i wkraplacz, wprowadza się 1000 g wody i 250 g toluenu. W trakcie mieszania dodaje się kroplami roztwór 500 g organochlorosilanów (24,4 mol. % dwufenyłodwuchlorosilanu, 24,4 mol. % fenylotrójchlorosilanu, 24,4 mol. % metylowinyłodwuchlorosilanu, 24,4 mol. % dwumetyłodwuchlorosilanu i 2,4 mol. % trójmetylochlorosilanu) w 250 g toluenu.

Funkcyjność według krzemu, podanej mieszaniny wynosi 2,25. W czasie podawania roztworu organochlorosilanów temperaturę w kolbie utrzymuje się w zakresie 65°C–70°C. Mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 1 godziny w podanych temperaturach i oddziela się następnie górną warstwą organiczną, stanowiącą roztwór produktu polikondensacji w toluenie, od kwaśnej warstwy wodnej. Warstwę organiczną przemywa się wodą do uzyskania reakcji obojętnej wobec wskaźnika uniwersalnego, po czym poddaje się obróbce 10% roztworem sody żrącej w metanolu (0,5% NaOH w stosunku do ciężaru produktu polikondensacji).

Obróbkę za pomocą sody żrącej prowadzi się w kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną, w temperaturze 80°C–85°C w ciągu 7 godzin. Następnie zasadą zobojętnia się równocześnie roztworem dwumetyłodwuchlorosilanu w toluenie.

Po obróbce zasadą, roztwór produktu polikondensacji odsąca się przez lejek Büchnera, suszy nad chlorkiem wapniowym i odpędza rozpuszczalnik organiczny. Odpędzanie prowadzi się pod ciśnieniem (końcowe ciśnienie 3–5 mm słupa rtęci) w temperaturze 100°C.

Otrzymano 280 g przezroczystego, bezbarwnego oligomeru, w którym stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{Si}$ wynosi 0,25, stosunek CH_3/Si wynosi 0,5, stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{C}_6\text{H}_5$ wynosi 0,33, sumaryczny stosunek wszystkich rodników do krzemu (R/Si) wynosi 1,72, a na 10 członów $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]$ przypada 10 członów $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]$, 10 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]$, 10 członów $[(\text{CH}_2 = \text{CH}_2\text{SiO}]$ i 1 człon $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}]$.

Lepkość oligomeru wynosi 7 stoksów w temperaturze 20°C, a 0,4 stoksa w temperaturze 70°C. Czas trwania żelatynizacji oligomeru, zawierającego 1,5% wagowych nadtlenu dwukumylu, w temperaturze 150°C wynosi 5 minut.

Przykład IV. Do kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i wkraplacz wprowadza się 1000 g wody i 250 g benzenu. W trakcie mieszania dodaje się kroplami roztwór 500 g organochlorosilanów (30 mol. % dwumetyłodwuchloro-

silanu, 25 mol. % dwufenyłodwuchlorosilanu, 20 mol. % fenylotrójchlorosilanu, 25 mol. % winylo-trójchlorosilanu i 1 mol. % trójmetylochlorosilanu) w 250 g benzenu. Funkcyjność w stosunku do krzemu wymienionej mieszaniny wynosi 2,45. W trakcie podawania roztworu organochlorosilanów temperaturę w kolbie utrzymuje się w zakresie 70°C–72°C.

Mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 1 godziny w podanych temperaturach, a następnie oddziela się górną warstwą organiczną, stanowiącą roztwór produktu polikondensacji hydrolitycznej w benzenie, od kwaśnej warstwy wodnej. Warstwę organiczną przemywa się wodą do uzyskania odczynu obojętnego, po czym poddaje się obróbce 10% roztworem potażu żrącego w etanolu (0,2% KOH w stosunku do ciężaru produktu polikondensacji). Obróbkę potażem żrącym prowadzi się w aparaturze opisanej w przykładzie II, w temperaturze 95°C–100°C w ciągu 9 godzin.

Następnie zasadą zobojętnia się ekwimolarnym roztworem dwumetyłodwuchlorosilanu w benzenie. Po obróbce zasadą, roztwór produktu polikondensacji hydrolitycznej odsąca się przez lejek Büchnera, suszy nad chlorkiem wapniowym i odpędza rozpuszczalnik organiczny. Odpędzanie prowadzi się pod ciśnieniem (końcowe ciśnienie wynosi 3–5 mm słupa rtęci) w temperaturze 100°C.

Otrzymano 310 g przezroczystego, bezbarwnego oligomeru, w którym stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{Si}$ wynosi 0,30, stosunek CH_3/Si wynosi 0,60, stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{C}_6\text{H}_5$ wynosi 0,36, sumaryczny stosunek wszystkich rodników do krzemu (R/Si) wynosi 1,55, a na 10 członów $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]$ przypada 12,5 członów $[(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{CH}_2\text{SiO}]$, 15 członów $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]$, 12,5 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]$ i 0,5 członu $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}]$.

Lepkość oligomeru wynosi 14,5 stoksa w temperaturze 20°C i 1,7 stoksa w temperaturze 70°C. Czas trwania żelatynizacji oligomeru, zawierającego 1,5% wagowych nadtlenu dwukumylu, w temperaturze 150°C wynosi 2,4 minuty.

Przykład V. Do kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i wkraplacz wprowadza się 800 g wody, 200 g potażu żrącego i 200 g toluenu. W trakcie mieszania dodaje się kroplami roztwór 400 g organochlorosilanów (25 mol. % metylofenyłodwuchlorosilanu, 20 mol. % dwufenyłodwuchlorosilanu, 25 mol. % fenylotrójchlorosilanu, 30 mol. % metylowinyłodwuchlorosilanu i 2,5 mol. % metylofenylovinylchlorosilanu) w 200 g toluenu. Funkcyjność wobec krzemu podanej mieszaniny organochlorosilanów wynosi 2,25. Proces polikondensacji hydrolitycznej prowadzi się w środowisku obojętnym w temperaturze 65°C–67°C i mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 1 godziny.

Następnie oddziela się górną warstwą organiczną, stanowiącą roztwór produktu polikondensacji hydrolitycznej w toluenie, do warstwy wodnej. Warstwę organiczną przemywa się wodą, po czym poddaje się obróbce 10% roztworem potażu żrącego w etanolu (0,3% KOH w stosunku do ciężaru produktu polikondensacji). Obróbkę roztworem potażu żrącego prowadzi się w aparaturze opisanej w

przykładzie II, w temperaturze 80°C—90°C w ciągu 7 godzin.

Następnie zasadę zobojętnia się ekwimolarnym roztworem dwumetylodwuchlorosilanu w toluenie. Po obróbce zasadą roztwór produktu polikondensacji hydrolitycznej odsącza się przez lejek Büchnera, suszy nad chlorkiem wapniowym i odpędza się organiczny rozpuszczalnik.

Odpędzanie prowadzi się pod ciśnieniem (końcowe ciśnienie 3—5 mm słupa rtęci) w temperaturze 100°C. Otrzymano 232 g oligomeru, w którym stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{Si}$ wynosi 0,30, stosunek CH_3/Si wynosi 0,55, stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{C}_6\text{H}_5$ wynosi 0,33, sumaryczny stosunek wszystkich rodników do krzemu (R/Si) wynosi 1,75, a na 10 członów $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]$ przypada 12 członów $[(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{CH}_2\text{SiO}]$, 8 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]$, 10 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{SiO}]$ i 1 człon $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{CH}_2\text{SiO}_{0,5}]$.

Lepkość oligomeru wynosi 16,7 stoksów w temperaturze 20°C i 1,50 stoksów w temperaturze 70°C. Czas trwania żelatynizacji oligomeru, zawierającego 1,5% wagowych nadtlenu dwukumylu, w temperaturze 150°C wynosi 3,2 minuty.

Przykład VI. Do kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i wkraplacz wprowadza się 1000 g wody i 250 g ksylenu.

W trakcie mieszania dodaje się kroplami roztwór 500 g organochlorosilanów (25 mol. % dwumetylodwuchlorosilanu, 25 mol. % dwufenyldwuchlorosilanu, 25 mol. % fenylotrójchlorosilanu, 25 mol. % winylotrójchlorosilanu i 2,5 mol. % dwumetylofenylochlorosilanu) w 250 g ksylenu.

Funkcyjność w stosunku do krzemu podanej mieszaniny organochlorosilanów wynosi 2,25. Proces polikondensacji hydrolitycznej prowadzi się w temperaturze 73°C—75°C i mieszaninę reakcyjną poddaje się mieszanemu w ciągu 1 godziny. Następnie oddziela się górną warstwę organiczną, stanowiącą roztwór produktu polikondensacji hydrolitycznej w ksylenu, od kwaśnej warstwy wodnej. Warstwę organiczną przemywa się wodą do uzyskania reakcji obojętnej, po czym poddaje się obróbce węglanem potasowym w ilości 0,5% w stosunku do ciężaru produktu kondensacji. Obróbkę tę prowadzi się w aparaturze, opisanej w przykładzie II, w temperaturze 80°C—90°C, w ciągu 5 godzin.

Następnie roztwór produktu reakcji przemywa się wodą, odsącza przez lejek Büchnera, suszy nad chlorkiem wapniowym i odpędza rozpuszczalnik organiczny. Odpędzanie prowadzi się pod ciśnieniem (końcowe ciśnienie 3—5 mm słupa rtęci) w temperaturze 100°C.

Otrzymano 300 g oligomeru, w którym stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{Si}$ wynosi 0,25, stosunek CH_3/Si wynosi 0,50, stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{C}_6\text{H}_5$ wynosi 0,33, sumaryczny stosunek wszystkich rodników do krzemu (R/Si) wynosi 1,55, a na 10 członów $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]$ przypada 10 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]$, 10 członów $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]$ przypada 10 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]$, 10 członów $[(\text{CH}_2)_2\text{SiO}]$, 10 członów $[\text{CH}_2 = \text{CHSiO}_{1,5}]$ i 1 człon $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{SiO}_{0,5}]$. Lepkość oligomeru wynosi 21,6 stoksów w temperaturze 20°C i 2,5 stoksów w temperaturze 70°C. Czas trwania żelatynizacji oligomeru, zawierającego 1,5% wagowych

nadtlenku dwukumylu, w temperaturze 150°C wynosi 11,4 minuty.

Przykład VII. Do kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i wkraplacz wprowadza się 1000 g wody i 250 g toluenu.

W trakcie mieszania dodaje się kroplami roztwór 500 g organochlorosilanów (15 mol. % metylofenyldwuchlorosilanu, 15 mol. % dwufenyldwuchlorosilanu, 40 mol. % fenylotrójchlorosilanu i 30 mol. % metylowinyldwuchlorosilanu) w 250 g toluenu.

Funkcyjność w stosunku do krzemu podanej mieszaniny organochlorosilanów wynosi 2,40. W trakcie podawania roztworu organochlorosilanów temperaturę w kolbie utrzymuje się w zakresie 68°C—70°C. Mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 1,5 godziny w podanych temperaturach i następnie oddziela się górną warstwę organiczną, stanowiącą roztwór produktu polikondensacji hydrolitycznej w toluenie, od kwaśnej warstwy wodnej. Warstwę organiczną przemywa się wodą do uzyskania reakcji obojętnej i suszy nad chlorkiem wapniowym. Następnie odpędza się od produktu polikondensacji hydrolitycznej rozpuszczalnik organiczny. Odpędzanie prowadzi się pod ciśnieniem (końcowe ciśnienie 3—5 mm słupa rtęci) w temperaturze 100°C.

Otrzymano 285 g bezbarwnego, przezroczystego oligomeru w którym stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{Si}$ wynosi 0,30, stosunek CH_3/Si wynosi 0,45, stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{C}_6\text{H}_5$ wynosi 0,35, sumaryczny stosunek wszystkich rodników do krzemu (R/Si) wynosi 1,60, a na 10 członów $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]$ przypada 7,5 członów $[(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{CH}_2\text{SiO}]$, 3,75 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{SiO}]$ i 3,75 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]$. Lepkość oligomeru wynosi 18 stoksów w temperaturze 20°C i 1,7 stoksów w temperaturze 70°C. Czas trwania żelatynizacji oligomeru zawierającego 1,5% wagowych nadtlenu dwukumylu, w temperaturze 150°C wynosi 2,5 minuty.

Przykład VIII. Do kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i wkraplacz wprowadza się 800 g wody i 200 g ksylenu. W trakcie mieszania dodaje się kroplami roztwór 400 g organochlorosilanów (25 mol. % metylofenyldwuchlorosilanu, 15 mol. % dwufenyldwuchlorosilanu, 30 mol. % fenylotrójchlorosilanu, 30 mol. % metylowinyldwuchlorosilanu i 2,5 mol. % dwumetylofenylochlorosilanu) w 200 g ksylenu. Funkcyjność w stosunku do krzemu podanej mieszaniny organochlorosilanów wynosi 2,30. Proces polikondensacji hydrolitycznej prowadzi się w temperaturze 20°C—25°C i mieszanemu mieszaninę reakcyjnej w ciągu 2 godzin.

Następnie oddziela się górną warstwę organiczną, stanowiącą roztwór produktu polikondensacji hydrolitycznej, od kwaśnej warstwy wodnej. Warstwę organiczną przemywa się wodą do uzyskania reakcji obojętnej, po czym poddaje się obróbce 10% roztworem wodorotlenku litowego w etanolu (0,1% LiOH w stosunku do ciężaru produktu polikondensacji). Obróbkę za pomocą roztworu wodorotlenku litowego prowadzi się w aparaturze, opisanej w przykładzie II, w temperaturze 80°C—90°C, w ciągu 6 godzin.

Następnie zasadę zobojętnia się ekwimolarnym roztworem dwumetylodwuchlorosilanu w ksylenu.

Po obróbce zasadą roztwór produktu polikondensacji hydrolitycznej odsącza się przez lejek Büchnera, suszy nad chlorkiem wapniowym i odpędza się rozpuszczalnik organiczny. Odpędzanie prowadzi się pod ciśnieniem (końcowe ciśnienie 3–5 mm słupa rtęci) w temperaturze 100°C.

Otrzymano 244 g oligomeru, w którym stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{Si}$ wynosi 0,30, stosunek CH_3/Si wynosi 0,55, stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{C}_6\text{H}_5$ wynosi 0,35, sumaryczny stosunek wszystkich rodników do krzemu (R/Si) wynosi 1,70, a na 10 członów $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]$ przypada 10 członów $[(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{CH}_3\text{SiO}]$, 5 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]$, 8,6 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3\text{SiO}]$ i 0,85 członów $[\text{CH}_3/2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{0,5}]$.

Lepkość oligomeru wynosi 19,3 stoksów w temperaturze 20°C i 1,5 stoksa w temperaturze 70°C. Czas trwania żelatynizacji oligomeru, zawierającego 1,5% wagowych nadtlenu dwukumylu, w temperaturze 150°C, wynosi 4,7 minuty.

Przykład IX. Do kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w miesządko, termometr i wkraplacz, wprowadza się 1000 g wody i 250 g toluenu. W trakcie mieszania dodaje się kroplami roztwór 500 g organochlorosilanów (25 mol. % dwumetylodwuchlorosilanu, 15 mol. % fenylovinylodwuchlorosilanu i 2,5 mol. % trójchlorosilanu) w 250 g toluenu. Funkcyjność w stosunku do krzemu podanej mieszaniny organochlorosilanów wynosi 2,25. Proces polikondensacji hydrolitycznej prowadzi się w temperaturze 20°C–25°C i mieszanii mieszaniny reakcyjnej w ciągu 1,5 godziny.

Następnie oddziela się górną warstwę organiczną, stanowiącą roztwór produktu polikondensacji hydrolitycznej, od kwaśnej warstwy wodnej. Warstwę organiczną przemywa się wodą do uzyskania reakcji obojętnej, po czym poddaje się obróbce 10% roztworem potażu żrącego w etanolu (0,4% KOH w stosunku do ciężaru produktu polikondensacji). Obróbkę za pomocą roztworu potażu żrącego prowadzi się w aparaturze, opisanej w przykładzie II, w temperaturze 85°C–95°C w ciągu 5 godzin. Następnie zasadę zobojętnia się ekwimolarnym roztworem dwumetylodwuchlorosilanu w toluenie. Po obróbce zasadą, roztwór produktu polikondensacji hydrolitycznej odsącza się przez lejek Büchnera, suszy nad chlorkiem wapniowym i odpędza rozpuszczalnik organiczny. Odpędzanie prowadzi się pod ciśnieniem (końcowe ciśnienie 3–5 mm słupa rtęci) w temperaturze 100°C.

Otrzymano 270 g oligomeru, w którym stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{Si}$ wynosi 0,35, stosunek CH_3/Si wynosi 0,50, stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{C}_6\text{H}_5$ wynosi 0,39, sumaryczny stosunek wszystkich rodników do krzemu (R/Si) wynosi 1,75, a na 10 członów $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]$ przypada 14 członów $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}]$, 6 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]$, 10 członów $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]$ i 1 człon $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}]$. Lepkość oligomeru wynosi 13,1 stoksa w temperaturze 20°C i 1,1 stoksa w temperaturze 70°C. Czas trwania żelatynizacji oligomeru zawierającego 1,5% wagowych nadtlenu dwukumylu, w temperaturze 150°C wynosi 3,6 minuty.

Przykład X. Do kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w miesządko, termometr i wkraplacz, wprowadza się 800 g wody i 200 g toluenu. W trakcie mieszania dodaje się kroplami roztwór 400 g organo-

chlorosilanów (25 mol. % dwumetylodwuchlorosilanu, 25 mol. % dwufenylodwuchlorosilanu, 25 mol. % fenylotrójchlorosilanu, 25 mol. % fenylovinylodwuchlorosilanu i 5 mol. % trójmetylochlorosilanu) w 200 g toluenu.

Funkcyjność w stosunku do krzemu podanej mieszaniny organochlorosilanów wynosi 2,25. Proces polikondensacji hydrolitycznej prowadzi się w temperaturze 65°C–70°C i mieszanii mieszaniny reakcyjnej w ciągu 1 godziny. Następnie oddziela się górną warstwę organiczną, stanowiącą roztwór produktu polikondensacji hydrolitycznej, od kwaśnej warstwy wodnej.

Warstwę wodną przemywa się wodą do uzyskania reakcji obojętnej, po czym poddaje się obróbce 10% roztworem potażu żrącego w metanolu (0,5% KOH w stosunku do ciężaru produktu polikondensacji). Obróbkę za pomocą potażu żrącego prowadzi się w kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w miesządko, termometr i chłodnicę zwrotną, w temperaturze 90°C–100°C w ciągu 4 godzin.

Następnie zasadę zobojętnia się ekwimolarnym roztworem dwumetylodwuchlorosilanu w toluenie. Po obróbce zasadą roztwór produktu polikondensacji hydrolitycznej odsącza się przez lejek Büchnera, suszy nad chlorkiem wapniowym i odpędza rozpuszczalnik organiczny. Odpędzanie prowadzi się pod ciśnieniem (końcowe ciśnienie 3–5 mm słupa rtęci) w temperaturze 100°C.

Otrzymano 260 g bezbarwnego, przezroczystego oligomeru, w którym stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{Si}$ wynosi 0,25, stosunek CH_3/Si wynosi 0,25, stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{C}_6\text{H}_5$ wynosi 0,25, sumaryczny stosunek wszystkich rodników do krzemu (R/Si) wynosi 1,72, a na 10 członów $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]$ przypada 10 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}]$, 10 członów $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]$, 10 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]$, i 2 człony $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}]$.

Lepkość oligomeru wynosi 16,8 stoksów w temperaturze 20°C i 1,8 stoksa w temperaturze 70°C. Czas trwania żelatynizacji oligomeru, zawierającego 1,5% wagowych nadtlenu dwukumylu, w temperaturze 150°C wynosi 10,3 minuty.

Przykład XI. Do kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w miesządko, termometr i wkraplacz, wprowadza się 1500 g wody, 600 g potażu żrącego i 200 g toluenu. W trakcie mieszania dodaje się kroplami 400 g organochlorosilanów (25 mol. % metylofenylodwuchlorosilanu, 25 mol. % dwufenylodwuchlorosilanu, 25 mol. % fenylotrójchlorosilanu i 25 mol. % metylovinylodwuchlorosilanu) w 200 g toluenu. Funkcyjność w stosunku do krzemu podanej mieszaniny organochlorosilanów wynosi 2,25. Proces polikondensacji hydrolitycznej prowadzi się w środowisku zasadowym w temperaturze 25°C–30°C i mieszanii mieszaniny reakcyjnej w ciągu 2 godzin.

Następnie oddziela się górną warstwę organiczną, stanowiącą roztwór produktu polikondensacji hydrolitycznej w toluenie, od warstwy wodnej. Warstwę organiczną przemywa się wodą do uzyskania reakcji obojętnej i suszy nad chlorkiem wapniowym. Następnie odpędza się od produktu polikondensacji hydrolitycznej, rozpuszczalnik organiczny. Odpędzanie prowadzi się pod ciśnieniem

(końcowe ciśnienie 3–5 mm słupa rtęci) w temperaturze 100°C.

Otrzymano 228 g oligomeru, w którym stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{Si}$ wynosi 0,25, stosunek CH_3/Si wynosi 0,50, stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{C}_6\text{H}_5$ wynosi 0,25, sumaryczny stosunek wszystkich rodników do krzemu (R/Si) wynosi 1,75, a na 10 członów $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]$ przypada 10 członów $[(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{CH}_3\text{SiO}]$, 10 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3\text{SiO}]$ i 10 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]$.

Lepkość oligomeru wynosi 19,7 stoksów w temperaturze 20°C i 1,9 stoks w temperaturze 70°C. Czas trwania żelatynizacji oligomeru, zawierającego 1,5% wagowych nadtlenu dwukumylu, w temperaturze 150°C wynosi 13,2 minuty.

Przykład XII. Do kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszało termometr i wkraplacz, wprowadza się 1000 g wody i 250 g toluenu. W trakcie mieszania dodaje się kroplami 500 g organochlorosilanów (25 mol. % metylofenylochlorosilanu, 20 mol. % dwufenylochlorosilanu, 25 mol. % fenylotrójchlorosilanu i 30 mol. % metylowinylochlorosilanu) w 250 g toluenu. Funkcyjność w stosunku do krzemu podanej mieszaniny organochlorosilanów wynosi 2,25.

Proces polikondensacji hydrolytycznej prowadzi się w temperaturze 70°C–72°C i mieszaniu mieszaniny reakcyjnej w ciągu 1 godziny. Następnie oddziela się górną warstwę organiczną, stanowiącą roztwór produktu polikondensacji hydrolytycznej w toluenie, od kwaśnej warstwy wodnej. Warstwę wodną przemywa się wodą i suszy, po czym odpędza się organiczny rozpuszczalnik analogicznie, jak opisano w przykładzie XI. Otrzymuje się 315 g przezroczystego, bezbarwnego oligomeru, w którym stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{Si}$ wynosi 0,30, stosunek CH_3/Si wynosi 0,55, stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{C}_6\text{H}_5$ wynosi 0,33, sumaryczny stosunek wszystkich rodników do krzemu (R/Si) wynosi 1,75, a na 10 członów $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]$ przypada 12 członów $[(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{CH}_3\text{SiO}]$, 8 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]$ i 10 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3\text{SiO}]$.

Lepkość oligomeru wynosi 13,1 stoksów w temperaturze 20°C i 0,83 stoks w temperaturze 70°C. Czas trwania żelatynizacji oligomeru, zawierającego 1,5% wagowych nadtlenu dwukumylu, w temperaturze 150°C wynosi 2,8 minuty.

Przykład XIII. Do kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszało termometr i wkraplacz, wprowadza się 1000 g wody i 250 g toluenu. W trakcie mieszania dodaje się kroplami 500 g organochlorosilanów (25 mol. % dwumetylochlorosilanu, 20 mol. % dwufenylochlorosilanu, 25 mol. % fenylotrójchlorosilanu i 30 mol. % metylowinylochlorosilanu) w 250 g toluenu. Funkcyjność w stosunku do krzemu podanej mieszaniny organochlorosilanów wynosi 2,25. Proces polikondensacji hydrolytycznej prowadzi się w temperaturze 40–45°C i mieszaniu mieszaniny reakcyjnej w ciągu 1,5 godziny.

Następnie oddziela się górną warstwę organiczną, stanowiącą roztwór produktu polikondensacji hydrolytycznej w toluenie, od kwaśnej warstwy wodnej. Warstwę organiczną przemywa się wodą i suszy, po czym odpędza się rozpuszczalnik organiczny, analogicznie, jak opisano w przykładzie XI.

Otrzymuje się 320 g oligomeru, w którym stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{Si}$ wynosi 0,30, stosunek CH_3/Si wynosi 0,50, stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{C}_6\text{H}_5$ wynosi 0,316, sumaryczny stosunek wszystkich rodników do krzemu (R/Si) wynosi 1,75, a na 10 członów $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]$ przypada 12 członów $[(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}]$, 8 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]$ i 10 członów $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]$.

Lepkość oligomeru wynosi 18,7 stoksów w temperaturze 20°C i 1,97 stoks w temperaturze 70°C. Czas trwania żelatynizacji oligomeru, zawierającego 1,5% wagowych nadtlenu dwukumylu, w temperaturze 150°C wynosi 15,4 minut.

Przykład XIV. Do kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszało, termometr i wkraplacz, wprowadza się 800 g wody i 200 g toluenu. W trakcie mieszania dodaje się kroplami 400 g organochlorosilanów (20 mol. % metylofenylochlorosilanu, 20 mol. % dwufenylochlorosilanu, 30 mol. % fenylotrójchlorosilanu i 30 mol. % metylowinylochlorosilanu) w 200 g toluenu. Funkcyjność w stosunku do krzemu podanej mieszaniny organochlorosilanów wynosi 2,30. Proces polikondensacji hydrolytycznej prowadzi się w temperaturze 35°C–40°C i mieszaniu mieszaniny reakcyjnej w ciągu 2 godzin. Następnie oddziela się górną warstwę organiczną, stanowiącą roztwór produktu polikondensacji hydrolytycznej w toluenie, od kwaśnej warstwy wodnej. Warstwę organiczną przemywa się wodą i suszy, po czym odpędza się rozpuszczalnik organiczny, analogicznie, jak opisano w przykładzie XI.

Otrzymuje się 220 g oligomeru, w którym stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{Si}$ wynosi 0,30, stosunek CH_3/Si wynosi 0,50, stosunek $\text{CH}_2 = \text{CH}/\text{C}_6\text{H}_5$ wynosi 0,33, sumaryczny stosunek wszystkich rodników do krzemu (R/Si) wynosi 1,70, a na 10 członów $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]$ przypada 10 członów $[(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}]$, 6,6 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]$ i 6,6 członów $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3\text{SiO}]$.

Lepkość oligomeru wynosi 19,1 stoksów w temperaturze 20°C i 1,98 stoks w temperaturze 70°C. Czas trwania żelatynizacji oligomeru, zawierającego 1,5% wagowych nadtlenu dwukumylu, w temperaturze 150°C wynosi 5,8 minut.

Poniżej, przytoczono w tabeli niektóre własności izolacyjnego uzwojenia twornikowego silnika elektrycznego prądu stałego do impregnacji którego stosowano oligowinyloorganosiloksan, wytworzony sposobem opisanym w przykładzie II. Przed impregnacją do wymienionego oligomeru dodano nadtlenek dwukumylu w ilości 1,5% w stosunku do ciężaru oligomeru.

W celu porównania przytoczono w tabeli własności takiego samego uzwojenia, impregnowanego jednym z szeroko stosowanych w światowej praktyce lakierów silikonowych, stanowiący 50% roztwór żywicy polimetylofenylosiloksanowej w ksylenie z dodatkiem 2% wagowych naftenianu kobaltu jako katalizatora utwardzania.

Impregnację zarówno w jednym, jak i w drugim przypadku prowadzi się dowolną z wymienionych powyżej metod. W szczególności, stosowano metodę impregnacji próżniowo-ciśnieniowej. Temperatura impregnacji wynosiła 70°C. Po impregnacji zestawy impregnacyjne utwardzono w zakresie temperatur od 130°C do 290°C.

Tablica 1

Nazwa wskaźników	Wielkości wskaźników	
	izolacyjne uzwojenie twornikowe silnika elektrycznego, impregnowane zestawem na bazie oligomeru, wytworzonego węglug przykładu II.	izolacyjne uzwojenie twornikowe silnika elektrycznego, impregnowane zestawem na bazie znanego lakieru silikonowego
1	2	3
Ilość impregnacji metodą wtłaczania pod ciśnieniem	Jednorazowa impregnacja	Dwukrotna impregnacja
Wypełnianie uzwojenia zestawem impregnacyjnym w %	220—250	100
Opór właściwy objętościowy izolacji Ω cm		
a) w temperaturze 20°C—23°C	10^{16}	10^{16}
b) po przechowywaniu w wodzie w ciągu 72 godzin w temperaturze 20°C—23°C	$6 \cdot 10^{11}$	$4 \cdot 10^9$
c) po przechowywaniu w atmosferze o 95—98% wilgotności względnej w temperaturze 20°C—23°C w ciągu 240 godzin	$3 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{11}$
Nagrzewanie uzwojeń przy jednakowym natężeniu prądu w %	94—95	100

W przytoczonej tabeli wypełnienie uzwojenia zestawem impregnacyjnym na bazie lakieru silikonowego, jak również nagrzewanie uzwojenia impregnowanego wymienionym zestawem przy przepływie prądu, przyjęto umownie za 100%.

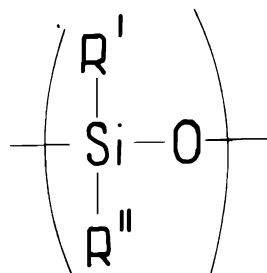
Z tabeli wynika, że nawet przy jednokrotnej impregnacji, własności izolacyjne uzwojenia twornikowego, impregnowanego zestawem na bazie oligomeru, wytworzonego według przykładu II, znacznie przewyższają własności analogicznego uzwojenia, impregnowanego zestawem na bazie znanego lakieru silikonowego.

Zastrzeżenia patentowe

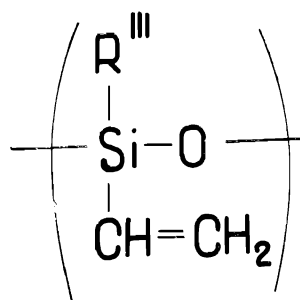
1. Sposób wytwarzania oligowinyloorganosiloksanów, polegający na przeprowadzeniu polikondensacji hydrolitycznej organochlorosilanów o wzorze ogólnym $R^I R^{II} SiCl_2$, w którym R^I i R^{II} albo są jednakowe i oznaczają rodnik metylowy lub fenylowy, lub też jeden z tych rodników oznacza rodnik metylowy, a drugi z nich oznacza rodnik fenylowy, z fenylotrójchlorosilanem i organochlorosilanami zawierającymi grupę winylową o wzorze ogólnym $(CH_2=CH)R^{III} SiCl_2$, w którym R^{III} oznacza grupę metylową, fenylową lub chlor, w temperaturze 20—80°C w środowisku rozpu-

szczalnika organicznego z następnym oddzieleniem warstwy organicznej, stanowiącej roztwór produktu polikondensacji hydrolitycznej w rozpuszczalniku organicznym, od warstwy wodnej i odpędzeniem rozpuszczalnika organicznego od wymienionego produktu polikondensacji hydrolitycznej, **znamienny tym**, że polikondensacji hydrolitycznej poddaje się taką mieszaninę organochlorosilanów, dla której funkcyjność w stosunku do krzemu wynosi 2,25—2,45, stosunek $CH_2=CH/Si$ wynosi 0,25—0,30, stosunek CH_3/Si wynosi 0,45—0,60, stosunek $CH_2=CH/C_6H_5$ wynosi 0,25—0,50, a sumaryczny stosunek wszystkich rodników do krzemu (R/Si) wynosi 1,55—1,75.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polikondensację hydrolityczną podanej powyżej mieszaniny reagentów wyjściowych, prowadzi się w obecności organochlorosilanów o wzorze ogólnym $(R^{IV})_3SiCl$, w którym R^{IV} oznacza rodnik trójmetylowy, dwumetylowinylowy, dwumetylofenylowy, lub metylofenylowinylowy, w ilości nie większej niż 10 molowych %, przy czym przed odpędzeniem rozpuszczalnika z produktu polikondensacji hydrolitycznej, ten ostatni poddaje się obróbce w temperaturze 80—100°C czynnikiem zasadowym, wziętym w ilości 0,1—0,5% w stosunku do ciężaru podanego powyżej produktu polikondensacji.



Wzór 1



Wzór 2