



OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

78576

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 39b⁵, 31/36

Zgłoszono: 21.10.1972* (P. 158 406)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08g 31/36

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.1973

Opis patentowy opublikowano: 25.08.1975



Twórcy wynalazku: Antoni Kozłowski, Krystyna Daniszewska
Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania stabilnych w czasie przechowywania żywic metylofenylosilikonowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stabilnych w czasie przechowywania żywic metylofenylosilikonowych.

Żywice metylofenylosilikonowe w postaci rozтворów w rozpuszczalnikach organicznych stosuje się najczęściej jako wysokotemperaturowe lakiery ochronne i elektroizolacyjne, środki do hydrofobizacji różnych materiałów oraz lepiszcza do wyrobów elektroizolacyjnych. Żywice te powinny charakteryzować się stabilnymi, nie ulegającymi zmianom w czasie przechowywania właściwościami użytkowymi nie żelując, ani wykazując zmian lepkości. Najmniej stabilne podczas przechowywania są żywice o niskim stosunku molowym grup organicznych do krzemu R/Si i dlatego otrzymanie stabilnych żywic o stosunku R/Si = 1,0—1,3 jest szczególnie trudne. Ponieważ określenie okresu przez który żywica pozostanie nie zmieniona wymaga długotrwałych badań, zazwyczaj określa się czas potrzebny do żelowania próbki żywicy w podwyższonej temperaturze, najczęściej 250°C, który jest miarą stabilności żywicy.

Wiadomo, że żywice metylofenylosilikonowe otrzymuje się drogą hydrolizy mieszaniny metylo- i fenylochlorosilanów i następnej polikondensacji otrzymanych produktów hydrolizy — niskocząsteczkowych metylofenylosiloksanoli. Hydrolizę przeprowadza się najczęściej dodając roztwór mieszaniny chlorosilanów w rozpuszczalnikach organicznych do mieszaniny wody z domieszką środka ła-

2

godzącego przebieg reakcji na przykład alkoholu. Po oddzieleniu wydzielonego w czasie hydrolizy roztworu kwasu solnego przeprowadza się polikondensację powstałej w wyniku hydrolizy niskocząsteczkowej żywicy, albo w temperaturze 100°—200°C wobec katalitycznych ilości odpowiednich soli, albo w temperaturze pokojowej wobec katalizatorów alkalicznych.

Dotychczas nie znano uniwersalnych metod otrzymywania stabilnych żywic silikonowych; sposób otrzymywania stabilnej żywicy musiał być ustalany drogą doświadczalną dla każdego składu mieszaniny chlorosilanów i polegał na dobraniu odpowiednich, przeważnie dużych ilości środków łagodzących przebieg hydrolizy najczęściej alkoholi. Wadą tych sposobów było uzyskiwanie stabilizacji żywicy kosztem jej własności użytkowych. Równocześnie żywice wytwarzane tymi sposobami nie wykazywały powtarzalnej stabilności — żywice otrzymywane w kolejnych syntezach w identyczny sposób znacznie różniły się między sobą stabilnością i czasami żelowania.

Znane dotychczas sposoby stabilizacji polegające na całkowitym zobojętnieniu katalizatora, w przypadku przeprowadzania polikondensacji alkalicznej nie poprawiały stabilności żywicy, a tylko zapobiegały jej zmniejszeniu wskutek działania resztek katalizatora.

Celem wynalazku jest uzyskanie trwałych w czasie przechowywania żywic metylofenylosiliko-

nowych o powtarzalnej stabilności i dobrych właściwościach użytkowych.

Stwierdzono, że stabilne żywice metylofenylosilikonowe można otrzymać ogrzewając do temperatury 40°—150°C, najkorzystniej 50°—120°C, otrzymany w wyniku hydrolizy roztwórniskocząsteczkowej żywicy w rozpuszczalniku organicznym wobec 0,01—2,0% chlorowodoru w czasie nie krótszym niż 5 minut, a następnie po usunięciu chlorowodoru, poddając żywicę polikondensacji. Sposobem według wynalazku można wytwarzać wysokostabilne żywice charakteryzujące się stosunkiem R/Si = 1,0—1,3, co było szczególnie trudne przy wytwarzaniu żywic znanymi sposobami.

Żywice według wynalazku otrzymuje się z mieszaniny monomerów krzemoorganicznych przy zastosowaniu wody jako środka hydrolizującego z domieszką środka łagodzącego przebieg hydrolizy. Monomerami stosowanymi do otrzymywania żywic mogą być typowe metylo- i fenylchlorosilany jak: metylotrójchlorosilan, fenyltrójchlorosilan, dwumetylochlorosilan, metylofenyldwuchlorosilan, dwufenyldwuchlorosilan, lub produkty ich częściowej, lub całkowitej estryfikacji alkoholami. Monomery te miesza się ze sobą w takich proporcjach, aby stosunek R/Si utworzonej mieszaniny był zawarty w granicach 1,0—1,5. Następnie mieszaninę monomerów najlepiej w postaci roztworu w niemieszącym się z wodą rozpuszczalniku organicznym na przykład toluenie lub ksylenie dodaje się powoli do wody z domieszką alkoholu i ewentualnie nie mieszącego się z wodą rozpuszczalnika organicznego. Po przeprowadzeniu hydrolizy oddziela się fazę wodną z rozpuszczonym w niej chlorowodorem, a do roztworu niskocząsteczkowej żywicy w rozpuszczalniku organicznym dodaje się chlorowódor, najlepiej w postaci roztworu w rozpuszczalniku organicznym na przykład alkoholu, tak aby zawartość chlorowodoru wynosiła 0,01—2,0% wagowych licząc na roztwór żywicy i wytworzoną mieszaninę ogrzewa się do temperatury 40°—150°C w czasie co najmniej 5 minut. Ponieważ niewielka ilość chlorowodoru powstającego w czasie hydrolizy rozpuszcza się w roztworze żywicy, należy to uwzględnić przy dodawaniu chlorowodoru. Chlorowódor może być także dodany do roztworu żywicy w postaci gazowej. Podczas ogrzewania następuje znaczny wzrost stabilności żywicy, którego miarą jest nawet kilkudziesięciokrotny wzrost jej czasu żelowania. Wzrost ten nastąpić może nawet po bardzo krótkim okresie ogrzewania, najczęściej jednak po upływie kilku godzin. Stabilizację żywicy — ogrzewanie wobec chlorowodoru można prowadzić równocześnie z zateżaniem roztworu żywicy pod normalnym, lub zmniejszonym ciśnieniem. Stężenie żywicy może wahać się podczas stabilizacji w szerokim zakresie, najłatwiej proces prowadzić przy stężeniu 30—70%. Po przeprowadzeniu stabilizacji z roztworu żywicy należy usunąć chlorowódor przez wymywanie wodą, zubożenie węglanem wapnia, lub w inny sposób. Usunięcie chlorowodoru może okazać się zbędne po stabilizacji połączonej z zateżaniem żywicy w przypadku oddestylowania chlorowodoru. Po usunięciu chlorowodoru z roztworu żywicy przeprowadza się jej polikondensację wobec katalizatorów alkalicz-

nych w temperaturze pokojowej, lub polikondensację termiczną w temperaturze 100°—200°C wobec typowych katalizatorów, w zależności od przewidywanego zastosowania żywicy.

5 Zaletą sposobu według wynalazku jest uzyskanie trwałych w przechowywaniu żywic, o powtarzalnej wysokiej stabilności, w dużym stopniu niezależnej od sposobu przeprowadzenia hydrolizy, co znacznie ułatwia proces i umożliwia jego modyfikację, oraz
10 dobrych właściwościach użytkowych.

Przebieg procesu wytwarzania żywic metylofenylosilikonowych obrazują następujące przykłady:

Przykład I. Do 314 g metylotrójchlorosilanu w 140 g toluenu dodano powoli podczas miesza-
15 nia 100 g alkoholu n-butyłowego w czasie 1 godziny, a następnie 266 g fenyltrójchlorosilanu, 44 g dwufenyldwuchlorosilanu, 50 g dwumetyldwuchlorosilanu i 220 g toluenu. Otrzymaną w ten sposób mieszaninę monomerów dodano powoli w czasie 2,5 godziny do energicznie mieszanej dwufazowej mieszaniny 1600 g wody, 50 g alkoholu n-butyłowego i 450 g toluenu. Temperaturę procesu utrzymywano w granicach 22°—24°C. Po dodaniu monomerów i dalszym godzinnym mieszaniu, mieszaninę po reakcyjną przelano do rozdzielacza, warstwę dolną zawierającą wodny roztwór chlorowodoru z dodatkiem alkoholu n-butyłowego oddzielono, a warstwę górną — roztwór żywicy metylofenylosilikonowej zawierający 0,1% chlorowodoru
20 wytworzonego w wyniku hydrolizy rozdzielono na dwie części. Jedną część roztworu żywicy płukano wodą, aż do odczynu obojętnego i zateżono do zawartości 60% części nielotnych oddestylowując część rozpuszczalnika. Czas żelowania żywicy wynosił 2,5 minuty w temperaturze 250°C. Następnie roztwór żywicy ogrzewano z dodatkiem 0,8% katalizatora 8%-owego roztworu 2-etylokaprylanu cynku do temperatury 120°C. Po 1,5 godzinnym ogrzewaniu żywica zżelowała. Do drugiej części roztworu żywicy zawierającej 0,1% chlorowodoru dodano chlorowódor w postaci roztworu w alkoholu butylowym, tak aby jego łączna zawartość w roztworze żywicy wynosiła 0,25% i otrzymaną mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 105°C przez 1 godzinę, a następnie po schłodzeniu i wymyciu chlorowodoru wodą, roztwór żywicy zateżono do zawartości 60% części nielotnych. Czas żelowania żywicy wynosił 30 minut w temperaturze 250°C. Roztwór żywicy ogrzewano z dodatkiem 0,8% katalizatora 8%-owego roztworu 2-etylokaprylanu cynku w temperaturze 120°C przez 3 godziny. Czas żelowania żywicy po kondensacji wynosił 5 minut w temperaturze 250°C. W czasie rocznego przechowywania próbka żywicy nie wykazała tendencji do wzrostu lepkości i żelowania.
25
30
35
40
45
50
55

Przykład II. Mieszaninę 300 g metylotrójchlorosilanu, 200 g fenyltrójchlorosilanu i 80 g metylofenyldwuchlorosilanu w postaci roztworu w toluenie poddano hydrolizie mieszaniną wody i alkoholu izopropylowego. Otrzymaną niskocząsteczkową żywicę poddano stabilizacji ogrzewając w obecności 0,1% chlorowodoru w temperaturze 80°C przez 4 godziny, a następnie po wymyciu chlorowodoru wodą kondensowano wobec 0,03% nftenu kobaltu w temperaturze 135°C. W czasie
60
65

5

rocznego przechowywania nie zaobserwowano wzrostu lepkości żywicy i tendencji do żelowania. Żywicą w odpowiedniej kompozycji rozpuszczalników polakierowano płyty aluminiowe. Utworzone powłoki lakiernicze nie wykazały zmian po 500 godzinach ogrzewania w temperaturze 250°C. Identyczna próbka żywicy kondensowana wobec 0,03% naftenianu kobaltu w identyczny sposób, ale nie poddana uprzedniej stabilizacji żelowiała podczas prowadzenia procesu. Maksymalna dawka naftenianu kobaltu, przy której można było otrzymać względnie stabilną żywicę wynosiła 0,015%. Powłoki lakiernicze z tak otrzymanej żywicy naniesiono na płyty aluminiowe po 500 godzinach ogrzewania w temperaturze 250°C popękały i odpryskiwały od podłoża.

Przykład III. Mieszaninę metylotrójchlorosilanu, fenylotrójchlorosilanu i dwumetylodwuchlorosilanu w postaci roztworu w ksylenie, charakteryzującą się stosunkiem R/Si = 1,35, poddano hydrolizie mieszaniną wody i alkoholu etylowego. Czas żelowania otrzymanej żywicy, po uprzednim zobojętnieniu chlorowodoru, wynosił 2,5 minuty w temperaturze 250°C. Żywicę poddano stabilizacji dodając do jej 60% ksylenowego roztworu 0,06% chlorowodoru w postaci 10%-owego roztworu w alkoholu i ogrzewając przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Po schłodzeniu i zobojętnieniu chlorowodoru stałym węglanem wapnia czas żelowania żywicy wynosił 17 minut w temperaturze 250°C.

6

Następnie przeprowadzono kondensację żywicy wobec wodorotlenku potasowego w temperaturze pokojowej, przerywając proces drogą dokładnego zobojętnienia katalizatora po osiągnięciu trzykrotnego wzrostu lepkości. W czasie rocznego przechowywania nie zaobserwowano wzrostu lepkości żywicy, natomiast identyczna próbka żywicy, kondensowana w taki sam sposób, ale nie poddana uprzedniej stabilizacji żelowiała po dwumiesięcznym przechowywaniu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania stabilnych w czasie przechowywania żywic metylofenylosilikonowych, polegający na hydrolizie mieszaniny metylo- i fenylochlorosilanów w obecności alkoholu jako środka łagodzącego przebieg hydrolizy, odzieleniu fazy wodnej z rozpuszczonym w niej chlorowodorem i kondensacji utworzonych produktów hydrolizy w temperaturze 100°—200°C wobec typowych katalizatorów polikondensacji termicznej, lub w temperaturze pokojowej wobec katalizatorów alkalicznych, **znamienny tym**, że po przeprowadzeniu hydrolizy roztwór żywicy w rozpuszczalniku organicznym ogrzewa się w obecności 0,01—2,0% chlorowodoru do temperatury 40°—150°C najkorzystniej 50°—120°C, w czasie co najmniej 5 minut i stabilizowaną w ten sposób żywicę poddaje się polikondensacji.