



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217 076

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 09 01 81
(21) PV 181-81

(51) Int. Cl.³

C 08 G 77/10

(40) Zveřejněno 10 09 81
(45) Vydáno 01 07 84

(75)

Autor vynálezu SASÍN MIROSLAV ing., PARDUBICE

(54) Způsob výroby polysiloxanových bezrozpouštědlových pryskyřic

Způsob výroby polysiloxanových pryskyřic pro použití jako zalévacích hmot tak, že se po kohydrolýze směsi alkyl-, aryl-, alkenyl-, hydrogenchlorsilanů ve směsi vody, toluenu a metanolu provede ekvilibrace kohydrolyzátu.

Vynález se týká způsobu výroby polysiloxanových bezrezpouštědlových pryskyřic, používaných jako zalévací hmoty. Pro zalévání se pryskyřice výhodně plní anorganickými plnidly a pigmenty, jako je např. sklo, skleněná vlákna, tavený křemen, TiO_2 , Fe_2O_3 apod. Pryskyřice se známými postupy připravují např. podle GB pat. 814 927 nebo US pat. 2 915 497.

Polysiloxanové bezrezpouštědlové pryskyřice jsou tvořeny alkyl-, aryl-, alkenyl-, hydrogenpolysiloxany, nejčastěji methyl-, fenyl-, vinyl-, HSi., které vytvrzují za přídavku komplexního katalyzátoru, např. $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v isopropanolu v poměru 1 : 10 000 až 1 000 000, na vzduchu při 100 až 200 °C, dle obsahu katalyzátoru. Pryskyřice lze vytvrdit též při 100 °C během cca 10 minut. Při menším obsahu katalyzátoru se vytvrzují při 150 °C během cca 30 minut. Z pryskyřice lze získat odlitky bez tvorby bublinek v silných vrstvách, zcela čiré, bezbarvé. Lze získat velmi tvrdé až elasticky pevné pryskyřice, které se podstatně nemění při 200 °C během 50 hodin.

Zpracovatelská doba pryskyřice s katalyzátorem je několik dnů až týdnů, podle obsahu katalyzátoru a typu pryskyřice.

Smrštitivost pryskyřice během vytvrzování je 2 až 4 %. Pevnost v ohybu vytvrzených odlitků pryskyřice je 22 až 29 mPa. Do pryskyřice lze rozmíchat plnidlo, nejlépe anorganické, např. křemenný písek nebo sklo v množství 35 až 50 % ve hmotě, čímž se získá zalévací hmota s lepšími mechanickými vlastnostmi.

Z řady zkoušených pryskyřic bylo dosaženo nejlepších výsledků v následujícím molárním složení:

$$\frac{R}{Si} = 1,90 \text{ až } 2,00$$

R značí methyl-, vinyl-, fenyl-, H

$$\frac{H}{Si} = 0,15 \text{ až } 0,30$$

Me značí methyl-

Ph značí fenyl-

$$\frac{Vi}{Si} = 0,15 \text{ až } 0,40$$

Vi značí vinyl-

$$\frac{Ph}{Si} = 0,60 \text{ až } 0,30$$

$$\frac{Me}{Si} = 0,60 \text{ až } 0,90$$

$$\frac{Ph}{Me + Vi + H} = 0,40 \text{ až } 0,60$$

Kehydrolýza směsi chlorsilanů se provádí připuštěním směsi chlorsilanů do intenzivně míchané směsi vody, toluenu a methanolu při teplotě 40 až 75 °C. Po oddělení kyseliny selené se nízkemolekulární polymery promyjí vodou a neutralizují roztokem sody. Po oddestilování rozpouštědla a nízkemolekulárních podílů se získá polymer, který má nízkou viskozitu 80 až 100 mPa.s, a dlouhou vytvrzovací dobu, odlitky mají špatné mechanické vlastnosti a jsou zakalené.

Nyní bylo zjištěno, že tyto nedostatky lze odstranit, provede-li se po kehhydrolýze ekvilibrace kehhydrolýzátu způsobem podle vynálezu.

Způsob výroby polysiloxanových bezrezpouštědlových pryskyřic kehhydrolýzou směsí alkyl-, aryl-, alkenyl-, hydrogenchlorsilanů spočívá podle vynálezu v tom, že se kehhydrolýza provádí ve směsi vody, toluenu a methanolu v hmotnostním poměru voda : toluenu : methanolu 12 až 18 : 3 až 6 : 0,8 až 1,6 při teplotě 40 až 75 °C, získaný kehhydrolýzát v toluenu se

ekvilibruje přidavkem 2 až 4 % obj. kyseliny sírové 96%, počítáno na toluenový roztok, po odstranění kyseliny sírové se provede oddestilování toluenu a nízkomolekulárních podílů při tlaku 4 kPa a teplotě do 160 °C. Toluén a nízkomolekulární podíly se oddestilují a po filtraci se získají polymery o viskozitě 200 až 3 000 m . Pa . s, zcela čiré, které dávají po přidání katalyzátoru též zcela čiré odlitky, s podstatně lepšími mechanickými vlastnostmi. Skladovací doba nekatalyzovaných polymerů byla 6 až 12 měsíců. Postupem podle vynálezu lze zachovat vazbu —SiH , která se jinak zcela štěpí alkaliemi a též koncentrovanými kyselinami. Analýzou obsahu —SiH bylo zjištěno, že obsah —SiH vazeb v polymeru při tomto postupu prakticky nemění.

Níže uvedené příklady ilustrují provedení podle vynálezu.

Příklad 1

Do baňky opatřené míchadlem a teploměrem bylo předloženo 1 500 ml vody, 450 ml toluenu a 120 ml methanolu. Do míchané směsi byla připuštěna během 10 až 15 min směs 107 g methylvinyl-dichlorsilanu, 89 g methylhydrogendichlorsilanu, 378 g difenyldichlorsilanu, 193 g dimethyldichlorsilanu a 105 g fenyltrichlorsilanu, přičemž teplota v baňce vystoupila na 65 °C. Po zastavení míchání byla kyselina solná odpuštěna (v děliči), toluenový roztok promyt vodou, po oddělení vodné vrstvy byl toluenový roztok vrácen do baňky a za míchání bylo k němu během 5 min přikapáno 25 ml kyseliny sírové a v míchání bylo ještě pokračováno 3 hodiny. Po zastavení míchání a odpuštění kyseliny sírové byl roztok polymeru neutralizován roztokem sody 20%. Po odpuštění vodné fáze byl toluenový roztok zfiltrován a toluén a nízkomolekulární podíly oddestilovány při tlaku 4 kPa do teploty v baňce 160 °C.

Získaný polymer po filtraci byl čirý, bezbarvý, o viskozitě 2 500 m . Pa . s, čís.kys. 0,10, $n_D^{25} = 1,531$.

Příklad 2

Do předložené směsi vody, toluenu a methanolu jako v příkladu 1 byla připuštěna směs 214 g methylvinyl-dichlorsilanu, 178 g methylhydrogendichlorsilanu, 378 g difenyldichlorsilanu a 106 g fenyltrichlorsilanu. Postupem jako v příkladu 1 byl získán polymer o viskozitě 1 350 m . Pa . s, s číslem kyselosti 0,05 a $n_D^{25} = 1,527$.

Příklad 3

Do předložené směsi vody, toluenu a methanolu jako v příkladu 1 se připustí směs 281 g methylvinyl-dichlorsilanu, 173 g methylhydrogendichlorsilanu, 379 g difenyldichlorsilanu. Postupem jako v příkladu 1 byl získán polymer o viskozitě 680 m . Pa . s, s číslem kyselosti 0,05 a hodnotou $n_D^{25} = 1,521$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby polysiloxanových bezrozpouštědlových pryskyřic kohydrolýzou směsi alkyl-, aryl-, alkenyl-, hydrogensilanů, vyznačený tím, že se hydrolýza provádí ve směsi vody, toluenu a methanolu v hmotnostním poměru voda:toluenu:methanolu 13 až 18 : 3 až 6 : 0,8 až 1,6 při teplotě 40 až 75 °C, získaný kohydrolýzát v toluenu se ekvilibruje přidavkem 2 až 4 % obj. kyseliny sírové 96%, počítáno na toluenový roztok, po odstranění kyseliny sírové se provede oddestilování toluenu a nízkomolekulárních podílů při tlaku 4 kPa a teplotě do 160 °C.