



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257650

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 L 83/04

(22) Přihlášeno 27 11 86

(21) PV 8696-86.B

(40) Zveřejněno 15 10 87

(45) Vydáno 15 02 89

(75)

Autor vynálezu

ČAPKA MARTIN ing. CSc., VOZKA STANISLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Polysiloxany obsahující 3-kyanopropylskupinu

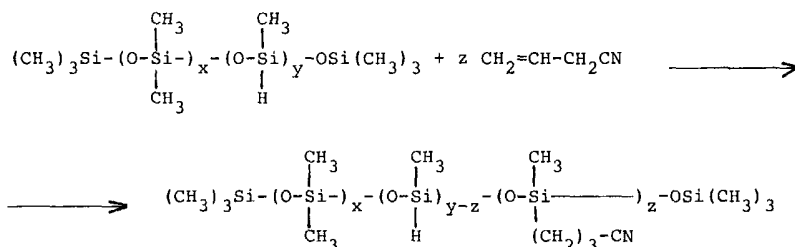
Polysiloxany obsahující 3-kyanopropylskupinu připravitelné adicí allylkyanidu na poly(hydrogen(metyl)siloxany) o průměrné molekulové hmotnosti 500 až 20 000 a obsahu vodíku 0,04 až 1,6 hmot. %. Tyto nové látky jsou vhodné pro úpravu povrchu materiálů i úpravu chromatografických sorbentů a kolon.

Vynález se týká polysiloxanů obsahujících 3-kyanopropylskupinu.

Je známo, že v technické praxi se uplatňují polysiloxanové oleje, mezi nimiž zaujímají významné místo i oleje obsahující Si-H vazbu, neboť umožňují dlouhodobou hydrofobizaci papíru a textilu a jsou i komponentami tzv. tekutých silikonových kaučuků (např. Stark F.O., v knize Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 2, str. 395, Pergamon Press 1982). Tyto oleje jsou však dosud dostupné pouze ve formě dimethyl(methylhydrogen)siloxanových kopolymerů, které se v poslední době podařilo i modifikovat nepolární alkylovou nebo fenoxypropylovou skupinou. Pro některé účely (např. pro úpravu chromatografických materiálů) by však bylo žádoucí, aby polysiloxanové oleje obsahující Si-H vazbu obsahovaly rovněž polární skupinu. Látky podle vynálezu tento požadavek vhodně splňují.

Podstatou vynálezu jsou polysiloxany obsahující 3-kyanopropyl skupinu vzniklé adicí allyl-yanidu kyanidu na poly(hydrogen(methyl)-siloxany) o průměrné molekulové hmotnosti v rozmezí 500 až 20.000 a obsahu vodíku 0,04 až 1,6 hm. %.

Tuto adici, kterou znázorňuje reakční schema



Lze uskutečnit za podobných podmínek jako hydrosilylaci allylkyanidu monomerními silany. Tuto adici lze provést za katalyzy komplexů nebo sloučenin přechodných kovů při nepřilíš zvýšených teplotách, výhodně při 50 až 150 °C. Nejčastěji používaným katalyzátorem je kyselina chloroplatičitá nebo komplexy rhodia, například tris(trifenylfosfan)rhodný komplex. Reakci lze uskutečnit v aprotických rozpouštědlech, s výhodou i bez rozpouštědla. Vzájemný poměr reaktantů se řídí především požadavky na stupeň konverze Si-H vazeb, neboť pro některé aplikace je výhodná přítomnost části Si-H vazeb i po provedené adici, vzhledem k tomu, že umožňují zakotvení silikonových olejů k povrchům upravovaných materiálů. Pro jiné aplikace nepřítomnost Si-H vazeb naopak zvyšuje stabilitu olejů.

Dále uvedené příklady ilustrují polysiloxanové oleje podle vynálezu, aniž by je vymezovaly nebo omezovaly.

P ř í k l a d 1

K 91 g poly(hydrogen(methyl)siloxanu) o průměrné molekulové hmotnosti 500 a obsahu vodíku ve formě Si-H vazeb 1,6 hm. % bylo přidáno 70 g allylkyanidu a 2 ml 0,1 M roztoku kyseliny chloroplatičité v isopropanolu. Směs byla zahřívána na 100 °C po 5 h. Poté byl oddestilován nezreagovaný allylkyanid a získán viskózní polysiloxanový olej s obsahem vodíku ve formě Si-H vazeb 0,5 hm. %. V jeho infračerveném spektru (in substantia) byly nalezeny pásy příslušející valenčním vibracím siloxanových vazeb (1 088 a 1 031 cm⁻¹), valenčním vibracím C-H vazeb (u 2 953 cm⁻¹), valenčním vibracím Si-H vazeb u 2 152 cm⁻¹ a ostrý pás u 2 241 cm⁻¹ příslušející vibraci nitrilové skupiny.

P ř í k l a d 2

K 60 g hydrogen(methyl)dimethylsiloxanového kopolymeru o průměrné molekulové hmotnosti 20.000 a obsahu vodíku ve formě Si-H vazeb 0,04 hm. % bylo přidáno 8 g allylkyanidu s 1 ml 0,1 M roztoku kyseliny chloroplatičité v tetrahydrofuranu a směs byla za míchání zahřívána na 120 °C po 6 h. Poté byly těkavé složky odstraněny destilací za vakua, ve vzniklém produktu

nebyl nalezen vodík ve formě Si-H vazeb, v infračerveném spektru takto připraveného viskozního oleje byly nalezeny pásy zmíněné v předchozím příkladu s výjimkou pásu příslušejícího vibračním Si-H vazeb.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Polysiloxany obsahující 3-kyanopropylskupinu připravitelné adicí allylkyanidu na poly-(hydrogen(metyl)siloxany) o průměrné molekulové hmotnosti 500 až 20.000 a obsah vodíku 0,04 až 1,6 hm. %.