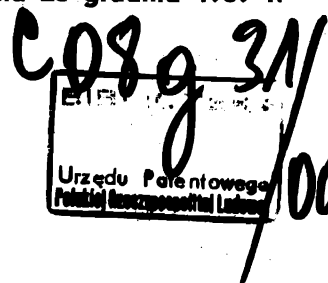


Opublikowano dnia 23 grudnia 1959 r.



## POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 41844

Kl. 39 <sup>65 31/00</sup> ~~36~~

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Berlin, Niemiecka Republika Demokratyczna

### Sposób wytwarzania estrów epoksydowych kwasu krzemowego i ich polimerów

Patent trwa od dnia 12 października 1957 r.

Wiadomo, że związki dwu-i poliepoksydowe można otrzymać na drodze reakcji epichlorohydryny z dwufenolami. Znałe jest również wytwarzanie poliepoksydów z alkoholi epoksydowych i chlorku cyjanurowego przy zastosowaniu jako akceptora chlorowca wodorotlenku alkalicznego albo metalu alkalicznego (patent Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2741607).

Dwuepoksydy na bazie fenolu i trójepoksydy na bazie trójazyny można przekształcać w produkty wysokocząsteczkowe zarówno przez poliaddycję związków łatwo przyłączających się, jak też przez dodatek małej ilości wysokoaktywnych katalizatorów, przy czym w zależności od katalizatora można otrzymać przeważnie związki liniowe i (lub) silnie usieciowane i w związku z tym nierozpuszczalne. Usieciowanie albo utwardzenie może nastąpić za pomocą dwuamin, poliamin, cyklicznych bezwodników kwasów karboksylowych, amidów, dwu- albo polifenoli itd.

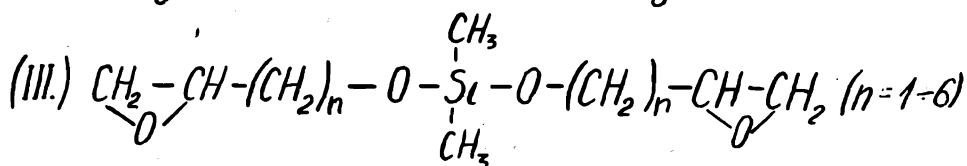
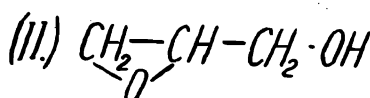
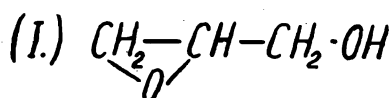
Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych o szerokim zastosowaniu estrów epoksydowych kwasu krzemowego i ich polimerów.

Sposób według wynalazku polega na prostej do przeprowadzenia reakcji przeestryfikowania nisko wrzących estrów alkoksylowych kwasu krzemowego z glicydołem w obecności katalizatorów przeestryfikowania na bazie alkoholami metali, w niskiej temperaturze i pod próżnią, przy czym z estru kwasu krzemowego ulegającego przeestryfikowaniu odzyskuje się alkohol prawie ilościowo.

Żywice epoksydowe kwasu krzemowego, otrzymywane sposobem według wynalazku, różnią się od dotychczas znanych żywic epoksydowych na bazie fenolu i trójazyn tym, że nisko cząsteczkowy czterofunkcyjny kwas krzemowy albo wielofunkcyjny polimer tego kwasu zawierają organiczne reaktywne grupy zdolne do usieciowania. Te grupy funkcyjne znajdujące się wzdłuż łańcucha polimeru kwasu krzemowego

umożliwiają wzajemne usieciowanie składowych nieorganicznych z wytworzeniem związków nierozpuszczalnych, albo dzięki katalizatorom po przez mostki eterowe albo dzięki organicznym lub nieorganicznym środkom utwardzającym.

Estry epoksydowe kwasu ortokrzemowego, a szczególnie polikrzemowego można uważać za ciekłe, bogate w kwas krzemowy nośniki kwasu krzemowego, które za pomocą grup epoksydowych są ze sobą usieciowane przez wiązanie chemiczne. Oprócz tego grupy epoksydowe umożliwiają kombinacje z innymi grupami żywic, tak że jak pokazano na przykładzie kombinacji estrów epoksydowych kwasu krzemowego z żywicami epoksydowymi trójazynowymi i fenolowymi, z żywicami fenoloformaldehydowymi i innymi żywicami, możliwe jest „krzemowanie” pewnego szeregu organicznych grup żywic, które polepsza ich właściwości i czyni tańszymi.



Przy zastosowaniu nasyconych i nienasyconych alifatycznych, aryloalifatycznych, aromatycznych, cyklicznych i heterocyklicznych alkoholi epoksydowych otrzymuje się odpowiednie monomery albo polimery estrów epoksydowych kwasów krzemowych.

Wytworzenie polimerycznych estrów epoksydowych kwasów krzemowych następuje np. przy zastosowaniu technicznie wytworzonych estrów czteroetylowych kwasu krzemowego (krzemian etylowy — 40) i estrów butylowych kwasu krzemowego (krzemian butylowy — 40) (Weist M. Chemische Technik 6 (1954/63). Obydwa estry kwasów polikrzemowych są ciekłe i zawierają około  $40 \pm 2\%$   $\text{SiO}_2$ .

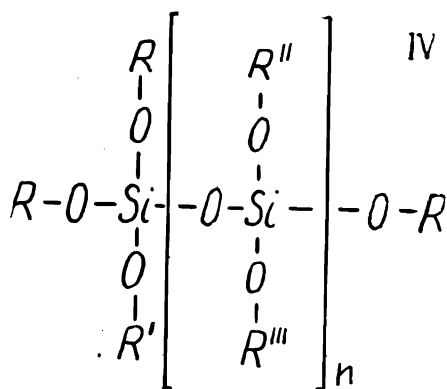
Wysokie temperatury wrzenia polimerycznego estru kwasu krzemowego działają bardzo korzystnie w reakcji przeestryfikowania i zapobiegają porywaniu estru alkoksylowego kwasu krzemowego podczas oddestylowywania alkoholu.

Jako katalizatory reakcji przeestryfikowania stosuje się alkoholany metali alkalicznych i ziem alkalicznych, np. metylan sodowy w stężeniu

Jako substancje wyjściowe w sposobie według wynalazku, do reakcji przeestryfikowania można stosować estry kwasów mono- i polikrzemowego, których alkohole posiadają temperaturę wrzenia niższą od temperatury wrzenia alkoholu epoksydowego. Przeestryfikowanie np. czteroetoksylanu może objąć wszystkie cztery grupy etylowe, może ono jednak również dobrze nastąpić tylko częściowo i może nastąpić wymiana trzech, dwóch albo jednej grupy etylowej na trzy, dwie albo jedną grupę epoksyalkoholową. Również częściowo podstawione alkilo- albo arylooksylaniny, jak np. dwumetylo- dwuepoksydylan można przeestryfikować według tego sposobu za pomocą glicydu (I), 3,4-epoksybutanolu -(I) (II) i innych, w odpowiednie dwumetylodwuepoksydoalkoksylaniny o ogólnym wzorze (III).

0,1 — 0,5 g/mol estru kwasu krzemowego. Temperatura reakcji przeestryfikowania w kolbie reakcyjnej nie powinna możliwie przekraczać  $100^\circ\text{C}$ , a reakcja przeestryfikowania powinna możliwie przebiegać pod próżnią.

Z wzoru ogólnego (IV) poliestrów kwasu krzemowego widoczne jest, że można stosować różne reszty alkoholowe, i że możliwa jest duża ilość kombinacji. Dzięki temu, przy niektórych estrach kwasu krzemowego, można wpływać w wysokim stopniu na zdolność do hydrolizy. Zdolność do hydrolizy wiązania  $\text{RO} - \text{Si} -$  zależy w dużym stopniu od rodzaju grupy  $\text{RO}$  i od stopnia polikondensacji. Staje się ona w grupie alifatycznych estrów kwasów krzemowych bardzo szybko tym mniejsza, im bardziej zwiększa się w tej grupie liczba atomów węgla. Oprócz tego zdolność do hydrolizy zależy w wysokim stopniu od budowy grupy  $\text{RO}$ . Aromatyczne estry kwasu krzemowego odznaczają się trwałością w wyższych temperaturach przy równocześnie stosunkowo niskich temperaturach zestębania się i wysokich temperaturach wrzenia.



RO —, R<sup>I</sup>O —, R<sup>II</sup>O —, R<sup>III</sup>O — mogą być resztami różnych alkoholi.

Sposób prowadzenia reakcji przeestryfikowania według wynalazku jest szczególnie prosty, przy czym alkohol z tej reakcji otrzymuje się z powrotem ilościowo w postaci nadającej się natychmiast do zastosowania.

Oznaczenie tlenu w związkach epoksydowych przeprowadza się w znany sposób na drodze miareczkowania, w którym ustala się zużycie kwasu solnego z roztworów kwas solny — dioksan, albo kwas solny — pirydyna.

Kwas ortokrzemowy i poliestry kwasu krzemowego np. glicydołu są cieczami ruchliwymi, o niskiej lepkości wynoszącej 20—500 cP. Zawartość SiO wynosi 18—27%.

Tablica I

Estry epoksydowe kwasu krzemowego

| Właściwości                             | Dwuglicydooksydwuetoksylan |           | Czteroglicydooksylan |           | Glicydooksyopolisilan |           |
|-----------------------------------------|----------------------------|-----------|----------------------|-----------|-----------------------|-----------|
|                                         | znaleziono                 | obliczono | znaleziono           | obliczono | znaleziono            | obliczono |
| Ciepota cząsteczkowa                    | 259                        | 264       | 314                  | 320       | 950—1100              | 1080      |
| Równoważnik epoksydowy                  | 131—136                    | 132       | 87—91                | 80        | 105—110               | 90        |
| Grupy epoksydowe na mol                 | 1,04—2                     | 2         | 3,5—3,7              | 4         | 9,4—10                | 12        |
| Lepkość cP 20°C                         | 6,8                        | —         | 20—35                | —         | 300—500               | —         |
| Gęstość                                 | 1,139                      | —         | 1,218                | —         | 1,463                 | —         |
| Współczynnik załamania                  | 1,4370                     | —         | 1,4560—1,4580        | —         | 1,463                 | —         |
| Zawartość SiO <sub>2</sub> w procentach | 22,88                      | 22,7      | 18,16                | 18,75     | 26,94                 | 27,8      |
| Zawartość Si w procentach               | 10,62                      | 10,6      | 8,46                 | 8,75      | 12,55                 | 12,9      |

Estry epoksydowe kwasu krzemowego są dobrymi rozpuszczalnikami nie tylko dla wymienionych żywic fenolepoksydowych i trójazynopoksydowych lecz także np. dla żywic fenolowych, melaminowych i mocznikowo-formaldehydowych, dla nienasyconych żywic poliestrowych, polimetakrylanu metylowego i innych grup żywic. Tak np. możliwe jest rozpuszczenie całego szeregu technicznie wytworzonych stałych żywic fenolowych w różnych stosunkach wagowych i uzyskanie w ten sposób lanych żywic typu żywica fenolowa — ester epoksydowy kwasu krzemowego, dających się odlewać w normalnej temperaturze, i które przy zastosowaniu katalizatorów dają się utwardzać już w niższych temperaturach.

Przebudowa niskocząsteczkowych wielofunkcyjnych monomerów estrów epoksydowych kwa-

su ortokrzemowego albo polifunkcyjnych polimerów estrów epoksydowych kwasu krzemowego w przestrzennie usieciowane makro cząsteczki jest analogiczna jak przebudowa epoksydów na bazie fenolowej przez dodanie środków utwardzających według zasady reakcji addycji albo reakcji zbliżonej do reakcji polimeryzacji jonowo-łańcuchowej, przy czym możliwe są zarówno reakcje addycji jak i polimeryzacji. Przy zastosowaniu amin trzeciorzędowych polimeryzacja grup epoksydowych przebiega jak u żywic fenolepoksydowych przez katalitycznie pobudzoną reakcję jonowo — łańcuchową (Narracott, Brit. Plastics 26 1953,120), która to reakcja w przypadku estrów epoksydowych kwasu krzemowego może przebiegać w taki sam sposób. Również katalizatory Friedel — Craftsá i fluorek boru działają usieciowiająco z wytworzeniem polieteru.

**Tabela 2**

Skład, czas użytkowania, maksymalna temperatura przerobu i warunki utwardzania czystych żywic epoksydowych kwasu krzemowego i kombinacji epoksydowych kwasu krzemowego z ADT, Tritri, EG-1 w stosunku 100 : 100

| Rodzaj epoksydu       | Środki utwardzające      | Ilość środka utwardzającego na 100 części żywicy | Minimalna temperatura użytkowania °C | Czas użytkowania temp °C czas godz. | Maksymalna temperatura a) przerobu b) utwardzania °C | Warunki utwardzania temp °C czas godz. |
|-----------------------|--------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| KTE                   | MSA+1% dwumetylo-aniliny | 109                                              | 40                                   | 70 2—4                              | a) 100<br>b) 200                                     | H 100 H 3<br>N 150 N 15                |
| KTE+ADT               | MSA                      | 124,5                                            | 20                                   | 70 2—4                              | a) 70<br>b) 200                                      | H 70 H 3<br>N 150 N 15                 |
| KTE+EG-1              | MSA                      | 80,6                                             | 20                                   | 70 4—6                              | a) 100<br>b) 200                                     | H 100 H 5<br>N 150 N 15                |
| KTE+Tritri            | MSA                      | 150                                              | 20                                   | 50 1—2                              | a) 40<br>b) 200                                      | H 50 H 3<br>N 150 N 15                 |
| Glicydooksy-polisilan | MSA+1% dwumetylo-aniliny | 147                                              | 40                                   | 70 2—4                              | a) 70<br>b) 200                                      | H 100 H 3<br>N 150 N 15                |

KTE — ester czteroglicydowy kwasu krzemowego

ADT — 2-etoksy — 4,6-dwuglicydo — 1,3,5-trójazyna

Tritri — 2,4,6 — trójglicydooksy — 1,3,5 — trójazyna

EG — 1 — żywica fenolepoksydowa, ciężar cząsteczkowy 500—600

MSA — bezwodnik kwasu maleinowego

oznaczenie:

H — utwardzanie

N — dodatkowe utwardzanie

Polimeryzacja monomerów i polimerów estrów epoksydowych kwasu krzemowego do usieciowanych w wysokim stopniu makrocząsteczek przebiega łatwo z aminami trzeciorzędowymi np. z pirydyną.

Poliaddyacja z aminowymi środkami utwardzającymi zależy od rozpuszczalności mono i poliamin w estrach epoksydowych kwasu krzemowego. Daleko lepsza jest rozpuszczalność bezwodników kwasowych, które nadają się do utwardzania estrów epoksydowych kwasu krzemowego na różnorodne masy do formowania. Przez dobranie różnych bezwodników kwasów karbonowych o zmieniającej się zdolności do reakcji, rozpuszczalności, o różnej temperaturze topnienia otrzymuje się różne rodzaje środków utwardzających dających się odpowiednio zastosować w zależności od potrzeb.

Według wynalazku korzystny jest bezwodnik kwasu maleinowego, ponieważ rozpuszcza się on bardzo dobrze w niskich temperaturach w estrach kwasu krzemowego, przy czym takie mieszaniny żywicy i środka utwardzającego posiadają w temperaturze pokojowej niskie lepkości i dają się odlewać lub przerabiać. Minimalna temperatura użytkowa mieszaniny żywicy

— środka utwardzającego zawierającej bezwodnik kwasu maleinowego wynosi 20—40°C. Reakcja między bezwodnikami cyklicznymi i grupami epoksy kwasów orto i polikrzemowego zostaje znacznie przyspieszona obecnością amin trzeciorzędowych. Oprócz pirydyny i trzeciorzędowych amin nadaje się również dwumetyloanilina, którą stosuje się w ilości 0,5—1% w odniesieniu do estru epoksydowego kwasu krzemowego.

Jak już wspomniano możliwa jest kombinacja estrów epoksydowych kwasu krzemowego z żywicami fenolepoksydowymi i trójazynopoksydowymi jak również z innymi grupami żywic. Z tablicy 2 wynika skład, minimalna temperatura rozpuszczalności, czas użytkowania, maksymalna temperatura przerobu i warunki utwardzania dla mieszanin żywic a — środek utwardzający, które to mieszaniny zawierają bezwodnik kwasu maleinowego jako środek utwardzający z dodatkiem albo bez dodatku katalizatora, i które obejmują zarówno czyste estry epoksydowe kwasu krzemowego jak też ich kombinacje z 2 — dwuetoksy — 4,6 — dwuglicydooksy — 1,3,5 — trójazyną, 2,4,6 — trójglicydooksy — 1,3,5 — trójazyną, oraz żywicą fenolepoksydową.

Tablica 3

Właściwości żywic epoksydowych kwasu krzemowego i kombinacji żywic epoksydowych kwasu krzemowego z żywicami trójazynowymi i fenolowymi (stosunek 100 części żywicy epoksydowej kwasu krzemowego na 100 części żywicy trójazynowej lub fenolepoksydowej)

|                       | Odporność<br>cieplna według<br>Vicata °C | Odporność<br>cieplna według<br>Martensa °C | Udarność<br>(cmkg/cm <sup>2</sup> ) | Wytrzymałość<br>na rozrywanie<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | Wytrzymałość<br>na zginanie<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) |
|-----------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| KTE                   | 178—180                                  | 87—90                                      | 21—22                               | 350—400                                                | 1400—1500                                            |
| KTE + ADT             | 215                                      | 80                                         | 15—20                               | 470—530                                                | 1200—1400                                            |
| KTE + EG—1            | 150                                      | 75—80                                      | 8—10                                | 450—500                                                | 1000—1100                                            |
| KTE + Tritri          | 310                                      | 97—99                                      | 10—11                               | 625—640                                                | 1120—1200                                            |
| Glicydooksyopolisilan | 264                                      | 102                                        | 5—6                                 | 310—320                                                | 850—95                                               |

W tablicy 3 podano termiczne i mechaniczne właściwości żywic epoksydowych kwasu krzemowego i ich kombinacji z żywicami trójazynopoksydowymi i fenolepoksydowymi, o których jest mowa w tablicy 2, i które zostały utwardzone według danych zawartych w tej tablicy.

Do kombinacji estrów epoksydowych kwasu krzemowego z żywicami fenolowymi zastosowano produkty wytwarzane na skalę techniczną (żywice VEB Plasta Erkner).

Rozpuszczalność rezoli i nowolaków w estrach

epoksydowych kwasu krzemowego jak dwuglicydooksydualkoksylanie, albo czteroglicydooksylenie wskazują drogę do przeprowadzenia żywicy fenoloformaldehydowych w żywice lane. Grupy epoksydowe reagują z żywicami fenolowymi szczególnie przy ogrzaniu, przy czym powstają bardzo twarde żywice, zwłaszcza gdy kondensację prowadzi się w obecności przyspieszaczy (dwumetyloaniliny). Daleko idące usieciowanie przy zastosowaniu przyspieszacza (np. 0,5—1% dwumetyloaniliny) jest wyraźnie wi-

doczne z odporności na wyższe temperatury według Vicata (wzrost od około 150 do przeszło 310°C).

Właściwości żywic lanych zależne są również od budowy zastosowanych żywic fenolowych.

Żywice lane powstają przy rozpuszczaniu 0—50% żywicy fenolowej, szczególnie 20—30% w 100—50%, szczególnie 80—70% estru epoksydowego kwasu krzemowego. Z powodu różnej struktury i różnej aktywności rezoli albo nowolaków konieczne są różne temperatury rozpuszczania. Rezone rozpuszczają się w estrze kwasu krzemowego przez mieszanie zawartości w temperaturze około 80°C, szczególnie 70°C aż do otrzymania klarownego roztworu. Przy nowolakach temperatury rozpuszczania wynoszą 90—130°C, szczególnie 110—120°C. Jeżeli do teoretycznego równoważnika epoksydu dodać

kwaśnego utwardzacza, np. bezwodnika kwasu maleinowego, można wówczas otrzymać żywice lane z jeszcze wyższą zawartością żywicy fenolowej. W tym przypadku rozpuszcza się dodatkowo np. bezwodnik kwasu maleinowego w roztworze żywica fenolowa-ester epoksydowy kwasu krzemowego w temperaturze 60°C.

Najkorzystniejsze temperatury utwardzania dla żywicy lanej wytworzonej z żywicy fenolowej i estru epoksydowego kwasu krzemowego z przyspieszaczem lub bez przyspieszacza wynoszą 70—80°C, zaś z dodatkiem bezwodnika kwasu maleinowego 50—70°C. Dalsze utwardzanie może nastąpić w temperaturach powyżej 120°C, w tym przypadku najczęściej w temperaturze 150°C.

Tablica 4 podaje właściwości mieszanin żywica-utwardzaczy i żywic.

Tablica 4

|                                                              |                             |                                                                   |                            |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Żywica 106/II Ch 336 (Nowolak) utwardzana bez przyspieszacza |                             | Żywica 2061 (Nowolak) z 0,5 dwumetyloaniliny jako przyspieszaczem |                            |
| Dwuglicydooksydwuetoksylan                                   | 50%                         | Czteroglicydooksylian                                             | 90%                        |
| Żywica 106                                                   | 50%                         | Żywica 2061                                                       | 10%                        |
| Czas przebywania w naczyniu przy 20°C                        | 50 godz.                    | Czas przebywania w naczyniu przy 20°C                             | 15 godz.                   |
| Czas utwardzania przy 90°C                                   | 15 godz.                    | Czas utwardzania przy 80°C                                        | 16 godz.                   |
| Czas dodatkowego utwardzania przy 200°C                      | 20 godz.                    | Czas dodatkowego utwardzania przy 160°C                           | 24 godz.                   |
| Udarność                                                     | 10,33 cm kg/cm <sup>2</sup> | Udarność                                                          | 15 cm kg/cm <sup>2</sup>   |
| Odporność cieplna według Vicata                              | 197°C                       | Odporność cieplna według Vicata                                   | 310°C                      |
| Czteroglicydooksylian                                        | 50%                         | Żywica 1002 (Rezol) z dwumetyloaniliną (0,5%)                     |                            |
| Żywica 106                                                   | 50%                         | Czteroglicydooksylian                                             | 90%                        |
| Czas przebywania w naczyniu przy 20°C                        | 12 godz.                    | Żywica 1002                                                       | 10%                        |
| Czas utwardzania przy 90°C                                   | 13 godz.                    | Czas przebywania w naczyniu przy 20°C                             | 15 godz.                   |
| Czas dodatkowego utwardzania przy 200°C                      | 20 godz.                    | Czas utwardzania przy 80°C                                        | 16 godz.                   |
| Udarność                                                     | 8,5 cm kg/cm <sup>2</sup>   | Czas dodatkowego utwardzania przy 150°C                           | 24 godz.                   |
| Odporność cieplna według Vicata                              | 175°C                       | Udarność                                                          | 19,8 cm kg/cm <sup>2</sup> |
|                                                              |                             | Odporność cieplna według Vicata                                   | 250°C                      |

Żywice epoksydowe otrzymywane sposobem według wynalazku mogą znaleźć szerokie techniczne zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu jako żywice lane, do łączenia, jako żywice lakiernicze, jako materiał elektroizolacyjny itd.

Przykład I. Wytwarzanie czteroglicydooksylianu przez przeestryfikowanie.

315 g czteroetoksylanu ogrzewa się w kolbie z trzema szybkami o objętości 1000 cm<sup>3</sup> zaopatrzonej w kapilarę do destylacji próżniowej (rurka z chlorkiem wapniowym), termometr i kolumnę do frakcjonowanej destylacji typu Wiedmera z nasadzoną chłodnicą Liebiga z 490 g glicydołu do temperatury 40°C, przy czym następuje rozpuszczenie się składników. Po dodaniu katalizatora (250 mg metylanu sodowego)

mieszaninę ogrzewa się dalej. Przy temperaturze wynoszącej 70°C w kolbie i ciśnieniu 100 torrów następuje przeestryfikowanie czteroetylowego estru kwasu krzemowego z glicydołem, przy czym oddestylowuje alkohol etylowy w temperaturze wrzenia 35—37°C (Kp 100).

Odbieralnik chłodzi się za pomocą mieszaniny alkoholu i suchego lodu. Pod koniec reakcji wzrasta powoli temperatura mieszaniny reakcyjnej. Gdy temperatura wewnątrz kolby osiągnie 90°C przerywa się reakcję, waży się ilość alkoholu etylowego i dla kontroli oznacza jego

współczynnik załamania. Następnie bez dalszego ogrzewania odciąga się z mieszaniny reakcyjnej lotne składniki przy ciśnieniu 2—3 torrów. Czteroglicydooksylan zadaje się na zimno kilkoma kroplami wody, a w celu zobojętnienia katalizatora wprowadza się gazowy dwutlenek węgla. Po wysuszeniu estru bezwodnym siarczaniem sodowym i następnie po odsączeniu otrzymuje się czteroglicydooksylan w postaci klarownej, wodnistej cieczy. Produktu nie można destylować bez rozkładu przy ciśnieniu 1—2 torrów.

#### Wytwarzanie czteroglicydooksylanu przez przeestryfikowanie

| Nazwa                | Mol    | Gram | Ml  | Wartości analityczne czteroglicydooksylanu |           |
|----------------------|--------|------|-----|--------------------------------------------|-----------|
|                      |        |      |     | znaleziono                                 | obliczono |
| Czteroglicydooksylan | 1,5    | 315  | 340 | SiO <sub>2</sub> 18,6                      | 18,75     |
| Glicydol             | 6,6    | 490  | 460 | Si 8,46                                    | 8,75      |
| Metylan sodowy       | 0,0046 | 0,25 | —   | —                                          | —         |

Stosunek molowy czteroetoksylanu do glicydołu 1 : 4,4

Wydajność czteroglicydooksylanu 473 g = 98%  
Wydajność destylatu 268 g  $n_{20} = 1,3688$ , co odpowiada ilości alkoholu etylowego 262 g = 95% teoretycznej wydajności alkoholu.

Właściwości czteroglicydooksylanu

|                                    | znaleziono | obliczono |
|------------------------------------|------------|-----------|
| Cieężar cząsteczkowy w bromoformie | 314        | 320       |
| Cieężar równoważnika epoksydowego  | 90,5       | 80        |
| grupy epoksydowe/mol               | 3,5        | 4         |
| lepkość w cP/20°C                  | 20         | —         |
| gęstość $d_{20}$                   | 1,217      | —         |
| współczynnik załamania 20°C        | 1,4572     | —         |

Przykład II. Wytwarzanie dwuglicydooksydwuetoksylanu na drodze przeestryfikowania  
Wytwarzanie następuje według przepisu z przykładu I.

| Nazwa           | Mol    | Gram | Ml  | Wartości analityczne dwuglicydooksydwuetoksylanu |           |
|-----------------|--------|------|-----|--------------------------------------------------|-----------|
|                 |        |      |     | znaleziono                                       | obliczono |
| Czteroetoksylan | 2      | 420  | 455 | SiO <sub>2</sub> 22,88                           | 22,7      |
| Glicydol        | 4      | 296  | 260 | Si 10,62                                         | 10,6      |
| Metylan sodowy  | 0,0046 | 0,25 | —   | —                                                | —         |

Stosunek molowy czteroetoksylanu do glicydołu 1 : 2 wydajność dwuglicydooksydwuetoksylanu 490 g = 93%. Wydajność destylatu 198 g  $n_{20} = 1,3741$ , co odpowiada ilości alkoholu etylowego 178 g = 96,5% teoretycznej wydajności alkoholu.

Właściwości dwuglicydooksydwuetoksylanu

|                                   | znaleziono | obliczono |
|-----------------------------------|------------|-----------|
| Cieężar cząsteczkowy              | 259        | 264       |
| cieężar równoważnika epoksydowego | 131,3      | 132       |
| grupy epoksydowe/mol              | 1,97       | 2         |
| lepkość w cP/20°C                 | 6          | —         |
| gęstość $d_{20}$                  | 1,139      | —         |
| współczynnik załamania 20°C       | 1,4370     | —         |

Przykład III. Wytwarzanie glicydooksypolisilanu na drodze przeestryfikowania.

Wytwarzanie następuje według przepisu z przykładu I.

| Naważka             | Mol    | Gram  | MI  | Wartości analityczne glicydooksypolisilanu |           |
|---------------------|--------|-------|-----|--------------------------------------------|-----------|
|                     |        |       |     | znaleziono                                 | obliczono |
| Krzemian etylowy 40 | 0,5    | 372   | 335 | SiO <sub>2</sub> 26,94                     | 27,8      |
| Glicydol            | 6,4    | 473,6 | 445 | Si 12,55                                   | 12,9      |
| Metylan sodowy      | 0,0046 | 0,25  | —   | —                                          | —         |

Stosunek molowy krzemianu etylowego 40 g glicydolu 1 : 12,8.

Wydajność glicydooksypolisilanu 510 g = 94,5%

Wydajność destylatu 265 g  $n_{20} = 1,3683$ , co odpowiada ilości alkoholu etylowego wynoszącej 260 g = 94,3% ilości teoretycznej.

Właściwości glicydooksypolisilanu

|                                         | znaleziono | obliczono |
|-----------------------------------------|------------|-----------|
| Cieężar cząsteczkowy w bro-<br>moformie | 970        | 1080      |
| Cieężar równoważnika epok-<br>sydowego  | 105        | 90        |
| Grupy epoksydowe/mol                    | 9,7        | 12        |
| lepkość w cP/20°C                       | 290        | —         |
| gęstość d <sub>20</sub> <sup>4</sup>    | 1,31       | —         |
| współczynnik załamania 20°C             | 1,463      | —         |

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania estrów epoksydowych kwasu krzemowego i ich polimerów, znamieny tym, że odpowiednie estry kwasu krzemowego, które są zestryfikowane niskowrzącym alkoholem przeestryfikowuje się w niskiej temperaturze w próżni z glicydołem, jego homologami i pochodnymi w obecności katalizatora przeestryfikowania.

Deutsche Akademie  
der Wissenschaften zu Berlin  
Zastępca: inż. mgr Adolf Towpik,  
rzecznik patentowy