



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **148809**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr. **109087**

(22) Data de depozit: **25.11.1991**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.12.1998 BOPI nr. **12/1998**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 109087; 86255

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI", IAȘI, RO;**

(73) Titular: **OGHINĂ RADU, IAȘI, RO; ARDELEANU RODINEL, IAȘI, RO; VOICULESCU NICOLAE, IAȘI, RO;**

(72) Inventatori: **OGHINĂ RADU, IAȘI, RO; ARDELEANU RODINEL, IAȘI, RO; VOICULESCU NICOLAE, IAȘI, RO;**

(74) Mandatar:

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A RĂȘINILOR SILICONICE**

(57) **Rezumat:** Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a rășinilor siliconice prin hidroliza unui amestec de $\text{SiCl}_4:(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, în raport molar de 0,1...0,25, cu un

amestec de apă/acetat de butil = 1,5:2,5/1, condensarea efectuându-se termic. Rășinile obținute se folosesc ca pelicule protectoare pe diverse suporturi.

Revendicări: 1

VERSIONE CORECTATĂ - CORRECTED VERSION
Semnalat în: / Referred to in: BOPI 3/1999

RO 113994 B1





(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **148809**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr. **109087**

(22) Data de depozit: **25.11.1991**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.12.1998 BOPI nr. **12/1998**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 109087; 86255

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI", IAȘI, RO;**

(73) Titular: **OGHINĂ RADU, IAȘI, RO; ARDELEANU RODINEL, IAȘI, RO; VOICULESCU NICOLAE, IAȘI, R 1003(, IAȘI, RO;**

(72) Inventatori: **OGHINĂ RADU, IAȘI, RO; ARDELEANU RODINEL, IAȘI, RO; VOICULESCU NICOLAE, IAȘI, RO;**

(74) Mandatar:

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A RĂȘINILOR SILICONICE**

(57) **Rezumat:** Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a rășinilor siliconice prin hidroliza unui amestec de SiCl_4 : $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, în raport molar de 0,1...0,25, cu un

amestec de apă/acetat de butil = 1,5:2,5/1, condensarea efectuându-se termic. Rășinile obținute se folosesc ca pelicule protectoare pe diverse suporturi.

Revendicări: 1

RO 113994 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unor rășini siliconice, utilizate ca pelicule protectoare pe diverse suporturi: metale, lemn, produse textile, hârtie, izolații electrice.

Rășinile siliconice sunt polimeri siloxanici, cu structură reticulată pe atomul de siliciu. Datorită stabilității termice excelente, a bunelor proprietăți mecanice și electrice, a rezistenței la intemperii și a unei foarte bune adezivități, aceste tipuri de rășini au dobândit o aplicabilitate practică deosebită.

Sinteza acestor rășini implică etapele principale:

- hidroliza cu apă distilată în exces a amestecului de monomeri dizolvați într-un solvent corespunzător, etapă în care se formează organosiloxani cu grupe -OH libere;

- tratamentul termic, care duce la condensarea grupelor -OH libere cu reticularea polimerului și obținerea rășinilor întărite.

Literatura de specialitate recomandă folosirea monomerilor *bi*-li trifuncționali și numai arare ori introducerea în amestecul de reacție a unor mici cantități de monomer tetrafuncțional. Pentru rășinile metilsiliconice, se recomandă utilizarea, drept solvenți, a metiletilcetonei, butanolului, dioxanului, a eterilor etilenei și etilenglicolului, a alcoolului izopropilic. Rolul acestora este de a proteja produsul de hidroliză de acțiunea acidului clorhidric, rezultat din reacție, asigurând de asemenea o diluție corespunzătoare în mediul de hidroliză.

Tratamentul termic se desfășoară atât la temperatură, cât și de cele mai multe ori, în prezența unor catalizatori specifici (săruri ale unor acizi organici).

Procedeele cunoscute vehiculează cantități mari de solvenți, au consum energetic crescut, păstrează în structură cantități mici de catalizatori, consumă cantități însemnate de monomer trifuncțional, care este scump și deocamdată se importă, rășinile rezultate nu prezintă o foarte bună stabilitate, după numai câteva luni apărând depuneri consistente de silice și produși de încatenare rezultați sub

acțiunea resturilor de catalizatori.

Astfel în **RO 109087** este descris un procedeu de obținere a unor rășini siliconice prin hidroliza amestecului metilclorsilan, dimetilclorsilan în raport molar de 0,7...1,5 în 75 ml acetat de butil, cu un amestec de apă/acetat de butil = 1,5...4/1, iar condensarea grupărilor OH se realizează în exclusivitate termic la 170°C, timp de 70...880 min..

În **RO 86255** este prezentat un procedeu de obținere a unor rășini siliconice utilizate ca pelicule protectoare pe diverse suporturi din aluminiu, fier, zinc, lemn, hârtie și izolații electrice, în care are loc hidroliza amestecului monomerilor metilclorsilan și fenilclorsilan în raport în greutate de 1,5 : 1, raport CH_3 : C_6H_5 de 0,5...1 : 6,5...1, cu un amestec de apă : alcool *n*-butilic : toluen, în greutate de 1...1,5 : 0,4...1 : 1...1,5, la temperaturi de 20...200°C, timp de 2...8 h, fără utilizarea unui catalizator de întărire.

Problema pe care o rezolvă invenția este obținerea unor rășini siloxanice folosind în locul componentei trifuncționale, tetraclorură de siliciu (SiCl_4), ca monomer tetrafuncțional, folosit în cantități inferioare comparativ componentei trifuncționale.

Procedeu conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că se hidrolizează un amestec de SiCl_4 : $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ în raport molar 0,1...0,25, cu un amestec apă/acetat de butil = 1,5...2,5/1 în raport volumetric, iar condensarea grupărilor OH se realizează în condiții termice, la 170...180°C, timp de 200...480 minute.

Se dau, în continuare, trei exemple de realizare a procedurii conform invenției.

Exemplul 1. Într-un reactor prevăzut cu agitator, refrigerent, termometru, barbotor și pâlnie de picurare, se introduce amestecul de hidroliză format din 400 ml apă distilată și 150 ml acetat de butil. Din pâlnia de picurare se adaugă amestecul de monomeri (13,5 ml SiCl_4 , 140 ml $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ și 75 ml acetat de butil). Reactorul este menținut la temperatură scăzută, iar monomerii se dozează corespunzător astfel ca temperatura în reactor

să nu depășească 20°C. După adugarea integrală a amestecului de monomeri, în scopul eliminării acidului clorhidric rezultat din reacție, cât și a definitivării hidrolizei, amestecul de reacție se mai agită 75 minute la temperatura mediului. Se separă stratul organic, care este adus apoi la pH neutru prin spălări succesive cu apă distilată.

Produsul de hidroliză este concentrat la 85±3 %, prin distilarea acetatului de butil.

Produsul de hidroliză astfel concentrat este supus unui tratament termic la 175°C, timp de 200 min. În finalul tratamentului termic, se elimină apa rezultată în urma reacției de condensare prin distilare.

Rășina astfel obținută are un aspect ușor gălbui, opac, având următoarele caracteristici fizico-chimice (determinate pentru soluția de 60 % în acetat de butil) : $n_D^{20}=1,4427$; $d^{20}=1,103$; $n_{\text{cst}}^{20}=512$; grupe OH % = 2,07; randament % = 94,7; timp uscare (230°C) = 0,75 ore.

Exemplul 2. Într-o instalație identică cu cea din exemplul 1, se introduce amestecul de hidroliză format din 400 ml apă distilată, 125 ml acetat de butil. Din pâlnia de picurare se adaugă amestecul de monomeri (30 ml SiCl_4 , 140 ml $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ și 75 ml acetat de butil). În continuare se respectă întocmai modul de lucru și condițiile impuse la exemplul 1. Rășina obținută în acest caz are aspect gălbui, opac, prezentând următoarele caracteristici fizico-chimice (determinate de soluție 60 % în acetat de butil), $n_D^{20}=1,4355$; $d^{20}=1,099$; $n_{\text{cst}}^{20}=889$; grupe

OH % = 1,83; randament = 95,8 %; timp uscare (230°C) = 0,5 ore.

Exemplul 3. Într-o instalație identică cu cea din exemplul 1, se introduce amestecul de hidroliză format din 400 ml apă distilată și 150 ml acetat de butil. Din pâlnia de picurare se adaugă amestecul de monomeri (18,8 ml SiCl_4 , 120 ml $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ și 75 ml acetat de butil). În continuare, se respectă întocmai modul de lucru și condițiile impuse la exemplul 1 cu excepția duratei tratamentului termic care în acest caz este de 480 min.

Rășina astfel obținută are același aspect gălbui și opac, asemănător celorlalte două obținute anterior, prezentând următoarele caracteristici fizico-chimice (determinate pentru soluția de 60 % în acetat de butil), $n_D^{20}=1,4449$; $d^{20}=1,110$; $n_{\text{cst}}^{20}=533$; grupe OH % = 0,92; randament = 93,3 %; timp uscare (230°C) = 0,6 ore.

Revendicare

Procedeu de obținere a rășinilor siliconice prin hidrolizarea unui amestec de monomeri, urmată de condensarea termică, necatalitică a produselor de hidroliză, **caracterizat prin aceea că** se hidrolizează un amestec de SiCl_4 : $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ în raport molar 0,1...0,25, cu un amestec apă/acetat de butil = 1,5...2,5/1 în raport volumetric, iar condensarea grupărilor OH se realizează în condiții termice, la 170...180°C, timp de 200...480 min.

Președintele comisiei de examinare: **Ing. Marin Elena**

Examinator: **Ing. Pușcaș Corina**

