

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

92 673

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 27.01.75 (P. 177607)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.01.76

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1978

MKP C08g 31/36

Int. Cl.². C08G 77/06

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Paweł Rościszewski, Ryszard Witlib, Maria Książek

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania olejów alkilowodorosilikonowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania olejów alkilowodorosilikonowych przez kohydrolizę i polikondensację odpowiednich mieszanin dwualkilo- i alkilowodoro-dwuchlorowcosilanów z dodatkiem tróchlorowcosilanu z wykorzystaniem, zamiast rozpuszczalnika, mieszanin powstających ubocznie alkilowodorocyklosiloksanów.

Oleje alkilowodorosilikonowe (ciekłe alkilowodoropolisiloksany) otrzymuje się na drodze kohydrolizy i polikondensacji mieszanin odpowiednich monomerów: dwualkilodwuchlorowcosilanów (R_2SiX_2) i alkilo/wodoro-dwuchlorowcosilanów ($R'SiHX'_2$). Produktami takiej polikondensacji są odpowiednie alkilowodorosiloksany o strukturze łańcuchowej lub pierścieniowej i różnych ciężarach cząsteczkowych.

Zawartość reaktywnych połączeń Si-H zależy przede wszystkim od stosunku alkilo/wodoro-dwuchlorowcosilanu do dwualkilodwuchlorowcosilanu. Ciężary cząsteczkowe i zawartość niskocząsteczkowych cyklosiloksanów (które nie mając większego znaczenia praktycznego traktowane są jako produkty uboczne) zależą natomiast od warunków hydrolizy i polikondensacji a przede wszystkim od temperatury, rodzaju i ilości rozpuszczalnika a także od stężenia chlorowcowodoru.

W celu uzyskania pożądaných ciężarów cząsteczkowych i możliwie jednorodnej struktury prowadzi się zwykle proces katalitycznej polikondensacji (równoważenia) w obecności określonego dodatku monomeru jednofunkcyjnego blokującego końce łańcuchów.

Ogólnie wiadomo, że dla uzyskania olejów o małej zawartości związków pierścieniowych korzystnie jest stosować rozpuszczalniki nie mieszające się z wodą i utrzymywać małe stężenie chlorowcowodoru przez użycie znacznego nadmiaru wody lub prowadzenia procesu w środowisku alkalicznym; środowisko alkaliczne w przypadku syntezy alkilowodorosiloksanów jest jednak niepożądane ze względu na rozrywanie połączeń Si-H przy odczynie pH powyżej 8, co prowadzi do niepożądanego sieciowania oleju.

W większości opisanych metod syntezy olejów alkilowodorosilikonowych uzyskuje się podczas hydrolizy monomerów wieloskładnikowe mieszaniny, zawierające ca 15–25% lotnych cyklosiloksanów, a wydajność końcowa oleju o pożądanym ciężarze cząsteczkowym waha się ok. 60% wydajności teoretycznej.

Stwierdzono, że stosując jako rozcieńczalnik monomerów dowolną mieszaninę cyklosiloksanów w ilości nie mniejszej niż 0,3 cz/1 cz. mieszaniny monomerów, prowadząc hydrolizę mieszaniną wody i węgla wapnia,

w ilości niezbędnej dla zubożenia powstającego chlorowcowodoru, oraz stosując dodatek odpowiedniej ilości monomeru jednofunkcyjnego otrzymuje się w jednej operacji olej alkilowodorosilikonowy o pożądanym ciężarze cząsteczkowym i lepkości, przy czym, dzięki przesuniętej równowadze związków cyklicznych do liniowych, wydajność oleju można zwiększyć do 70–80% wydajności teoretycznej. Użyte cyklosiloksany regeneruje się na drodze destylacji pod obniżonym ciśnieniem i zawraca do procesu ewentualnie odprowadzając niewielką ilość (kilkrotnie mniejszą aniżeli otrzymywane przy zastosowaniu rozpuszczalników organicznych) do wykorzystania dla innych celów. Najczęściej jednak straty podczas operacji hydrolizy i destylacji pod obniżonym ciśnieniem równoważą przyrost ilości powstających podczas hydrolizy cyklosiloksanów.

Wynaleziony sposób ilustruje bliżej przykład.

P r z y k ł a d I. Roztwór 170 części wagowych dwumetylodwuchlorosilanu, 80 części wagowych metylo-dwuchlorosilanu i 1 części wagowej trójmetylochlorosilanu w 170 częściach wagowych mieszaniny dwumetylocyklosiloksanów (o zawartości około 85% ośmiometylocykloczterosiloksanu a nie zawierających połączeń SiH) dodawano powoli w ciągu ok. 4 godzin do mieszanej energicznie zawiesiny 180 części wagowych węglanu wapnia w 400 częściach wagowych wody. Temperaturę w czasie hydrolizy utrzymywano w zakresie 20–25°C. Po zakończeniu wkrapiania kontynuowano mieszanie w ciągu 30 minut, a następnie otrzymaną mieszaninę dwufazową rozdzielono. Otrzymano około 605 części wagowych dolnej warstwy wodnej o słabo kwaśnym odczynie i gęstości ok. 1,32 oraz 310 g obojętnej warstwy organicznej. Po wysuszeniu warstwy organicznej bezwodnym siarczanem sodowym poddano ją destylacji pod obniżonym ciśnieniem otrzymując 180 cz. wagowych frakcji wrzącej w zakresie 80–130°C przy 3 mm Hg zawierającej około 73% ośmiometylocykloczterosiloksanu i około 0,20% czynnego wodoru (w połączeniach SiH). Pozostało 105 części wagowych bezbarwnego oleju o lepkości około 400 cP, zawartości czynnego wodoru około 0,55% a resztkowych grup końcowych silanolowych (SiOH) ok. 0,15% co odpowiada wydajności ok. 80% w stosunku do wydajności teoretycznej. Otrzymany olej może być zastosowany w kompozycjach dla impregnacji wodoodpornej tkanin.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania olejów alkilowodorosilikonowych przez kohydrolizę i polikondensację odpowiednich mieszanin dwualkilodwuchlorowosilanów z alkilowodorodwuchlorowosilanami w obecności obojętnych rozpuszczalników i wody, z n a m i e n n y t y m, że jako rozcieńczalniki monomerów łagodzące przebieg kohydrolizy i zwiększające wydajność olejów stosuje się lotne alkilocyklopolisiloksany w ilości nie mniejszej niż 0,3 cz. wag./1 cz.w. mieszaniny monomerów, jako środek regulujący stopień polikondensacji stosuje się trójalkilochlorowosilan, a jako środek zabezpieczający przed nadmiernym wzrostem stężenia chlorowcowodoru stosuje się dodatek węglanu wapnia do fazy wodnej.

2. Sposób wytwarzania olejów alkilowodorosilikonowych według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się mieszaninę lotnych metylocyklopolisiloksanów w ilości najkorzystniejszej 0,5–1 cz./cz. mieszaniny monomerów oraz, że cyklosiloksany te po oddestylowaniu pod obniżonym ciśnieniem i wysuszeniu ewentualnie zawraca się do rozcieńczenia mieszaniny monomerów.

3. Sposób wytwarzania olejów alkilowodorosilikonowych według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako dwualkilodwuchlorowosilan stosuje się dwumetylodwuchlorosilan jako alkilowodorodwuchlorowosilan stosuje się metylo-dwuchlorosilan, a jako trójalkilochlorowosilan stosuje się trójmetylochlorosilan w stosunkach zależnych od pożądanego stopnia polikondensacji długości łańcucha.

4. Sposób wytwarzania olejów alkilowodorosilikonowych według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że ilość węglanu wapnia dodawanego do fazy wodnej dobrana jest tak, aby co najmniej 75% a najkorzystniej 100% powstającego w czasie hydrolizy i rozpuszczającego się w fazie wodnej chlorowcowodoru ulegało zubożeniu.

5. Sposób wytwarzania olejów alkilowodorosilikonowych według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że szybkość dodawania roztworu monomerów do fazy wodnej dobiera się tak aby stężenie chlorowcowodoru nie przekraczało wartości 5%.

6. Sposób wytwarzania olejów alkilowodorosilikonowych według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że temperatura podczas procesu kohydrolizy monomerów nie przekracza 35°C a najkorzystniej utrzymuje się w zakresie 10–25°C.