



(12)

BREVET DE INVENTIE

Hotarirea de acordare a brevetului de inventie poate fi revocata
in termen de 6 luni de la data publicarii

(21) Nr. cerere: **145738**

(61) Perfectionare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **13.08.90**

(62) Divizata din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internationala PCT:
Nr.

(41) Data publicarii cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internationala:
Nr.

(42) Data publicarii hotaririi de acordare a brevetului:
31.05.93 BOPI nr. 5/93

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 66035; 63878

(45) Data publicarii brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: Combinatul Chimic, Borzesti, Onesti, judetul Bacau, RO

(73) Titular: S.C. "Chimcomplex", S.A., Borzesti Onesti, judetul Bacau, RO

(72) Inventatori: Filip Otilia, Chelaru Natasa, Cosaveanu Adrian, Luchian Nicolae, Eminovici Viorica, RO

(54) Procedeu de obtinere a uleiurilor polidimetilsiloxanice, vâscoase

(57) Rezumat: Prezenta inventie se refera la un procedeu de obtinere a uleiurilor polidimetilsiloxanice, vâscoase, prin polimerizarea unui ames-

tec de cicluri dimetilsiloxanice si hexametilsiloxan, utilizând, drept catalizator, o solutie metanolica de hidroxid de tetrametilamoniu.

Revendicari: 1

RO 106568 B1



Invenția de față se referă la un procedeu de obținere a uleiurilor polidimetilsiloxanice, vâscoase.

Se cunosc mai multe procedee de obținere a uleiurilor din cicluri dimetilsiloxanice și hexametildixiloxan (HMD SO), folosind drept catalizatori: H_2SO_4 concentrat, cationiți forma H, hidroxizi alcalini, hidroxizi de amoniu cuaternari.

În funcție de natura catalizatorului utilizat, polimerizarea poate decurge după un mecanism cationic sau anionic. În cazul utilizării H_2SO_4 concentrat, în proporție de 4% față de masa de reacție, polimerizarea se efectuează la 15...25°C, timp de 2 h, după care, pentru uniformizarea lungimii lanțurilor polidimetilsiloxanice se adaugă apa, în proporție de 1:1 față de cantitatea de catalizatori introdusă. După încă 2 h de agitare, din uleiul siliconic se îndepărtează catalizatorul și apoi prin distilare la vid, lanțurile dimetilsiloxanice și materiile prime, nereacționate.

Dezavantajul metodei constă în dificultatea îndepărtării catalizatorului din masa de reacție, pentru aceasta fiind necesare spălări și neutralizări repetate.

Acest dezavantaj se accentuează odată cu creșterea viscozității produsului de reacție, pentru uleiurile vâscoase, îndepărtarea catalizatorului putându-se realiza numai după introducerea unui solvent, ceea ce presupune recuperarea ulterioară a acestuia.

Este de asemenea cunoscut procedeul de sinteză a uleiurilor polidimetilsiloxanice, utilizând drept catalizator o rășină schimbătoare de ioni puternic acidă.

Polimerizarea decurge la 90...100°C, se elimină faza de spălare-neutralizare, dar îndepărtarea prin filtrare a cationitului din ulei este cu atât mai dificilă, cu cât viscozitatea acestuia este mai mare, pentru uleiurile vâscoase fiind, de asemenea, necesară, introducerea solventului.

Sunt cunoscute și procedee de sinteză a uleiurilor, utilizând drept catalizatori hidroxizi alcalini.

Efectul catalitic al acestora crește

în ordinea:



Dezavantajul principal are drept cauză dificultatea îndepărtării catalizatorului după polimerizare.

Utilizarea hidroxidului de tetrametilamoniu în stare solidă ca hidrat, prezintă avantajul îndepărtării lui cu ușurință din mediul de reacție, la temperaturi mai mari de 130°C și vacuum.

Dezavantajul constă de data aceasta în dirijarea dificilă a procesului, reacția de polimerizare fiind foarte rapidă (aproximativ 5 min).

Procedeul, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că se efectuează polimerizarea unui amestec de cicluri dimetilsiloxanice și hexametilsiloxan, la un raport de 530...1500 și temperaturi de 85...92°C, timp de 90 min, urmată de devolatilizare la temperaturi de 110...280°C și presiune remanentă de 10...14 mm Hg, utilizând drept catalizator o soluție metanolică de hidroxid de tetrametilamoniu de concentrație 15...35%, în proporție de 0,08...0,1% substanță activă față de masa de reacție.

Conform invenției, catalizatorul fiind termolabil, eliberarea lui, din sistem, după terminarea reacției, poate fi cuplată cu faza de îndepărtare prin distilare, în vid, a lanțurilor siloxanice scurte și a materiilor prime, nereacționate.

Impurificarea fracțiilor volatile cu metanol și trimetilamină nu înlătură posibilitatea recirculării lor.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- printr-un procedeu simplu se poate realiza o gamă largă de uleiuri siliconice;
- eliminarea cu ușurință a catalizatorului din produsul finit;

- scurtarea timpului necesar de obținere a unei șarje de uleiuri siliconice vâscoase cu minimum 50%.

Se dau, în continuare, exemple de realizare a invenției.

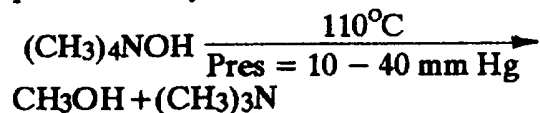
Exemplul 1. Într-un balon cu trei găuri prevăzut cu agitator, termometru și cu refrigerent de reflux, se introduc 330 g cicluri dimetilsiloxanice și 0,332 g hexametiltetramină. Se prepară o soluție

de hexametildisiloxan în cicluri, din care 1,732 g se adaugă treptat folosind o pâlnie de picurare sub agitare, la temperatura camerei.

Când toată cantitatea de HMDSO a trecut în balon se pornește încălzirea băii. Din momentul în care în balon s-a atins o temperatură de circa 85°C, procesul de polimerizare decurge 1...1,5 h, sub agitare permanentă. După parcurgerea timpului necesar polimerizării, refrigerentul cu reflux se înlocuiește cu un refrigerent descendent, prevăzut cu un dispozitiv de colectare separată a produșilor de condensare, conectat la o pompă de vid.

Se ridică la început temperatura la 110°C și se realizează o presiune remanentă de 10...40 mm col.Hg, în scopul distrugerii și îndepărtării catalizatorului termolabil.

Reacția care are loc și condițiile în care aceasta se desfășoară sunt exemplificate mai jos.



Apoi temperatura se ridică treptat până la 280°C în scopul îndepărtării fracțiilor volatile care se colectează separat.

Timpul necesar devolatilizării este de aproximativ 3 h. Procentul de fracții volatile este de 10...15%, iar punctul de inflamabilitate a uleiurilor siliconice rezultate depășesc 300°C.

Materiile prime utilizate au avut următoarele caracteristici:

Cicluri dimetilsiloxanice:

- densitate 0,949-0,955 g/cm³;
- viscozitate 2,6-2,8 cSt;

- umiditate 0,01-0,02;
 - aciditate % (HCl) 0,002-0,004;
- Hexametildisiloxan (HMDSO):
- densitate 0,7598 g/cm³;
 - indice de refracție 1,350;
 - umiditate % 0,01;
 - aciditate % (HCl) 0,004;
 - HMDSO % = 99,2.

Soluție metanolică de hidroxid de tetrametilamoniu:

- alcalinitate totală (CH₃)₄NOH % = 31,6;
- carbonat [(CH₃)₄N] 2CO₃ = 1,56;
- concentrație (CH₃)₄NOH = 30,04;
- Na⁺ % = 0,00734.

Se obține un ulei siliconic cu o viscozitate de 3500 cSt.

Exemplul 2. În balon se introduc 223 g cicluri dimetilsiloxanice, 0,2629 g HMD SO și 0,2260 g HTMA. Se obține un ulei siliconic cu o viscozitate de 350000 cSt.

Revendicare

Procedeu de obținere a uleiurilor polidimetilsiloxanice, vâscoase, cu viscozitate cuprinsă între 13.000...350.000 cSt, prin polimerizarea unui amestec de cicluri dimetilsiloxanice și hexametilsiloxan, la un raport de 530...1500 și temperaturi de 85...92°C, timp de 90 min, urmată de devolatilizare la temperaturi de 110...280°C și presiune remanentă de 10...14 mm Hg, caracterizat prin aceea că, drept catalizator, se utilizează o soluție metanolică de hidroxid de tetrametilamoniu de concentrație 15...35%, în proporție de 0,08...0,1% substanță activă față de masa de reacție.

Președintele comisiei de invenții: biolog Nicola Nicolin
Examinator: ing. Barbu Mara

Grupa 12

Preț lei 1406