

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

83577

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.09.1972 (P. 157789)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1976

MKP C08g 31/36

Int. Cl.² C08G 77/08

Twórcy wynalazku: Henryk Sikorski, Danuta Wolińska-Tomaszewicz,
Dominik Żelazko

Uprawniony z patentu tymczasowego: Centralny Ośrodek Techniki i Rehabilitacji
Związku Spółdzielni Inwalidów,
Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania olejów i żywic alkoksy- i aryloksypolisiloksanowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania olejów i żywic alkoksy- i aryloksypolisiloksanowych, prowadzący do uzyskania produktów wysokiej jakości przez częściową hydrolizę estrów kwasu ortokrzemowego i polikondensację otrzymanych produktów, bez użycia rozpuszczalników dla surowców wyjściowych.

Znane i stosowane są sposoby otrzymywania olejów i żywic alkoksy- i aryloksypolisiloksanowych gdzie surowcem wyjściowym jest czterochlorek krzemu. Początkowo otrzymuje się estry kwasu ortokrzemowego ogrzewając we wrzeniu odpowiedni bezwodny alkohol i czterochlorek krzemu. Wydzielający się chlorowódz pochłaniany jest w płuczkach. Estry wyodrębnia się przez destylację frakcjonowaną. Następnie prowadzi się hydrolizę estrów, działając na nie rozcieńczonymi kwasami lub zasadami w obecności rozpuszczalnika organicznego. Sposób ten jest przedmiotem patentu polskiego nr 38962.

Mieszanie alkoholu etylowego, rozcieńczonego kwasu solnego i ortokrzemianu etylowego ogrzewa się przez 8 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po kilku godzinach ogrzewania, w czasie których zachodzi polikondensacja otrzymanych produktów hydrolizy, oddestylowuje się rozpuszczalnik a na jego miejsce wprowadza toluen i ponownie ogrzewa się przez kilka godzin, we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną dla zwiększenia stopnia polikondensacji.

Po oddestylowaniu toluenu otrzymany olej lub żywicę poddaje się obróbce termicznej, polegającej na ogrzewaniu polimeru w czasie kilku lub kilkunastu godzin w wysokiej temperaturze i przy podwyższonym ciśnieniu do kilku atmosfer. Opisany sposób otrzymywania olejów i żywic alkoksy- i aryloksypolisiloksanowych jest długotrwały i pracochłonny. Otrzymanie oleju z 200–300 g estru kwasu ortokrzemowego trwa około 25 godzin a otrzymanie stałej żywicy trwa kilka miesięcy i wydajność procesu jest bardzo niska. Oprócz tego prowadzenie procesu w rozpuszczalnikach, które nie biorą udziału w reakcjach chemicznych podraża dodatkowo proces i wymaga stosowania dwukrotnie większej aparatury.

Celem wynalazku jest opracowanie prostej, szybkiej i taniej metody otrzymywania olejów i żywic alkoksy- i aryloksypolisiloksanowych. Zgodnie z wytyczonym zadaniem, cel wynalazku został osiągnięty przez opracowanie sposobu otrzymywania na skalę techniczną olejów i żywic alkoksy- i aryloksypolisiloksanowych bez użycia rozpuszczalników z wykorzystaniem czteroetoksylanu, jako surowca podstawowego.

W wyniku reakcji alkoholizy czteroetoksylanu i wyższego alkoholu dwie grupy etoksyłowe w czteroetoksylanie wymieniają się na grupy alkoksyłowe lub aryloksyłowe o dużo większym ciężarze cząsteczkowym. Zmniejsza to znacznie reaktywność pozostałych grup etoksyłowych. Hydroliza powstającego przejściowo estru mieszanego przebiega wolniej, a tym samym umożliwia dokładną kontrolę procesu.

Dzięki podstawieniu dwóch grup etoksyłowych w czteroetoksylan grupami alkoksyłowymi o większym ciężarze cząsteczkowym proces hydrolizy można prowadzić w warunkach ostrej, to znaczy stężonym kwasem solnym i bez użycia rozpuszczalników. Katalizatorem reakcji alkoholizy, hydrolizy i polikondensacji jest stężony kwas solny, a zawarta w kwasie woda jest czynnikiem hydrolizującym. W związku z tym bezpośrednio po reakcji alkoholizy, następuje hydroliza powstałych przejściowo estrów mieszanych a następnie kondensacja powstałych podczas hydrolizy silanodioli. Schemat reakcji chemicznych zachodzących w procesie jest przedstawiony na załączonym rysunku.

Symbole w nim występujące oznaczają:

n — liczba powtarzających się ogniw siloksanowych

R — reszta alkoholu C_6-C_7

Liczba n jest zależna od ilości wody wprowadzonej z kwasem solnym. Im więcej wody, tym łańcuch polisiloksanowy jest dłuższy a otrzymany produkt bardziej lepki.

Sposób otrzymywania olejów i żywic alkoksy- i aryloksypolisiloksanowych według wynalazku charakteryzuje się znaczną prostotą. Mieszaninę czteroetoksylanu i wyższego alkoholu w stosunku molowym 1 : 2 oraz odpowiednią dla założonego efektu ilość stężonego kwasu solnego umieszcza się w kolbie kulistej ze szlifem zaopatrzonej w termometr, chłodnicę do destylacji i elektryczny płaszcz grzejny.

Proces chemiczny trwa przez kilka godzin we wrzeniu z jednoczesnym oddestylowaniem produktów ubocznych i nieprzereagowanych substratów. Proces jest zakończony, gdy zawartość kolby przestaje wrzeć a temperatura oparów spada poniżej temperatury wrzenia nieprzereagowanych substratów.

Otrzymany gotowy olej lub żywica nie zmienia swych własności w czasie co najmniej 1 roku. Wydzielający się w czasie destylacji chlorowódz ulatnia się wraz z oparami i jest pochłaniany w skroplinach. W ten sposób bez dodatkowych uciążliwych operacji produkt gotowy uwalnia się od katalizatora, którego obecność powodowałaby zmiany w czasie własności fizycznych produktu przez stopniowy wzrost jego lepkości lub nawet żelowanie. Wydajność procesu waha się w granicach 30%–50%.

Wyniki otrzymane w skali laboratoryjnej i ćwierćtechnicznej pokrywają się ze sobą co pozwala wnioskować, że produkcja olejów o dowolnej lepkości i żywic, prowadzona sposobem według wynalazku mogą być wydajnie realizowana również w skali technicznej. Własności olejów i żywic alkoksy- i aryloksypolisiloksanowych otrzymywanych sposobem według wynalazku są bardzo zbliżone do znanych własności olejów i żywic silikonowych. Rozpuszczalne są w większości rozpuszczalników organicznych typu węglowodorów i węglowodórów chlorowanych, mają wysokie temperatury zapłonu, niskie temperatury krzepnięcia, dobre własności smarne, dobre własności hydrofobowe, wykazują odporność chemiczną na rozcieńczone kwasy organiczne, odporność na temperaturę do 150°C.

Oleje i żywice alkoksy- i aryloksypolisiloksanowe, otrzymane sposobem według wynalazku mogą być stosowane w niewielkich ilościach do różnego rodzaju past, politur i innych środków czyszczących polerujących, w celu poprawienia ich rozlewności, własności smarnych, wodoodporności, połysku itp. Poza tym oleje alkoksy i aryloksypolisiloksanowe mogą być stosowane jako oleje hydrauliczne, oleje smarne do niskich temperatur, ciecz do wymienników ciepła, składniki preparatów do hydrofobizacji szkła, ceramiki, tkanin, papierów.

Żywice alkoksy- i aryloksypolisiloksanowe mogą być stosowane do wyrobu lakierów ochronnych i antykorozyjnych. Powłoki ochronne z tych żywic wykazują dobrą przyczepność, odporność cieplną, odporność na wodę i czynniki atmosferyczne oraz charakteryzują się ładnym połyskiem. Przedmiot wynalazku zilustrowany jest przykładami otrzymywania olejów i żywic oraz własnościami otrzymanych produktów.

Przykład 1. Do kolby kulistej pojemności 10 l ze szlifem, zaopatrzonej w termometr, chłodnicę do destylacji i elektryczny płaszcz grzejny wprowadza się kolejno 4,16 kg czteroetoksylanu; 4,00 kg cykloheksanolu i 360 ml stężonego kwasu solnego o gęstości 1,18 g/cm³. Włącza się ogrzewanie. Mieszanina reakcyjna zaczyna wrzeć i destylować w temperaturze 78°C. Temperatura wzrasta powoli do 100°C i następnie szybko do 150°C. Proces jest zakończony, gdy temperatura zaczyna opadać poniżej 150°C, zawartość kolby przestaje wrzeć i destylować co natępuje po około 5 godzinach ogrzewania. W kolbie pozostaje gotowy olej cykloheksoksypolisiloksanowy w ilości około 4,00 kg.

Własności oleju:

Gęstość w 20°C

— 1,08 g/cm³

Refrakcja w 20°C

— 1,455

Temperatura zapłonu

— 155°C

Lepkość kinematyczna w 25°C	— 80,30 cst
Lepkość kinematyczna w 50°C	— 31,36 cst
Lepkość kinematyczna w 100°C	— 9,23 cst
Temperatura krzepnięcia	— 66°C
Oporność właściwa skrośna w 20°C	— $5,8 \cdot 10^{10} \Omega \text{ cm}$
Stała dielektryczna w 20°C przy 1000 Hz	— 4,0

Przykład II. Do kolby kulistej pojemności 10 l ze szlifem, zaopatrzonej w termometr, chłodnicę do destylacji i elektryczny płaszcz grzejny wprowadza się kolejno: 4,16 kg czteroetoksylanu; 4,32 kg alkoholu benzyłowego i 480 ml stężonego kwasu solnego o gęstości $1,18 \text{ g/cm}^3$. Włącza się ogrzewanie. Mieszanina reakcyjna zaczyna wrzeć i destylować w temperaturze 78°C. Temperatura wzrasta prowadzi do 100°C, następnie szybko do 150°C i dalej wolno do 200°C. Proces jest zakończony, gdy temperatura zaczyna opadać poniżej 200°C zawartość kolby przestaje wrzeć i destylować co następuje po około 5 godzinach ogrzewania. W kolbie pozostaje gotowy olej benzyloksypolisiloksanowy w ilości około 4,00 kg.

Własności oleju:	
Gęstość w 20°C	— $1,21 \text{ g/cm}^3$
Refrakcja	— 1,541
Temperatura zapłonu	— 130°C
Lepkość kinematyczna w 25°C	— 195,12 cst
Lepkość kinematyczna w 50°C	— 75,06 cst
Lepkość kinematyczna w 100°C	— 22,65 cst
Temperatura krzepnięcia	— -51°C
Oporność właściwa skrośna	— poniżej $10^{10} \Omega \text{ cm}$
Stała dielektryczna w 20°C przy 1000 Hz	— 4,8

Przykład III. Do kolby kulistej pojemności 10 l ze szlifem zaopatrzonej w termometr, chłodnicę do destylacji i elektryczny płaszcz grzejny wprowadza się kolejno: 4,16 kg czteroetoksylanu; 4,00 kg cykloheksanolu i 720 ml stężonego kwasu solnego o gęstości $1,18 \text{ g/cm}^3$. Włącza się ogrzewanie. Dalszy tok postępowania jak w przykładzie I. Otrzymuje się żywicę cykloheksoksypolisiloksanową w ilości około 3,00 kg. Własności żywicy: ciało stałe, kruche, o lekko żółtawym zabarwieniu, ciężar właściwy $1,20 \text{ g/cm}^3$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania olejów i żywic alkoksy- i aryloksypolisiloksanowych z czteroetoksylanu i wyższego alkoholu od C_6-C_7 w wyniku reakcji alkoholizy, hydrolizy i polikondensacji prowadzonych w środowisku kwaśnym, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizator stosuje się stężony kwas solny o gęstości $1,18 \text{ g/cm}^3$, zaś proces prowadzony jest bez użycia rozpuszczalnika.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że na 1 mol czteroetoksylanu stosuje się 2 mole wyższego alkoholu od C_6-C_7 .

3. Sposób według zastrz. 1, 2, z n a m i e n n y t y m, że mieszaninę czteroetoksylanu, wyższego alkoholu i stężonego kwasu solnego ogrzewa się we wrzeniu z jednoczesnym oddestylowywaniem produktów ubocznych i nieprzereagowanych substratów.

