

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

96102

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 09.09.75 (P. 183214)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 11.09.76

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1978

Int. Cl.². C08G 77/06

MKP C08g 31/36

Twórcy wynalazku: Ewa Jagielska, Paweł Rościszewski, Stanisław Fusiek

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

Sposób wytwarzania silikonowych środków przeciw pienieniu

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania silikonowych środków przeciw pienieniu, w których aktywnym składnikiem są alkilo- i alkiloarylopolisiloksany rozgałęzione lub o prostych łańcuchach, zawierające grupy wodorotlenowe. Środki te używa się zarówno do niszczenia piany, jak i do zapobiegania pienieniu w różnych procesach.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania silikonowych środków przeciw pienieniu o podobnej budowie polegają głównie na hydrolizie lub kohydrolizie i następującej po nich polikondensacji odpowiednich monomerów silikonowych – silanów: trój- i dwufunkcyjnych, zawierających w cząsteczce obok odpornych na hydrolizę grup alkilowych lub arylowych, łatwo hydrolizujące atomy i grupy, np: atomy chlorowca, grupy alkoksy-/aryloksy-/ lub inne. Procesy te prowadzone są najczęściej w rozpuszczalnikach, przy użyciu znacznych ilości wody, w środowiskach kwaśnym obojętnym lub alkalicznym. Produktami są odpowiednie polisiloksany o nieuporządkowanej strukturze łańcuchowej lub pierścieniowej i znacznym rozrzucie ciężarów cząsteczkowych, co wpływa na ich stabilność, a także na różnice w skuteczności działania przeciw pienieniu.

Wadą wielu z tych procesów są ponadto znaczne ilości ścieków oraz wydzielających się produktów ubocznych, np. chlorowodoru i lotnych, niskocząsteczkowych silol.sanów.

Stwierdzono, że silikonowe środki przeciw pienieniu według wynalazku można otrzymać przez kondensację α , ω -dwydroksyalkilo-/alkiloarylo-/polisiloksanów z alkilo-/arylo-, alkiloarylo-/chlorowcosilanami trój- i/lub dwufunkcyjnymi, np. fenylotrójchlorosilanu 0,05–20 moli (1 mol grup OH w α , ω dwyhydroksyalkilopolisiloksanie), a następnie hydrolizę pozostałych atomów chlorowca, z jednoczesną neutralizacją wydzielonego chlorowodoru, solami amonowymi (węglany amonowe do pH 4–9) lub amoniakiem wobec bardzo małych ilości wody lub bez użycia wody albo wodnymi roztworami węglanów metali alkalicznych.

Powyższe procesy prowadzi się w rozpuszczalnikach organicznych. Uzyskuje się alkilo- i alkiloarylopolisiloksany zawierające grupy wodorotlenowe i posiadające aktywne własności przeciw pienieniu. Polisiloksany te mają bardziej regularną budowę i rozmieszczenie aktywnych grup wodorotlenowych w cząsteczce oraz mniejszy rozrzut ciężarów cząsteczkowych, a także są one bardziej stabilne przy przechowywaniu niż podobne polimery

otrzymywane metodą hydrolizy. Produktami ubocznymi są niewielkie ilości chlorowodoru, chlorków amonu lub metali alkalicznych. Nie stwierdza się powstawania niskocząsteczkowych siloksanów. Regenerowany rozpuszczalnik może być bezpośrednio zwracany do procesu.

Opracowany sposób otrzymywania silikonowych środków przeciw pienieniu jest bardzo łatwy technologicznie. Wydajność procesu osiąga blisko sto procent.

Otrzymany aktywny produkt silikonowy o konsystencji oleju może być stosowany bezpośrednio jako środek przeciw pienieniu lub w postaci past z odpowiednimi napełniaczami, roztworów w rozpuszczalnikach oraz wodnych emulsji. Środki te są bardzo skuteczne w układach wodnych i niewodnych w małych dawkach (10 do 150 ppm), w szerokim zakresie temperatur i pH środowiska.

Nowy sposób otrzymywania silikonowych środków przeciw pienieniu w porównaniu z dawną, często stosowaną metodą ilustrują przykłady.

P r z y k ł a d I. Dawny sposób otrzymywania przez kohydrolizę monomerów silikonowych.

W reaktorze zaopatrzonym w szybkoobrotowe mieszadło, termometr, płaszcz grzejno-chłodzący, odpowietrzenie, przewód doprowadzający roztwór monomerów z dozownika oraz przewód spustowy umieszcza się 300 części wagowych wody. Chłodząc reaktor dozuje się do wody roztwór 5 części wagowych metylotrójchlorosilanu i 75 części wagowych dwumetylodwuchlorosilanu w 100 częściach wagowych toluenu utrzymując temperaturę w reaktorze w granicach $+20 \div +25^{\circ}\text{C}$.

Po dodaniu całego roztworu monomerów miesza się zawartość reaktora przez 30 minut. Po zakończeniu procesu kohydrolizy warstwę wodną z mieszaniny poreakcyjnej spuszcza się do ścieków, warstwę krzemooorganiczną płucze wodą do uzyskania obojętnego odczynu. Wodę po płukaniu również spuszcza się do ścieków. Wypłukają warstwę krzemooorganiczną kieruje się do wyparki i oddestylowuje pod obniżonym ciśnieniem rozpuszczalnik oraz lotne siloksany. Destylat zawiera dużo wody i ażeby uzyskać rozpuszczalnik, który można zawrócić do produkcji, należy destylat osuszyć i rozfrakcjonować. Ilości uzyskiwanych lotnych siloksanów, które stanowią produkty uboczne, wahają się w granicach 10 do 30 procent w stosunku do całej ilości siloksanów po hydrolizie. Wydzielają się ponadto duże ilości chlorowodoru absorbowanego w absorberach.

P r z y k ł a d II. Sposób według wynalazku.

W reaktorze zaopatrzonym w szybkoobrotowe mieszadło, termometr, dozownik roztworu monomeru, przewód odpowietrzający i przewód spustowy umieszcza się 100 części wagowych α, ω -dwydroksydwymetylopolisiloksanu o lepkości około 100 cP i 200 części wagowych toluenu dokładnie mieszając. Następnie dodaje się roztwór 3 części wagowych fenylotrójchlorosilanu w 10 częściach wagowych toluenu. Po zakończeniu dozowania całość miesza się w ciągu 10 minut. Następnie do zawartości reaktora wsypuje się porcjami 8 części wagowych kwaśnego węgla amonowego. Po zakończeniu dozowania kwaśnego węgla amonowego kontynuuje się mieszanie przez 30 minut i spuszcza zawartość reaktora o $\text{pH} \geq 7$ odsączając sole amonowe. Przesącz umieszcza się w wyparce, w której pod próżnią oddestylowuje się toluen. Toluen ten zwraca się do produkcji. Uzyskany olej zlewa się z wyparki i odwirowuje w znany sposób. Otrzymuje się środek przeciw pienieniu o wyglądzie białej, oleistej cieczy, zawartości grup fenylowych $0,9 \div 1,3\%$, zawartości grup wodorotlenowych $0,2 \div 0,4\%$, działaniu przeciw pienieniu od 10 do 150 ppm w zależności od rodzaju środowiska, do którego jest używany. Środek ten można stosować w postaci oleju, rzadkich past z odpowiednimi napełniaczami, roztworów w rozpuszczalnikach lub wodnych emulsji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania silikonowych środków przeciw pienieniu, z n a m i e n n y t y m, że prowadzi się kondensację α, ω -dwydroksyalkilo-/alkiloarylo-/polisiloksanów z alkilo-/arylo-, alkiloarylo-/chlorowcosilanami trój- i/lub dwufunkcyjnymi, a następnie hydrolizę pozostałych atomów chlorowca solami amonowymi, amoniakiem wobec bardzo małych ilości wody lub bez użycia wody, albo wodnymi roztworami węglanów metali alkalicznych.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do kondensacji z α, ω -dwydroksyalkilo-/alkiloarylo-/ polisiloksanami stosuje się fenylotrójchlorosilan w ilości od 0,05 do 20 moli w przeliczeniu na 1 mol grup wodorotlenowych w α, ω -dwydroksyalkilo-/alkiloarylo-/polisiloksanie.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako sole amonowe najkorzystniej jest użyć węglany amonowe w ilości niezbędnej do uzyskania odczynu mieszaniny reakcyjnej w zakresie $\text{pH} = 4 \div 9$.