



ESPAÑA

20 JUL. 1978

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la presente descripción y según el tenor de la Memoria adjunta.

NUMERO	466823
FECHA DE PRESENTACION	- 9 FEB. 1978

10 A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 05 563.6	10 de febrero de 1.977	Alemania.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION CONTINUA DE ORGANOSILOXANOS POLIMEROS.		
71 SOLICITANTE (ES)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Werner Büchner, Bruno Degen, Ludwig Fries, Helmut Judat, Rudolf Mundil, Karl-Heinz Rudolph,		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la obtención de polidiorganosiloxanos en un margen de viscosidad de 10 hasta varios millones de centipoises, efectuándose la polimerización en un reactor de células.

5 Ya es conocido que los polidiorganosiloxanos lineales se pueden obtener según distintos procedimientos de polimerización (véase, por ejemplo W. Noll, Chemie u. Technologie der Silicone, Verlag. Chemie 1968, páginas 179 y siguientes).
10 Partiendo de los productos de hidrólisis de los dialquildiclorosilanos, que según las condiciones de hidrólisis se componen principalmente de compuestos cíclicos con pocos α , ω -dihidroquidialquilpolisiloxanos de bajo peso molecular o principalmente de los compuestos mencionados en último lugar con pocos diorganosiloxanos cíclicos, es posible obtener tanto con catalizadores ácidos como también alcalinos unos productos de
15 alto peso molecular. Para corresponder a las múltiples exigencias que se les impone a esta clase de sustancias en los más distintos terrenos de aplicación es necesario ajustar, con ayuda de distintas sustancias reguladoras, las viscosidades
20 deseadas. Según la clase del regulador empleado se logran obtener polidiorganosiloxanos que en sus finales de cadena llevan sustituyentes reactivos o no reactivos. Además es posible, mediante compuestos adecuados, incorporar miembros de cadena reactivos, silicio-orgánicos que permiten, por ejemplo, determinadas reacciones de feticulación. Estos procesos exigen de
25 terminados tiempos de polimerización hasta alcanzar las propiedades de producto deseadas, siendo en la mayoría de los casos necesario retirar o neutralizar al final de la reacción los catalizadores empleados. Para la obtención de polidiorganosiloxanos de alta calidad son ante todo adecuados los siloxa-
30

nos cíclicos que se forman en la hidrólisis de los correspondientes diórganodichlorosilanos que se pueden aislar en forma sencilla por destilación. Como sustancias de partida preferentes se utilizan hexaórganociclo-trisiloxanos y octaórganociclo-tetrasiloxanos, como catalizadores de polimerización preferentes sirven los compuestos de metal alcalino, tales como por ejemplo KOH, CsOH o trimetilpotasiosilanolato. En el transcurso de la reacción de polimerización se presenta un equilibrio entre el compuesto de alto peso molecular deseado y una mezcla de cicleno. La graduación de equilibrio se efectúa ampliamente por la clase y cantidad del catalizador alcalino empleado y la temperatura graduada. Terminada la reacción se neutraliza el catalizador en forma adecuada y los componentes de bajo peso molecular se separan destilativamente.

Para la realización continua del procedimiento de polimerización descrito ya se han hecho varias proposiciones. A. W. Karlin y S. N. Borissow (Plaste und Kautschuk 13 (1966) 3, páginas 161/165) describen la obtención de polidiorganosiloxanos de alto peso molecular con ayuda de catalizadores ácidos y básicos (a base de sulfato de aluminio o bien de silanolatos de metal alcalino) dandose preferencia a la polimerización ácida. Esta se puede realizar a temperatura más baja (100°C) y exige un periodo de tiempo más largo (6 hasta 8 horas) para el ajuste de la igualdad de equilibrio, con lo que se facilita la regulación del proceso. Como reactores de polimerización se emplean aquí tubos calentados en los cuales unos agitadores de paletas se encargan de la mezcla y del transporte de la mezcla de reacción. La extracción por lavado del catalizador ácido se efectúa en un sistema de dos lavadores de tornillo sinfín que trabajan en forma continua, el secado así

como la elaboración de los ciclosiloxanos (10%) no reaccionados en la polimerización en una máquina de tornillo sinfín secadora en vacío. Para la polimerización básica se menciona un esquema de flujos que se compone de un recipiente mezclador y reactores de polimerización con agitadores de tornillo sinfín. Sobre la realización de estos reactores no se indican detalles; solamente para la evaporación del cicleno residual se describe con más detalle un tornillo sinfín evaporador. Como desventajas principales del procedimiento de obtención descrito se han de considerar los malos rendimientos por volumen/tiempo y el alto gasto en inversión para las máquinas de tornillo sinfín necesarias para el lavado o bien evaporación.

En el procedimiento de obtención continuo de "productos de silicona" descrito en la publicación alemana DOS 1.719.321 se emplea asimismo una máquina de tornillo sinfín autolimpiadora, como mínimo de dos árboles, como reactor de polimerización. El proceso de reacción se basa sin embargo, evidentemente en el mecanismo de condensación catalizado por cloruro de fosforonitrilo descrito en la publicación alemana DOS 2.229.514.

El procedimiento descrito en la publicación alemana DOS 2.500.929 con hollín activado por ácido como catalizador permite la obtención en forma continua de polidiórganosiloxanos hasta una viscosidad de 50.000 cP. Como productos de partida se emplean polidiórganosiloxanos cíclicos y reducidas cantidades de agua. En una primera etapa se disocia el cicleno catalizador por ácido y se hace reaccionar con el agua existente a dimetilpolisiloxanos de cadena corta, en ambos lados parados al final con SiOH. En la segunda etapa se efectúa entonces una condensación catalizada por ácido a siloxanos de peso

molecular más altos, regulándose la longitud de cadena por com-
puestos que contienen grupos finales de triórganosiloxi y re-
tirándose por destilación el agua que se forma en la condensa-
ción. El especialista sabe que los productos obtenidos de es-
5 ta manera no representan polidiórganosiloxanos puros, parados
al final con trimetilsiloxi, sino de una mezcla de las sustan-
cias ultimamente mencionadas y α , ω -dihidroxipolidiórganosi-
loxanos. Además, en este procedimiento no se debe excluir que
las partículas de hollín formadas por abrasión sean arrastra-
10 das por la corriente del producto con lo que se hace inevita-
ble una ulterior filtración, costosa, que especialmente en
los líquidos altamente viscosos va ligado a grandes dificul-
tades y a una considerable pérdida de tiempo que económica-
mente no está justificada. Hay que añadir que el ácido cata-
15 lizador se consume en el transcurso del tiempo y que por lo
tanto resulta necesario para la instalación, vaciarla y lle-
narla con hollín activado por ácido fresco.

De esto se desprende que hasta ahora no se ha logrado
hallar un método satisfactorio para la realización de la po-
20 limerización continua.

El objeto de la presente invención es un procedimiento
para la obtención continua de órganosiloxanos polímeros, alta-
mente viscosos, por reacción de diórganosiloxanos esencial-
mente cíclicos con sustancias reguladoras de la longitud de
25 cadena en presencia de catalizadores de reacción alcalinos
a temperaturas entre 80 y 180°C, que se caracteriza porque
los distintos componentes se mezclan mecánicamente en deter-
minadas proporciones efectuándose la mezcla y la reacción
en un reactor compuesto de varias zonas y dotadas de ele-
30 mentos de agitación o bien de transporte, donde en cada vez

zonas adyacentes, mediante correspondiente disposición de los elementos de agitación o bien de impulsión se producen flujos opuestos en el producto a reaccionar y donde la velocidad de paso de la mezcla se puede variar.

5 Con ayuda del procedimiento de la presente invención se logran obtener diórganopolisiloxanos con un margen de viscosidad desde 10 hasta varios millones cP, siendo también posibles grandes rendimientos. El procedimiento de la presente invención se puede realizar, por ejemplo, en una forma de ejecución posible, en un así llamado "reactor de células". Un
10 dispositivo de éstos se compone, en una forma de ejecución posible de un tubo cilíndrico en el que giran elementos de transporte, por ejemplo, en forma de agitadores de hélice o de tornillo. Los elementos de impulsión están desarrollados constructivamente de manera que produzcan alternativamente
15 flujos de cursos opuestos. Esto se logran dirigiendo el paso de las hélices o del tornillo sinfín por secciones en sentidos opuestos, análogo a un tornillo de paso a derechas, o bien a izquierdas. Dos células o bien secciones adyacentes muestran
20 por lo tanto flujos dirigidos en sentidos opuestos. De esta manera se forma en el tubo de reacción un flujo celular donde el número de células corresponde al número del cambio de pendiente incrementado en uno. Cada célula está por si sola idealmente mezclada, ya que el número de revoluciones, pendiente, paso y ancho de los agitadores de hélice se pueden
25 adaptar a los datos correspondientes del material del producto de polimerización a agitar. En una ulterior forma de ejecución de la presente invención se pueden disponer también varios árboles uno al lado del otro.

30 En las figuras 1 a 4, se han representado formas de

ejecución posibles de tales elementos de transporte.

5 La figura 1 representa un agitador de tornillo con tubo conductor. Con la pendiente mostrada en el agitador se produce al girar hacia la derecha en el tubo conductor un flujo dirigido hacia abajo. Como el elemento que se encuentra debajo presenta una pendiente opuesta y por lo tanto el flujo en el tubo conductor está dirigido hacia arriba se forman en ambas células flujos de circulación dirigidos en sentidos opuestos.

10 La figura 2 muestra el agitador de tornillo en disposición excéntrica. Para la pendiente dibujada se obtiene al girar a derechas en la zona del agitador superior un flujo dirigido hacia abajo, en la zona del agitador interior, un flujo dirigido hacia arriba.

15 La figura 3 representa un agitador de hélice sencillo cuyas hélices se han dispuesto de manera que al girar a derechas en las proximidades de la pared del recipiente se presenta una corriente dirigida hacia abajo mientras la hélice que se encuentra debajo produce en las proximidades de la pared del recipiente un flujo dirigido hacia arriba.

20 La figura 4 representa una combinación del agitador de hélice con un agitador de tornillo.

25 En la figura 5 se ha representado un reactor tal y como es adecuado, por ejemplo, para procesos de polimerización en la química de las siliconas.

Aquí significan

- 1) tubo de admisión
- 2) tubo de salida
- 3) aberturas para el medio de enfriamiento o calentamiento

30

- 4) pared de reactor
- 5) árbol agitador
- 6), 10) elementos de impulsión
- 7) pared de separación
- 5 8), 9) célula individual.

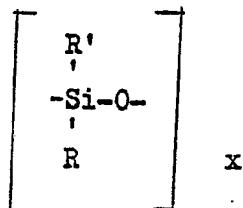
El material a polimerizar penetra por 1 en el reactor y en la célula 8 se mezcla con el material que ya ha iniciado su polimerización. La pendiente del elemento de agitador de hélice 6 aquí representado está ejecutada de manera que al girar hacia la derecha en las proximidades de la pared del recipiente se produzca un flujo dirigido hacia arriba. En la siguiente célula 9 está desarrollado el elemento agitador de hélice 10 de manera que aquí se forme un flujo en sentido contrario. De esta manera se obtiene en las distintas células el sentido de circulación señalado en la figura 2. El material entrante pasa consecutivamente las células de flujo pero presentando cada célula por una etapa de mezcla ideal. El producto final abandona el reactor por 2.

De la figura 5 se desprende que tanto el número de las células incorporadas como también la velocidad con la que se agregan las sustancias de partida o bien se extraen los productos finales se puede variar el espectro del tiempo de residencia dentro de amplios límites. El calentamiento o bien enfriamiento del reactor se puede realizar en forma arbitraria. Mediante la incorporación de varias conexiones para el calentamiento o bien el enfriamiento, esto se puede realizar también por secciones.

El número de células se encuentra por lo general entre unas 5 y 20, preferentemente entre 7 y 15.

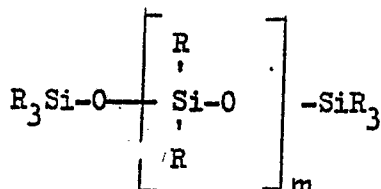
30 Como sustancias de partida para el procedimiento de

la presente invención se emplean especialmente siloxanos cíclicos de fórmula general

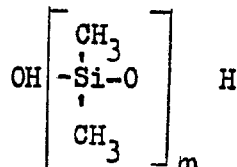


5 donde R o bien R' significa un resto alquilo, en caso dado sustituido, por ejemplo, metilo, etilo, vinilo, clorometilo, bromometilo o un resto arilo, en caso dado sustituido, tal como por ejemplo ferilo o tolilo, x es un número entero de 3 a 8, teniendo preferencia 3 y 4.

10 Como sustancias reguladoras se pueden agregar compuestos tales como



donde R tiene el significado arriba indicado ó



15 donde m representa 2 -1000, preferentemente 2-40, con especial preferencia 2-10, o agua (obteniéndose naturalmente poliorganosiloxanos parados finalmente con OH). La cantidad del agente regulador de las cadenas depende de la viscosidad deseada en el organopolisiloxano polímero. La adición asciende como mínimo aproximadamente a un 0,05% en peso, referido al siloxano de partida, y no está limitado hacia arriba.

20

Como catalizador se emplean por lo general, por ejemplo, KOH, CsOH, K-trimetilsiloxanolato, que, una vez terminada la polimerización, se neutraliza con sustancias usuales, tales

como por ejemplo trimetilclorosilano, tricloroetilfosfito o P_2O_5 .

La temperatura durante la polimerización deberá ascender a unos 80 - 180°C, preferentemente 140 - 170°C. Naturalmente también es posible trabajar bajo presión más alta; aquí se puede encontrar la temperatura también por encima de los márgenes mencionados.

La polimerización se puede realizar también en presencia de disolventes orgánicos, tales como por ejemplo sulfóxido dimetílico, benceno, hidrocarburos clorados o HMFT.

El procedimiento de la presente invención se explica con más detalle a base de los ejemplos a continuación (las indicaciones en por ciento se refieren a por ciento en peso).

EJEMPLO 1.-

En un reactor de células según la figura 5 con 13 así llamadas "células" se polimeriza octametilciclotetrasiloxano, denominado a continuación D_4 . Para ello se introducen 5 kg/h de D_4 junto con un 0,64% (referido a la cantidad de D_4) de un polisiloxano de cadena corta de fórmula $(CH_3)_3SiO\frac{1}{2}(CH_3)_2SiO\frac{1}{10}Si(CH_3)_3$ así como 5 ppm (referido al D_4 y a la sustancia reguladora) de KOH como catalizador juntos en el reactor a través de 1. La mezcla se calienta con ayuda de un calentamiento envolvente a 150 - 170°C. Después de un tiempo de residencia total de la mezcla de unas cuatro horas, durante la cual la mezcla atraviesa el reactor y durante la cual se desarrolla la reacción de equilibrio conocida, se extrae la mezcla por 2. Previamente se neutraliza el catalizador con ayuda de trimetilclorosilano que se agrega en el tercio inferior del reactor. El elemento agitador se movió con 3 r.p.m. El producto neutralizado se libera a continuación de los componen-

tes facilmente volátiles por evaporación. Se obtiene un α, ω -trimetilsiloxi-dimetilpolisiloxano con una viscosidad de 100000 cP (20°C).

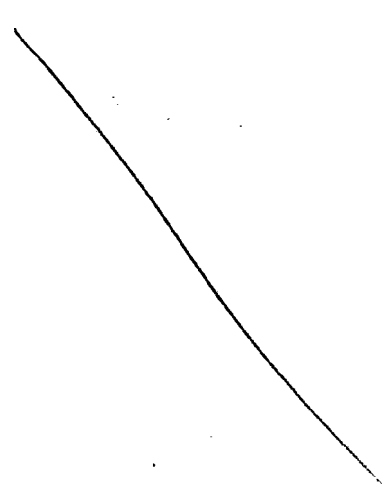
EJEMPLO 2.-

5 En igual forma como descrito en el ejemplo 1 se polimeriza D_4 con 0,1% en peso de sustancia reguladora de las cadenas. Se obtiene un producto con una viscosidad de $2 \cdot 10^7$ cP (20°C).

EJEMPLO 3.-

10 En un reactor con 9 "células" se polimerizan en igual forma como descrito en el ejemplo 1 6 kg/hora de D_4 con un 3% en peso de sustancia reguladora de cadenas. Se obtiene un producto con una viscosidad de 1400 cP (20°C).

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.-Procedimiento para la obtención continua de órgan-
siloxanos polímeros, de alta viscosidad, por reacción de diór-
ganosiloxanos esencialmente cíclicos con sustancias reguladoras
de la longitud de cadena, en presencia de catalizadores de
reacción alcalinos, a temperaturas entre 80 y 180°C, caracte-
rizado porque los distintos componentes se mezclan mecánica-
mente en determinadas proporciones efectuándose la mezcla y
10 la reacción en un reactor compuesto de varias zonas y dotado
de elementos de agitación o bien de impulsión, produciéndose
en las zonas, en cada caso adyacentes, mediante disposición
correspondiente de los elementos de agitación o bién de im-
pulsión, flujos opuestos en el material a reaccionar, pudiendo-
se variar la velocidad de paso de la mezcla.

15 2.- Procedimiento para la obtención continua de
órganosiloxanos polímeros, tal y como queda sustancialmente
descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos
dibujos.

20 Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 9 FEB. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEDO Y PONDO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz



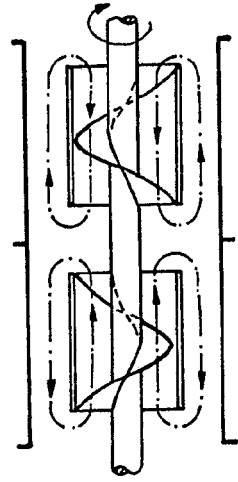


FIG. 1

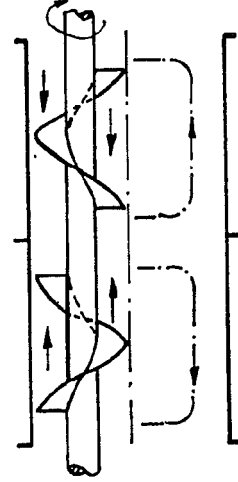


FIG. 2

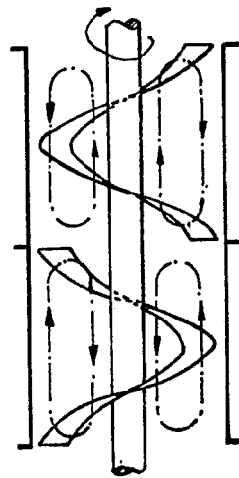


FIG. 3

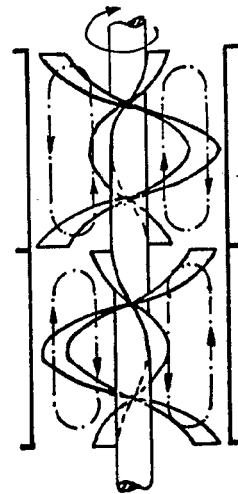


FIG. 4

Madrid FEB 13/73

J. M. GOMEZ ARCE Y CIA
Ingenieros

[Handwritten signature]

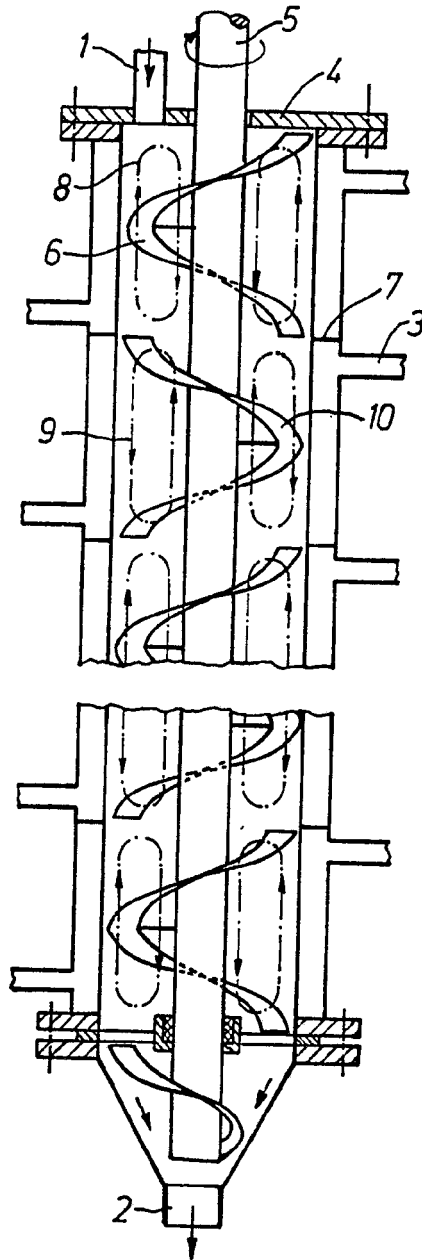


FIG. 5

COPIA
VARIABLE

Madrid - 9 FEB, 1970

J. M. GARCIA
p. p. Firmado en Madrid 1970