

ROMANIA

(19) **OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI**
București



(11) Nr. brevet: **111198 B1**
(51) Int.Cl.⁶ **C 08 G 77/00**

BREVET DE INVENȚIE

[12]

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **148913**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr. -

(22) Data de depozit: **09.12.91**

(62) Divizată din cererea:
Nr. -

(30) Prioritate: -

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. -

(41) Data publicării cererii:
- BOPI nr. -

(87) Publicare internațională:
Nr. -

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.07.96 BOPI nr. **7/96**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 86739

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr. -

(71) Solicitant: **Institutul de Chimie Macromoleculară "P.Poni", Iași, RO**

(73) Titular: (72)

(72) Inventatori: **Marcu Mihai, Stanciu Aurelian, Iași, RO**

Mandatar: -

(54) **Procedeu de sinteză a unui elastomer metilvinilsiloxanic**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de sinteză a unui elastomer metilvinilsiloxanic, prin copolimerizarea ciclurilor heptametilvinil-siloxanice cu amestecuri de cicluri dimetil-siloxanice, utilizând, drept catalizator, hidroxid de benziltrimetilamoniu solid. Reacția decurge prin mecanism anionic, rezultând un

elastomer cu masă moleculară foarte mare, într-un timp redus, neutru din punct de vedere chimic, datorită destrucției catalizatorului. Proprietățile fizico-mecanice, ale cauciucurilor obținute, sunt în limitele valorilor admise.

Revendicări: 1

RO 111198 B1



Invenția se referă la un procedeu de sinteză a unui elastomer metilvinil-siloxanic, utilizat la prepararea cauciucului metilvinilsiloxanic, cu vulcanizare la cald.

Se știe că elastomerii polidimetil-siloxanici sunt denumiți în literatura de specialitate, saturați sau nereactivi, iar cei polimetilvinilsiloxanici prin grupele vinil pe care le conțin, nesaturați sau reactivi. Ultimii prezintă viteze de vulcanizare și grade de reticulare mai mari.

S.W.Kantor, R.C. Osthoff și D.T. Hurd, au obținut elastomeri metilvinil-siloxanici prin copolimerizarea 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7, - tetravinilciclotetrasiloxanului cu octametilciclotetrasiloxanul la 150°C, utilizând drept catalizator hidroxid de cesiu [J.Amer. Chem. Soc., 77, p.1685 - 1955].

A.R.Gilbert și S.W.Kantor, au sintetizat elastomeri metilvinil-siloxanici din metilviniltetramer și metiltetramer la 110°C sub azot, folosind silanolat de *n*-tetrabutilfosfoniu. De asemenea, cei doi autori au sintetizat elastomeri metilfenil-siloxanici prin copolimerizarea feniltetramerului cu metiltetramerul la 125°C, utilizând tot silanolat de *n*-tetrabutilfosfoniu [J.Polymer.Sci, 40, p.35 - 1959].

Se cunoaște, de asemenea, un procedeu de obținere a elastomerilor metilvinilsiloxanici obținuți prin copolimerizarea heptametilvinilciclotetrasiloxanului cu amestecuri de cicluri dimetilsiloxanice în prezența acidului sulfuric și apoi a apei (copolicondensare), timpul necesar fiind de peste 48 h (brevet RO 86739).

Procedeele amintite sunt dezavantajoase, fie prin durate de polimerizare și neutralizare mari, fie prin operații suplimentare de preparare și stocare a silanolaților.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în sinteza unui elastomer metilvinilsiloxanic cu masă moleculară mare (450.000 ... 550.000), utilizând drept catalizator de polimerizare anionică hidroxid de benziltrimetilamoniu solid.

Procedeu de sinteză a unui elastomer metilvinilsiloxanic, conform

invenției, înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că, se copolimerizează heptametilvinilciclotetrasiloxan cu un amestec de cicluri dimetilsiloxanice conținând 0,2 ... 3 % hexametilciclotrisiloxan, 80 ... 97 % octametilciclotetrasiloxan și 3 ... 14 % decametilciclopentasiloxan, în prezența a 0,01 ... 0,05 % hidroxid de benziltrimetilamoniu solid, la 80 ... 120°C, timp de 15 ... 80 min sub curent de azot uscat, după care, la 140 ... 160°C are loc destructura catalizatorului timp de 20 ... 60 min, urmată de eliminarea volatilelor sub un vacuum de 10 ... 20 mm Hg, timp de 30 ... 50 min.

Invenția prezintă următoarele avantaje :

- reducerea substanțială a timpului de copolimerizare ;

- eliminarea operațiilor de neutralizare și uscare , deoarece catalizatorul se distruge la temperatură înaltă, iar polimerul obținut este neutru din punct de vedere chimic ;

- polimerul prezintă o termostabilitate mai bună, decât cel obținut cu silanolat de metale alcaline.

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

Exemplul 1. Într-un reactor de 150 ml prevăzut cu agitator, introdus într-o baie de încălzire, se introduc 0,0115 g hidroxid de benziltrimetilamoniu solid, 0,6 ml heptametilvinilciclotetrasiloxan și 29,4 ml amestec de cicluri dimetilsiloxanice (D₃ 2,5%, D₄ 87,5 % și D₅ 10 %) și se încălzește amestecul de reacție la 105 ± 5°C. Prin reactor circulă un curent de azot uscat (debit 7 .. 10 l/h), timp de 75 min. Apoi se ridică temperatura la 150 ± 5°C, pentru a distruge catalizatorul, timp de 30 min. Se întrerupe circulația azotului și se conectează instalația la o linie de vacuum de 18 mm Hg, timp de 40 min, pentru îndepărtarea ciclurilor nereacționate.

S-a obținut un polimer cu o masă moleculară medie viscozimetrică de 528000.

Exemplul 2. În același reactor ca și în exemplul 1 se introduc 0,7 ml soluție metanolică de hidroxid de benzil

trimetilamoniu 40 % și sub vacuum la 60°C, se îndepărtează complet metanolul timp de 30 min. Se introduc apoi, 1,4 ml heptametilvinilciclotetrasiloxan și 68,6 ml amestec de cicluri dimetilsiloxanice (0,25 % D₃, 96,5 % D₄ și 3,25 % D₅) și se ridică temperatura la 105 ± 5°C. În continuare se lucrează la parametrii prezentați în exemplul 1.

S-a obținut un polimer cu o masă moleculară medie viscozimetrică de 560000.

Într-un malaxor s-au introdus 100 părți elastomer metilvinilsiloxanic (M_v = 560000) și 50 părți carbosil tratat cu amestec de cicluri siloxanice, în vederea compoundării. Apoi, pe un valț, după omogenizarea compoundului, s-au introdus 2 părți peroxid de dicumil. Compoundul astfel preparat s-a vulcanizat la 170°C, timp de 30 min și s-a postvulcanizat 6 ore la 160°C. S-au obținut următoarele proprietăți fizico-mecanice :

- duritate, °ShA : 65 - 67
- alungire la rupere, % 345
- rezistență la rupere, Kg/cm² 66,75

Revendicare

Procedeu de sinteză a unui elastomer metilvinilsiloxanic, prin copolimerizarea heptametilvinilciclotetrasiloxanului cu un amestec de cicluri dimetilsiloxanice conținând hexametilciclotrisiloxan, octametilciclotetrasiloxan și decametilciclopentasiloxan, **caracterizat prin aceea că** se realizează copolimerizarea heptametilvinilciclotetrasiloxanului cu un amestec conținând 0,2 ... 3 % gr. hexametilciclotrisiloxan, 80 ... 97 % gr. octametilciclotetrasiloxan și 3 ... 14 % gr. decametilciclopentasiloxan în prezența a 0,01 ... 0,05 % hidroxid de benziltrimetilamoniu solid, la 80 ... 120°C, timp de 15 ... 80 min sub curent de azot uscat, după care la 140 ... 160°C are loc destrucția catalizatorului timp de 20 ... 60 min, urmată de eliminarea volatilelor, sub un vacuum de 10 ... 20 mm Hg, timp de 30 ... 50 min.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Mara Barbu**

Examinator: **ing. Pușcaș Corina**