



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1000209A6

NUMERO DE DEPOT : 8800452

Classif. Internat.: C10M

Date de délivrance : 23 Août 1988

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 20 Avril 1988 à 15h05
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : DOW CORNING LIMITED
Inveresk House 1 Aldwych, London WC2R 0HF (ROYAUME-UNI)

représenté(e)(s) par : OVERATH Philippe, CABINET BEDE, Avenue Antoine
Depage, 13 - 1050 BRUXELLES.

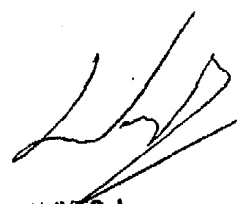
un brevet d' invention d' une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITIONS D' ORGANOPOLYSILOXANES LIQUIDES.

INVENTEUR(S) : William Gardiner, 2 Rogersmoor Close, Penarth, South Glamorgan, Wales (GB)

Priorité(s) 24.04.87 GB GBA 8709745

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 23 Août 1988
PAR DELEGATION SPECIALE :



WUYTS L.
Directeur.

DESCRIPTION

COMPOSITIONS D'ORGANOPOLYSILOXANES LIQUIDES

L'invention concerne des compositions d'organosiloxanes liquides et elle se rapporte plus particulièrement à ces compositions qui présentent une variation réduite de la viscosité en fonction du temps et de la

5 température.

L'emploi d'organosiloxanes liquides comme lubrifiants, fluides pour transfert thermique et fluides visqueux pour accouplement est bien connu. Afin d'agir de manière satisfaisante dans cette dernière application, le
10 fluide doit posséder certaines propriétés, en particulier il doit être stable vis-à-vis de l'oxydation et présenter peu ou pas de variation de viscosité dans toute la gamme des températures de fonctionnement ni durant sa durée de vie de fonctionnement prévue. Dans de telles applications,
15 on emploie le plus usuellement des polydiméthylsiloxanes liquides. Cependant, si ces polydiméthylsiloxanes sont employés seuls à des températures de fonctionnement élevées, ils peuvent présenter une augmentation de la viscosité et une gélification subséquente. Cet accroisse-
20 ment de la viscosité peut être retardé en ajoutant certains antioxydants. Par exemple, dans le brevet des E.U.A. no. 3.328.350, il est indiqué que l'addition p.ex. du produit de la réaction d'un organosiloxane et de p-anilinophénol à des polydiméthylsiloxanes fluides peut
25 améliorer leur stabilité contre une dégradation par oxydation. Le brevet des E.U.A. no. 4.537.691 décrit une

nouvelle composition de silicone fluide utilisable en tant que fluide de travail à des températures élevées, qui comprend un mélange d'un diorganopolysiloxane ayant à la fois des groupes trihydrocarbylsiloxy et des groupes

- 5 hydroxy avec des siloxanes ayant certains substituants aminoaryles, p.ex. anilinophénoxy.

La demande de brevet européen no. 191.456 décrit un autre développement en cette matière et concerne des fluides d'organopolysiloxane visqueux pour couplage

- 10 comprenant un mélange d'un fluide d'organopolysiloxane, d'un composé d'organosiloxane contenant du zirconium et d'un composé d'organosiloxane contenant du cérium.

- Bien que les fluides connus de la pratique antérieure se comportent de manière satisfaisante en tant
15 que liquides d'embrayage à palettes sous des conditions opératoires normales, le développement de moteurs automobiles à performances plus élevées requiert des liquides ayant une plus grande résistance à la dégradation par oxydation et aux variations de viscosité.

- 20 Suivant la présente invention, on fournit une composition d'organopolysiloxane comprenant (1) 100 parties en poids d'un polydiorganosiloxane liquide dans lequel au moins 70 pour cent de la totalité des substituants organiques sont des groupes méthyles, tous les
25 substituants organiques restants étant choisis parmi les groupes alkyles ayant de 2 à y compris 14 atomes de carbone et groupes phényles, (2) de 0,01 à 7,5 parties en poids d'un organosiloxane ayant au moins un groupe fixé au silicium choisi parmi les groupes anilinophénoxy et naphthyl-
30 aminophénoxy et (3) un composé de métal qui est choisi parmi (i) des composés de métal siloxy ayant dans la molécule au moins un atome de métal choisi parmi les atomes de titane, zirconium et hafnium attachés au silicium par une liaison TiOSi , ZrOSi ou HfOSi , et (ii) des sels de
35 zirconium d'acides monocarboxyliques, le composant de métal étant présent de manière suffisante pour fournir de

0,001 à 0,25 partie en poids de métal.

Les polydiorganosiloxanes (1) des compositions de la présente invention peuvent être représentés par la formule générale unitaire moyenne $R_n SiO_{\frac{4-n}{2}}$, dans laquelle

5 R représente les substituants organo fixés au silicium et n a une valeur d'environ 1,85 à environ 2,15, de préférence de 1,99 à 2,01. Les polydiorganosiloxanes sont donc de caractère à prédominance linéaire mais peuvent contenir
10 latérales ($RSiO_{3/2}$). Des unités de blocage d'extrémité $R_3SiO_{1/2}$ sont de préférence présentes mais les polydiorganosiloxanes dans lesquels ces unités sont absentes sont aussi opérationnels. Ainsi, le polydiorganosiloxane peut être terminé, par exemple, par des groupes $\equiv SiOH$ ou
15 $\equiv SiOR$.

Au moins 70 pour cent de la totalité des groupes R sont des groupes méthyles. Tout groupe R restant peut être, par exemple, éthyle, butyle, triméthylpentyle, dodécyle ou phényle. Des exemples de polydiorganosiloxanes
20 (1) sont, par conséquent, polydiméthylsiloxanes bloqués en extrémité par triméthylsilyle, polydiméthylsiloxanes bloqués en extrémité par diméthylphénylsilyle, copolymères d'unités de diméthylsiloxane et de phénylméthylsiloxane bloqués en extrémité par triméthylsilyle et polydiméthyl-
25 siloxanes à terminaison hydroxyle. Le polydiorganosiloxane (1) peut consister en un seul polymère de siloxane ou en un mélange de polymères de siloxane ayant différents substituants, structures ou viscosités. Pour
30 emploi suivant cette invention, on préfère des polydiorganosiloxanes qui consistent en un mélange d'environ 70 à 95 parties en poids d'un polydiméthylsiloxane et de 5 à 30 parties en poids d'un polyméthylphénylsiloxane ou un copolymère de diméthylsiloxane et de méthylphénylsiloxane.

35 La viscosité du polydiorganosiloxane (1) peut

varier dans des limites étendues, p.ex. de 0,0005 à 0,1 m²/s à 25°C pourvu qu'il soit liquide à 25°C. Généralement, la viscosité particulière sera choisie en fonction des exigences de l'application prévue. Quand le composé

5 est destiné à un emploi dans un accouplement visqueux, comme dans les embrayages à palettes des automobiles, une viscosité comprise dans la gamme de 0,001 à 0,05 m²/s est préférée.

Le composant (2) des compositions de cette

10 invention est un organosiloxane ayant au moins un groupe fixé au silicium choisi parmi les groupes anilinophénoxy et naphthylaminophénoxy. Les substituants restants fixés au silicium sont choisis parmi les groupes alkyles, p.ex. groupes méthyle, éthyle, isopropyle et phényle, les

15 organosiloxanes dans lesquels les substituants restants sont substantiellement tous des groupes méthyles étant particulièrement préférés. L'organosiloxane (2) est aussi de préférence un polydiorganosiloxane substantiellement linéaire.

20 Au moins un groupe C₆H₅NHC₆H₄O- et/ou C₁₀H₆NHC₆H₄O- doit être présent dans (2). Ces groupes peuvent être pendants à partir des atomes de silicium le long de la chaîne siloxane, attachés à un atome de silicium terminal ou bien se présenter selon les deux

25 manières. Les organosiloxanes (2) peuvent être des homopolymères ou des copolymères. Ils sont des substances connues et peuvent être préparés par la réaction des acyloxy siloxanes et du phénol approprié, p.ex. le p-anilinophénol, comme décrit dans le brevet des E.U.A.

30 no. 3.328.350. Un autre procédé de préparation de ces organosiloxanes comprend la réaction du phénol avec un organosiloxane ayant des atomes de chlore fixés au silicium, en présence d'un accepteur pour le HCl sous-

35 produit. La proportion de (2) employée dans les compositions de l'invention dépendra largement de l'importance de l'effet désiré et de la proportion des substituants

aminophénoxy spécifiés dans la molécule par rapport aux substituants restants. Au moins 0,01 et jusqu'à 7,5 parties pour 100 parties de (1) peuvent être utilisées, de 0,1 à 2,5 parties étant généralement préférées.

5 Le composant (3) des compositions de cette invention est (i) un composé de métal siloxy dans lequel le métal est Zr, Ti ou Hf et dans lequel l'atome de métal est joint au silicium par un atome d'oxygène, ou (ii) un sel de zirconium d'un acide monocarboxylique ou à la fois
10 (i) et (ii).

Les composés de métal siloxy (i) sont des composés d'organosilicium, p.ex. des organosilanes et des organosiloxanes, ayant au moins une liaison ZrOSi , TiOSi , HfOSi par molécule. Les valences restantes des atomes de
15 silicium peuvent être satisfaites par d'autres liaisons métal-oxygène, par des groupes d'hydrocarbures monovalents, par exemple méthyle, propyle, octyle, vinyle, phényle ou benzyle, ou par des atomes d'oxygène divalents liés à leur tour aux autres atomes de silicium pour
20 former des liaisons siloxane $-\text{SiOSi}-$. Toutes les valences des atomes Zr, Ti ou Hf qui ne sont pas satisfaites par des groupes siloxy sont satisfaites par des groupes organiques fixés à l'oxygène, par exemple des groupes alkoxy, p.ex. méthoxy, éthoxy, butoxy et décoxy, des
25 groupes aryloxy, p.ex. phénoxy, des groupes acyloxy, p.ex. acétoxy, propionoxy et octanoxo, et des groupes de chélation tels que éthylacétoacétate et acétylacétonate. Ainsi, un type de composé de métal siloxy (i) est celui qui peut être représenté par la formule générale

30
$$-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x\text{M}-$$

dans laquelle M représente Zr, Ti ou Hf, et les valences restantes de M sont satisfaites par d'autres siloxy, p.ex. des groupes $-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$, ou par des groupes organiques fixés à l'oxygène comme spécifié ci-dessus. Un autre type
35 de composé de métal siloxy peut être représenté par le composé $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{M}$.

Les composés de métal siloxy sont des substances connues et peuvent être préparées, par exemple, en chauffant un mélange de polydiméthylsiloxane et d'un composé organométallique ayant des liaisons métal-oxygène-carbone.

- 5 D'une autre manière, ils peuvent être préparés en faisant réagir l'alkoxyde de métal avec un organosiloxane à terminaison silanol ou en faisant réagir l'halogénure de métal avec un silanolate de métal alcalin.

- 10 Il est généralement préférable d'utiliser comme Composant (3) des compositions de l'invention les composés de métal siloxy (i), particulièrement des organosiloxanes dans lesquels au moins 80 pour cent de la totalité des groupes organiques fixés au silicium sont des groupes méthyles. Ces organosiloxanes sont plus solubles dans le
- 15 polydiorganosiloxane (1), et par conséquent plus aisément dispersés dans celui-ci. Cependant, les carboxylates de zirconium, par exemple acétate de zirconium, butyrate de zirconium et octoate de zirconium peuvent aussi être employés au lieu du, ou en combinaison avec le, composé
- 20 de métal siloxy.

Le Composant (3) doit être présent en une quantité suffisante pour fournir de 0,001 à 0,25 partie, de préférence de 0,005 à 0,1 partie en poids de métal pour 100 parties en poids du polydiorganosiloxane (1).

- 25 Les compositions de cette invention peuvent être préparées en mélangeant simplement les Composants (1), (2) et (3) dans n'importe quel ordre. Habituellement, cependant, le procédé le plus approprié consiste à ajouter (2) et (3) à (1).

- 30 Les compositions comprenant (1), (2) et (3) sont résistantes à la dégradation sous des conditions de cisaillement élevé aux hautes températures. Elles sont donc particulièrement utiles comme fluides pour accouplement visqueux, par exemple dans les embrayages à palettes
- 35 des automobiles, où la rétention d'une viscosité de travail stable est requise durant de longues périodes.

L'Exemple suivant, dans lequel toutes les parties sont exprimées en poids, est une illustration de l'invention.

A 89 parties de polydiméthylsiloxane bloqué en
5 extrémité par triméthylsilyl, ayant une viscosité de
 $9 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ (9.000 cS) à 25°C, on a ajouté 9,9 parties
d'un copolymère, bloqué en extrémité par triméthylsilyl,
consistant en 90 % d'unités de diméthylsiloxane et 10 %
10 $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ (100 cS) à 25°C. A ce mélange on a ensuite
ajouté, en agitant, 0,5 partie de polydiméthylsiloxane
ayant un groupe p-anilinophénoxy fixé à chacun de ses
atomes de silicium terminaux et un poids moléculaire
d'environ 2.000, puis 0,6 partie de méthylsiloxane conte-
15 nant du zirconium, contenant 3 % en poids de zirconium et
obtenu en chauffant ensemble du polydiméthylsiloxane et
de l'octoate de zirconium. L'agitation a été poursuivie
jusqu'à ce que le mélange devienne homogène.

Le mélange obtenu ci-dessus présente une stabi-
20 lité de sa viscosité au travail durant une longue période
quand il est employé comme fluide pour accouplement
visqueux dans l'embrayage à palettes d'un moteur automo-
bile à performance élevée.

Quatre mélanges d'organosiloxanes A, B, C et D,
25 contenant respectivement 0, 0,6, 1,0 et 2,0 parties de
méthylsiloxane contenant du zirconium ont été préparés
comme décrit ci-dessus. Chaque mélange a été ensuite
soumis à une analyse de thermogravimétrie en utilisant un
appareil d'analyse thermogravimétrique Perkin Elmer TCS-2
30 dont la température a été augmentée à une vitesse de 30°C
par minute. Pour l'Echantillon A, le début d'une perte
rapide du poids (indiquant une dégradation du polymère) a
commencé à 492°C, la perte totale du poids de l'échantil-
lon se produisant à environ 650°C. Dans les cas des
35 Echantillons B, C et D, le début d'une perte rapide du
poids ne s'est pas produit avant que la température

n'atteigne environ 600°C et la disparition totale des échantillons (perte de poids de 100 %) s'est produite à des températures d'environ 700 à 750°C.

REVENDEICATIONS

1. Composition d'organopolysiloxane comprenant
(1) 100 parties en poids d'un polydiorganosiloxane liquide
dans lequel au moins 70 pour cent de la totalité des
5 substituants organiques sont des groupes méthyles, tous
les substituants organiques restants étant choisis parmi
les groupes alkyles ayant de 2 à y compris 14 atomes de
carbone et les groupes phényles, (2) de 0,01 à 7,5 parties
en poids d'un organosiloxane ayant au moins un groupe fixé
10 au silicium choisi parmi les groupes anilinophénoxy et
naphthylaminophénoxy et (3) un composé de métal qui est
choisi parmi (i) des composés de métal siloxy ayant dans
la molécule au moins un atome de métal choisi parmi les atomes
de titane, de zirconium et de hafnium fixé au silicium par
15 une liaison TiOSi , ZrOSi ou HfOSi , et (ii) des sels de
zirconium d'acides monocarboxyliques, le composé de métal
étant présent de manière suffisante pour fournir de 0,001
à 0,25 partie en poids de métal.
2. Composition suivant la revendication 1, dans
20 laquelle le polydiorganosiloxane liquide (1) consiste
en 70 à 95 parties en poids d'un polydiméthylsiloxane et
en 5 à 30 parties en poids d'un polyméthylphénylsiloxane
et/ou d'un copolymère de diméthylsiloxane et de méthyl-
phénylsiloxane.
- 25 3. Composition suivant la revendication 1 ou 2,
dans laquelle le polydiorganosiloxane (1) a une viscosité
comprise dans la gamme de 0,001 à 0,05 m^2/s .
4. Composition suivant n'importe laquelle des
revendications précédentes, dans laquelle le composé de
30 métal siloxy (3) est un organosiloxane dans lequel au
moins 80 pour cent des groupes organiques fixés au sili-
cium sont des groupes méthyles.

5. Composition suivant n'importe laquelle des revendications précédentes, dans laquelle l'organosiloxane (2) est présent en une quantité de 0,1 à 2,5 parties en poids.
- 5 6. Composition d'organosiloxane qui est substantiellement comme décrite en se référant à l'Exemple.
7. Embrayage contenant comme fluide pour accouplement visqueux une composition d'organosiloxane suivant n'importe laquelle des revendications précédentes.