

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 557 579**

②1 N° d'enregistrement national :

**84 19422**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : C 08 G 77/26.

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 19 décembre 1984.

③0 Priorité : US, 4 janvier 1984, n° 568.018.

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOP « Brevets » n° 27 du 5 juillet 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *GENERAL ELECTRIC COMPANY.* — US.

⑦2 Inventeur(s) : Robert Allen Florence, John Robert  
Campbell et Robert Earl Williams.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Alain Catherine, GETSCO.

⑤4 Procédé de synthèse de polymères de siloxane amphotériques.

⑤7 Le procédé de production de polymères d' aminoalkyl-si-  
loxanes ayant une masse molaire élevée consiste à hydrolyser  
un aminoalkyl-silane difonctionnel avant son incorporation dans  
le polymère de siloxane. Les polymères de siloxane de masse  
molaire élevée obtenus peuvent être transformés en caout-  
chouc de siloxane amphotérique ayant d'excellentes propriétés  
d'ingénierie

FR 2 557 579 - A1

D

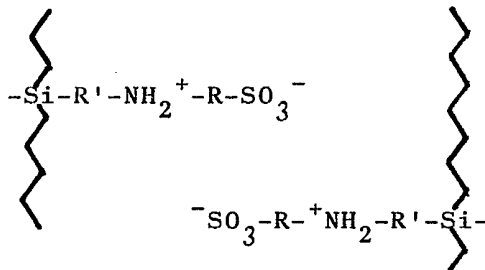
La présente invention concerne un procédé de production d'intermédiaires de synthèse pour polymères de siloxane amphotériques dont la structure est maîtrisée. Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de production de précurseurs de polymères de siloxane amphotériques utilisant des alcoxysilanes et des aryloxysilanes difonctionnels hydrolysés dans une réaction de polymérisation avec un oligomère de siloxane à groupements terminaux hydroxy.

Les ions amphotères sur les polymères de siloxane permettent une réticulation ionique entre les polymères de siloxane en raison des forces de Coulomb exercées par les ions. Un exemple de réticulation ionique qui peut exister entre deux segments polymères de siloxane est illustré par les formules suivantes :

Squelette de  
polymère de siloxane

Squelette de  
polymère de siloxane

20



25

formules dans lesquelles R' est un radical hydrocarboné divalent ayant de 1 à 20 atomes de carbone et R est un radical hydrocarboné divalent ayant de 2 à 20 atomes de carbone.

30

Ces réticulations réduisent la mobilité des segments polymères et augmentent leur rigidité. Par exemple, les polydiméthylsiloxanes (DP = 500) sont habituellement liquides à la température ambiante, tandis que les polysiloxanes amphotériques correspondants sont des caoutchoucs solides à

35

cette température. L'introduction d'une quantité d'ions amphotères aussi faible que 1 % par rapport aux atomes de silicium dans un fluide de siloxane débouche sur l'obtention d'un matériau élastomère solide.

5 Ce matériau élastomère offre une bonne adhérence au verre et à d'autres substrats, tels que par exemple le bois, le métal, les polycarbonates, le polystyrène, les poly(oxyde de phénylène), et leurs mélanges, etc. Les propriétés élastomères et les propriétés adhésives des siloxanes  
10 amphotériques les rendent utiles comme adhésifs, adhésifs élastomères, produits d'étanchéité, revêtements, caoutchoucs et matières plastiques moulables par injection et par compression et comme caoutchoucs à base de silicone.

La synthèse des polymères de siloxane amphotériques a  
15 été décrite par Graiver et al. dans J. Polymer Sci., Vol. 17, page 3559 (1979). Graiver et al. utilisent des aminoalkyl-diméthoxysilanes avec des oligomères de polydiméthylsiloxane de faible masse molaire (degré de polymérisation, DP, approximativement 30). Graiver et al. indiquent  
20 que l'on réussit à effectuer une copolymérisation à partir de ces composants lorsque l'on produit des copolymères de faible masse molaire (DP approximativement 500). Ces copolymères de faible masse molaire ont une viscosité inférieure à ce que l'on souhaiterait et ils donnent des  
25 caoutchoucs de siloxane amphotériques médiocres lorsqu'on les fait réagir avec de la  $\gamma$ -propane sultone (voir exemple III).

Il est difficile d'obtenir, de manière reproductible, des polymères d' aminoalkyl-siloxane de masse molaire élevée  
30 par copolymérisation d' aminoalkyl-diméthoxysilane et d' oligomère de polydiméthylsiloxane à groupements terminaux hydroxy par le procédé décrit par Graiver et al. Il est difficile d'obtenir des polymères d' aminoalkyl-siloxane de masse molaire élevée lorsque l' aminoalkyl-silane difonctionnel présente des groupes fonctionnels alcoxy ou aryloxy.  
35

On a découvert que la pré-hydrolyse de ces groupes fonctionnels sur un aminoalkyl-silane aboutit à une incorporation améliorée dudit silane dans les polymères de siloxane. Les polymères d' aminoalkyl-siloxane ayant une  
 5 masse molaire élevée peuvent être facilement obtenus par copolymérisation d'oligomères de polydiméthylsiloxane à groupements terminaux hydroxy et d' aminoalkyl-diméthoxysilane hydrolysés. En outre, on a découvert que l'utilisation de polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux hydroxy  
 10 ayant une longueur aléatoire donne des polymères de siloxane amphotériques offrant des propriétés supérieures.

La présente invention apporte un procédé de production de polymères d' aminoalkyl-siloxane qui consiste :

(A) à hydrolyser un aminoalkyl-silane difonctionnel de  
 15 formule :



(B) à éliminer une partie substantielle de l'alcool produit dans le mélange issu de l'hydrolyse de l'étape (A),  
 25 et

(C) à polymériser des oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy avec ce qu'il reste du mélange issu de la réaction d'hydrolyse de l'étape (B),  
 la signification des radicaux  $R^a$ ,  $R^b$  et  $R^c$  étant plus  
 30 particulièrement définie ci-dessous.

La présente invention a pour but d'apporter des polymères aminoalkyl-siloxane de masse molaire élevée ayant une forte concentration en radicaux aminoalkyle.

Un autre but de la présente invention est de maîtriser  
 35 la copolymérisation des oligomères de siloxane à groupements

terminaux hydroxy avec des aminoalkyl-silanes pour donner un copolymère reproductible.

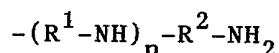
Un autre but de l'invention est de copolymériser des oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy avec des aminoalkyl-silanes sans inhibition des groupes alcoxy ou aryloxy en bout de chaîne.

La présente invention se propose encore de copolymériser des oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy ayant une longueur de chaîne aléatoire avec des aminoalkyl-silanes.

Ces buts de l'invention et d'autres sont atteints en hydrolysant un aminoalkyl-silane difonctionnel de formule :



dans laquelle les radicaux  $R^b$ , identiques ou différents, sont des radicaux hydrocarbonés monovalents choisis dans le groupe comprenant les radicaux alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et les radicaux aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone et  $R^a$  est un radical aminoalkyle de formule :



dans laquelle  $R^1$  et  $R^2$  sont des radicaux hydrocarbonés divalents choisis dans le groupe comprenant les radicaux alkylène ayant de 1 à 10 atomes de carbone et les radicaux aryle divalents ayant de 6 à 20 atomes de carbone et  $n$  est un nombre entier compris entre 0 et 5, bornes incluses ; et  $R^c$  est un radical monovalent choisi dans le groupe comprenant l'hydrogène, les radicaux alkyle, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les radicaux aryle ayant de 6 à 20 atomes

de carbone et les radicaux aminoalkyle compris dans la portée de  $R^a$ . Les aminoalkyl-silanes difonctionnels préférés sont ceux dans lesquels chacun des radicaux  $R^b$  est un radical méthyle. Comme exemples de tels aminoalkyl-silanes on peut citer le N-aminoéthyl- $\gamma$ -amino-propylméthyldiméthoxysilane, le N-aminoéthyl- $\gamma$ -amino-propyléthylldiméthoxysilane, le N-aminoéthyl- $\gamma$ -aminopropylpropyldiméthoxysilane, le N-aminoéthyl- $\gamma$ -aminopropylbutyldiméthoxysilane, l'aminopropylméthyldiméthoxysilane, l'aminopropyléthylldiméthoxysilane, l'aminopropylbutyldiméthoxysilane, l'aminopropylphényldiméthoxysilane, le N-aminoéthyl- $\gamma$ -aminopropylphényldiméthoxysilane, l'aminéthylméthyldiméthoxysilane, l'aminéthylpropyldiméthoxysilane, l'aminéthylbutyldiméthoxysilane, l'aminéthylphényldiméthoxysilane, etc. Les méthoxy-aminoalkyl-silanes dans lesquels  $R^b$  est un radical méthyle sont les composés que l'on préfère car ils sont plus facilement disponibles que les autres aminoalkyl-silanes difonctionnels aryloxy ou alcoxy substitués convenant à la mise en oeuvre de l'invention.

L'hydrolyse des aminoalkyl-silanes difonctionnels peut être effectuée simplement en ajoutant de l'eau et une base ou un acide auxdits aminoalkyl-silanes difonctionnels. Lorsque l'on souhaite réaliser l'hydrolyse de tous les groupes alcoxy/aryloxy fonctionnels, il est nécessaire d'utiliser deux moles d'eau par mole de silane. On préfère utiliser un excès d'eau, c'est-à-dire un rapport molaire de 10 pour 1. La réaction d'hydrolyse nécessite d'être catalysée par la présence d'un acide ou d'une base. Comme acide convenable, on peut citer le chlorure d'hydrogène, le bromure d'hydrogène, le fluorure d'hydrogène, les acides perchloriques, chloriques, chloreux, hypochloreux, bromiques, carboniques, hypophosphoreux, phosphoreux, phosphoriques, etc. et les acides carboxyliques, tels que l'acide acétique, l'acide trifluoroacétique, l'acide formique,

l'acide propanoïque, l'acide butanoïque, l'acide méthyl-2-propanoïque, l'acide pentanoïque, l'acide chloroacétique, l'acide dichloroacétique, l'acide trichloroacétique, l'acide stéarique, l'acide palmitique, l'acide benzoïque, l'acide phenylacétique, l'acide chloro-2-butanoïque, l'acide chloro-3-butanoïque, l'acide chloro-4-butanoïque, etc. Comme base utilisable, on peut citer l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'ammoniac, les amines organiques de formule  $R^4_3N$  dans laquelle  $R^4$  est un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou un radical aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone. La quantité préférée de base ou d'acide utilisée pour catalyser la réaction d'hydrolyse entre dans la gamme allant de 0,001 à 0,1 mole par mole d'aminoalkyl-silane difonctionnel. Bien que les concentrations à l'extérieur de cette gamme aboutissent également à une hydrolyse, on préfère travailler à l'intérieur de la gamme car, sinon, soit la vitesse de la réaction est trop lente, soit l'on gâche de l'acide ou de la base.

La réaction d'hydrolyse se déroule de préférence à une température voisine de la température ambiante pour réduire au minimum la polymérisation des aminoalkyl-silanes hydrolysés bien que l'on puisse également travailler à des températures supérieures. La base que l'on préfère est l'hydroxyde de potassium qui agit bien à la température ambiante.

Il peut être souhaitable de n'hydrolyser que partiellement les aminoalkyl-silanes difonctionnels lorsque l'on désire obtenir des polymères d'aminoalkyl-siloxanes de plus faible masse molaire. L'hydrolyse partielle peut être obtenue en interrompant la réaction, en utilisant de petites quantités d'eau, en utilisant de petites quantités d'acide ou de base comme catalyseur, ou en utilisant des acides ou des bases plus faibles. En hydrolysant partiellement les aminoalkyl-silanes difonctionnels, on réduit de manière

significative la capacité des silanes à s'incorporer dans un polymère de siloxane.

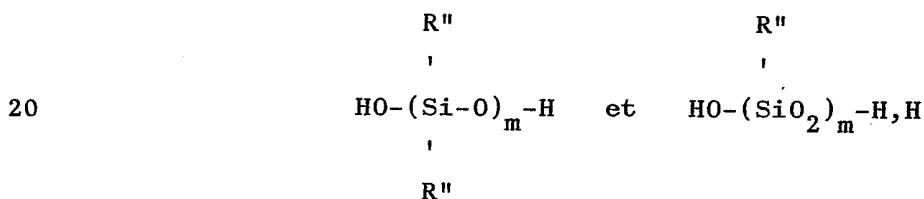
L'hydrolyse des radicaux alcoxy et aryloxy qui existent sur les aminoalkyl-silanes difonctionnels produit des alcools qui correspondent à ces radicaux alcoxy et aryloxy. Lorsque l'on utilise les aminoalkyl-silanes difonctionnels préférés, du méthanol est produit à partir des groupes méthoxy. Une fois que l'alcool est produit, il est nécessaire d'en éliminer une partie pour empêcher les groupes fonctionnels (alcoxy et aryloxy) de se reformer pendant la polymérisation. Si on laisse les groupes alcoxy ou aryloxy se reformer pendant la polymérisation, on réduit l'efficacité de l'hydrolyse des aminoalkyl-silanes difonctionnels. Lorsque l'on désire augmenter au maximum la longueur de la chaîne des polymères d'aminoalkyl-siloxanes produits, il est souhaitable d'éliminer substantiellement tout l'alcool produit par la réaction d'hydrolyse. Cependant, lorsque l'on ne souhaite pas obtenir une longueur de chaîne maximale pour lesdits polymères d'aminoalkyl-siloxanes, une partie de l'alcool produit peut être laissée dans le mélange réactionnel pour réduire l'efficacité de l'hydrolyse des aminoalkyl-silanes difonctionnels.

Pour chasser l'alcool du mélange réactionnel, il suffit d'appliquer une pression réduite lorsque l'alcool a une pression de vapeur élevée pendant la réaction de l'hydrolyse. Si tel n'est pas le cas, il est nécessaire de distiller l'alcool à partir du mélange réactionnel. On peut utiliser des équipements classiques pour appliquer une pression réduite ou pour distiller l'alcool du mélange réactionnel.

Une fois que la quantité voulue d'alcool a été éliminée du mélange réactionnel, l'aminoalkyl-silane hydrolysé est polymérisé avec un oligomère de siloxane à groupements terminaux hydroxy. Les oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy pouvant être utilisés comprennent les siloxanes de faible masse molaire ayant un degré de



polymérisation aussi faible que 3 ou 4. On préfère utiliser les oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy ayant un degré moyen de polymérisation compris entre environ 30 et 800. Le degré de polymérisation peut en fait être bien supérieur à 800 ou bien inférieur à 30. Les segments oligomères dans le produit fini peuvent avoir jusqu'à 2000 motifs monomères. Ces oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy donnent, lorsqu'ils sont polymérisés, des polymères d'ainoalkyl-siloxane fortement visqueux qui, à leur tour, donnent des caoutchoucs de silicone amphotériques solides de bonne qualité. Les oligomères de siloxane pouvant être utilisés peuvent être linéaires ou ramifiés et il peut s'agir également de copolymères avec des composés organiques tels que le polypropylène et le poly(oxyde de phénylène). Les oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy les plus courants sont ceux qui répondent aux formules :



dans lesquelles les radicaux R'', identiques ou différents, sont des radicaux monovalents choisis dans le groupe comprenant l'hydrogène, les radicaux alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, les radicaux aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone et les radicaux aminoalkyle indiqués pour R<sup>a</sup> ci-dessus ; et m est un nombre entier compris entre 1 et 800, bornes incluses. Les radicaux les plus courants qui sont fixés sur les atomes de silicium sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle et phényle. Le plus courant est le radical méthyle. Les aminoalkyl-silanes hydrolysés peuvent également être polymérisés avec des mélanges d'oligomères de siloxane ayant différents radicaux monova-

lents. Comme exemples d'oligomères de siloxane convenant, on peut citer le polydiméthyl-siloxane, le polydiphényl-siloxane, le polydiéthyl-siloxane, le polydibutyl-siloxane, le polydipropylsiloxane, le polyméthylphényl-siloxane, le polydiméthyl-co-polydiphényl-siloxane, le polyéthylphényl-siloxane, l'hexaméthylidisiloxane, l'octa-méthyltrisiloxane, etc.

Il est préférable d'utiliser des oligomères de siloxane de longueurs aléatoires. Les siloxanes amphotériques obtenus à partir de tels polymères ont leur ions amphotères distribués au hasard sur la chaîne polymère. On pense que cette distribution aléatoire donne une meilleure possibilité de réticulation avec les autres chaînes polymères. Les caoutchoucs de siloxane amphotériques obtenus à partir de ces oligomères ont une viscosité élevée et de bonnes propriétés d'ingénierie.

Le rapport molaire entre les oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy et les aminoalkyl-silanes hydrolysés peut avoir une valeur de 1000 pour 1. Les plus faibles valeurs du rapport molaire (100 et au-dessous) sont celles que l'on préfère lorsque les siloxanes à groupements terminaux hydroxy ont une masse molaire relativement élevée, c'est-à-dire un degré de polymérisation d'approximativement 400 ou plus.

Pour maîtriser la réaction de polymérisation, on utilise habituellement un stoppeur de chaîne polymère. Comme stoppeur de chaîne, on peut utiliser n'importe quel polymère de siloxane ayant des atomes de silicium trialkyl-substitués comme groupes terminaux. Comme exemples de tels stoppeurs de chaîne, on peut citer l'hexaméthylidisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane, etc. La quantité de stoppeurs de chaîne est telle que le rapport molaire entre le siloxane et le stoppeur de chaîne est d'environ 5000. Des rapports molaires convenables sont situés dans la gamme allant d'environ 100 à plus de 5000. Cependant, l'utilisation d'un stoppeur de chaîne est inutile pour produire des

polymères d'aminoalkyl-siloxane à partir de la réaction de polymérisation.

La polymérisation peut être effectuée en chauffant l'oligomère de siloxane à groupements terminaux hydroxy avec l'aminoalkyl-silane hydrolysé en présence d'eau, d'un acide ou d'une base comme catalyseur, et éventuellement d'un solvant organique. La température de réaction est de préférence maintenue dans la gamme allant de 80° à 120°C pendant une durée allant d'environ 0,25 à 1 heure. Comme solvant on peut utiliser tout solvant qui dissout les oligomères. Il peut s'agir du toluène, du benzène, du tétrahydrofurane, du chlorobenzène, du dichlorobenzène, etc. Comme catalyseur, on peut utiliser les acides et les bases utilisés comme catalyseurs d'hydrolyse, tels que l'acide acétique ou KOH.

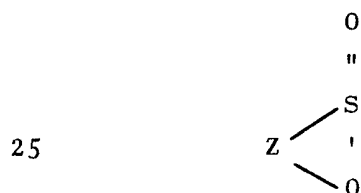
Pour polymériser les silanes hydrolysés avec les oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy de longueur aléatoire, soit on utilise un mélange d'oligomères à groupements terminaux hydroxy, soit on les produit in-situ. On préfère la production in-situ des oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy car elle débouche sur une plus grande disparité de longueur de chaîne. Pour produire ces oligomères in-situ, on ajoute un oligomère de siloxane à groupements terminaux hydroxy ou un oligomère de siloxane n'ayant pas de groupements terminaux hydroxy au milieu de polymérisation qui contient les silanes hydrolysés, l'eau et le catalyseur. Les oligomères de siloxane terminés par des groupements hydroxy et non terminés par des groupements hydroxy qui sont ajoutés au milieu de polymérisation se brisent et s'hydrolysent en la présence de l'eau et du catalyseur formé de l'acide ou de la base. On préfère ajouter une quantité supplémentaire de catalyseur et d'eau en même temps qu'un solvant organique parmi ceux décrits ci-dessus. On peut introduire tout oligomère de siloxane cyclique linéaire ou ramifié. Les siloxanes ayant un degré

de polymérisation supérieur à 5000 conviennent car tout siloxane introduit est brisé et hydrolysé. Les oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy obtenus, sont polymérisés avec les silanes par élimination de l'eau du système.

L'invention n'est pas limitée par le type de réaction de polymérisation ou par les conditions de polymérisation utilisées.

Pour préparer le polymère de siloxane amphotérique correspondant à partir du polymère aminoalkyl-siloxane, le mélange réactionnel décrit ci-dessus est séché pour chasser substantiellement toute l'eau, laissé refroidir à la température ambiante et dilué avec un solvant organique. On ajoute une organo-sultone et/ou lactone au mélange réactionnel qui est ensuite placé sous atmosphère d'azote. Les ions amphotères sont formés après environ 16 heures et le caoutchouc de siloxane amphotérique est obtenu après élimination du solvant organique du mélange réactionnel.

Comme organo-sultones, on peut utiliser celles qui répondent à la formule :



et comme lactones, on peut utiliser celles qui répondent à la formule :



formules dans lesquelles Z est un radical hydrocarboné divalent choisi dans le groupe comprenant les radicaux alkylène ayant 3 ou 4 atomes de carbone et les radicaux aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, y compris les radicaux arylalkyle. Les organo-sultones et lactones que l'on préfère sont respectivement la  $\gamma$ -propanesultone et la  $\gamma$ -propiolactone. La quantité préférée d'organo-sultone et/ou lactone utilisée est égale à environ 1 équivalent molaire du nombre de groupes amino apparaissant sur le polymère de siloxane.

#### EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la synthèse classique de polymères de siloxane amphotériques tels que décrits par Graiver et al. On équilibre un fluide de polydiméthylsilicone (produit GE n° 81979, DP 400, 250g) pour obtenir un fluide de polydiméthylsilicone (DP 30) en ajoutant de l'eau distillée (2,02g, 0,112M) et de l'hydroxyde de potassium (0,00336M) comme catalyseur. On agite le mélange à 90°C pendant une heure et observe qu'il devient notablement moins visqueux.

On ajoute du N-(amino-2 éthyl) amino-3 propylméthyl-diméthoxysilane (14,06g, 0,068 M, 2,0 mole %) au fluide de DP 30 en même temps que du décaméthyltétrasiloxane (2,14g, 0,0069M). On agite le mélange réactionnel à 90°C pendant 16 heures pour obtenir l'équilibre du polymère. Les sous-produits de la réaction sont éliminés par distillation, la température finale du mélange réactionnel étant de 180°C. On neutralise le catalyseur de réaction en ajoutant du bicarbonate de sodium (0,00336M) et en agitant pendant une heure. On laisse refroidir le mélange après quoi on y ajoute du toluène anhydre (1250ml) et on filtre pour éliminer les sels de sodium. La solution dans le toluène est ensuite lavée avec de l'eau distillée et la phase organique est recueillie et concentrée sous pression réduite. On obtient un fluide visqueux légèrement laiteux. Le fluide est analysé par RMN de silicone pour déterminer la longueur de chaîne et

on mesure la viscosité Brookfield pour corroborer les résultats de l'analyse RMN. Ces résultats sont répertoriés dans le tableau I.

#### EXEMPLE II

5 Cet exemple illustre une forme d'exécution de l'invention. On pré-hydrolyse du N(amino-2 éthyl) amino-3 propylméthyl-  
 10 thyldiméthoxysilane (14,06g, 0,068M) en ajoutant de l'hydroxyde de potassium (0,1g) dans de l'eau distillée (10,0ml) et en appliquant le vide jusqu'à ce que tout le méthanol soit  
 15 chassé. On ajoute le fluide de polydiméthylsilicone (produit GE n° 81979, DP = 400, 250g) dans un réacteur de 3 litres en même temps que du toluène anhydre (1250ml), de l'eau  
 20 distillée (10ml) et du décaméthyltétrasiloxane (2,14g, 0,0069M). Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 0,5 heure et l'eau est chassée par distillation  
 azéotropique. On obtient une solution limpide qui est concentrée par évaporation du toluène sous pression réduite et l'on récupère un fluide visqueux laiteux. Ce fluide est  
 analysé par RMN de silicone pour déterminer la longueur de la chaîne et la viscosité Brookfield est mesurée pour corroborer les résultats du spectre RMN. Ces résultats sont répertoriés dans le tableau I.

TABLEAU I

25

Longueur de chaîne du polymère d'aminoalkyl-siloxane

Exemple	Méthode de polymérisation	** DP (calculé)	DP (trouvé)	* Silanol	Viscosité Brookfield
I	Graiver et al.	500	267	41 %	446 centistokes
30 II	Pré-hydrolyse	500	603	10 %	13750 centistokes

\* Pourcentage de groupes hydroxy terminaux (données de l'analyse RMN de silicone)

\*\* DP = degré de polymérisation

35

EXEMPLE III

On a préparé un polymère de siloxane amphotérique à partir des fluides amino produits aux exemples I et II. Les fluides amino (50,0g) ont été dissous dans du toluène anhydre (350ml) sous agitation à la température ambiante. On a dissout de la propane-1,3 sultone (3,32g, 0,0272 M) dans du toluène (5,0ml) et on l'a ajouté aux solutions de fluides amino. Les mélanges réactionnels ont été agités à la température ambiante sous atmosphère d'azote pendant 3 heures. On a agité du noir de carbone actif (0,5g) au mélange réactionnel contenant le fluide amino de l'exemple 1 et on a filtré. Les deux mélanges réactionnels ont été séchés dans un four sous pression réduite à 70°C pendant 16 heures. Les produits résultants étaient des matériaux caoutchouteux légèrement jaunes. Le caoutchouc de siloxane amphotérique obtenu à partir du précurseur aminoalkyl-siloxane de l'exemple 1 a pu être facilement brisé en le pliant de moitié. Le caoutchouc de siloxane amphotérique issu du fluide d'aminoalkyl-siloxane de l'exemple II ne s'est pas brisé lorsqu'on l'a plié et on l'a aisément étiré de plusieurs fois sa longueur. Les propriétés d'ingénierie des deux caoutchoucs de siloxane amphotériques ont été déterminées et les résultats sont indiqués dans le tableau II ci-dessous.

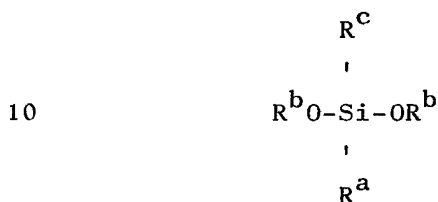
TABEAU IIPropriétés d'ingénierie du caoutchouc de silicone amphotérique

<u>Précurseur aminoalkyl-siloxane</u>	<u>Traction à la rupture (kg/cm<sup>2</sup>)</u>	<u>% d'allongement</u>
Exemple I	5,2725	43
Exemple II	30,932	529

REVENDEICATIONS

1- Procédé de production d'aminoalkyl-siloxanes, caractérisé en ce qu'il consiste :

5 (A) à hydrolyser un aminoalkyl-silane difonctionnel de formule :



(B) à éliminer une partie substantielle de l'alcool  
 15 produit dans le mélange issu de l'hydrolyse de l'étape (A),  
 et

(C) à polymériser des oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy avec ce qu'il reste du mélange issu de la réaction d'hydrolyse de l'étape (B) ; formule dans  
 20 laquelle les radicaux  $R^b$ , identiques ou différents, sont des radicaux hydrocarbonés monovalents choisis dans le groupe comprenant les radicaux alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et les radicaux aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone et  $R^a$  est un radical aminoalkyle de formule :



dans laquelle  $R^1$  et  $R^2$  sont des radicaux hydrocarbonés divalents choisis dans le groupe comprenant les radicaux  
 30 alkylène ayant de 1 à 10 atomes de carbone et les radicaux aryle divalents ayant de 6 à 20 atomes de carbone et  $n$  est un nombre entier compris entre 0 et 5, bornes incluses ; et  $R^c$  est un radical monovalent choisi dans le groupe comprenant l'hydrogène, les radicaux alkyle, ayant de 1 à 20  
 35 atomes de carbone, les radicaux aryle ayant de 6 à 20 atomes



de carbone et les radicaux aminoalkyle compris dans la portée de  $R^a$ .

2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les aminoalkyl-silanes difonctionnels sont choisis dans le groupe comprenant l'aminopropylméthyldiméthoxysilane, l'amino-propyl-éthyl diméthoxysilane et le N(amino-2 éthyl amino-3 propyl) méthyldiméthoxysilane.

3- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy répondent aux formules :



dans lesquelles les radicaux  $R''$ , identiques ou différents, sont des radicaux monovalents choisis dans le groupe comprenant les radicaux alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, les radicaux aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone et les radicaux aminoalkyle entrant dans la définition de  $R^a$  et  $m$  est un nombre entier compris entre 3 et 800.

4- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy ont une longueur de chaîne aléatoire.

5- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy sont produits in-situ pendant la polymérisation.

6- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l' aminoalkyl-silane difonctionnel est hydrolysé par addition d'eau et d'une quantité catalytique de base ou d'acide.

7- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la quantité de catalyseur est comprise dans la gamme

allant de 0,001 à 0,1 mole par mole d'aminoalkyl-silane difonctionnel.

8- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le catalyseur d'hydrolyse est choisi dans le groupe  
5 comprenant le chlorure d'hydrogène, le bromure d'hydrogène, le fluorure d'hydrogène, l'acide acétique, l'acide trifluoro-acétique, l'acide formique, l'acide trichloroacétique, l'acide butanoïque, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'ammoniac et les amines organiques de formule  $R^4$   
10  $_3N$  dans laquelle  $R^4$  est un radical monovalent choisi dans le groupe comprenant l'hydrogène, les radicaux alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone et les radicaux aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone.

9- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce  
15 que les oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy sont choisis dans le groupe comprenant le polydiméthylsiloxane, le polydiméthyl-co-diphénylsiloxane et le polyméthylphénylsiloxane.

10- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce  
20 que les oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy sont produits in-situ pendant la polymérisation par addition d'oligomères de siloxane à un mélange réactionnel de polymérisation contenant de l'eau et une quantité catalytique d'acide ou de base.

25 11- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les oligomères de siloxane sont choisis dans le groupe comprenant les oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy et dépourvus de groupements terminaux hydroxy et ayant un degré de polymérisation compris dans la  
30 gamme allant de 3 à 5000.

12- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la polymérisation des oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy et des aminoalkyl-silanes hydrolysés  
35 est effectuée par chauffage des deux réactifs en présence d'eau, d'une quantité catalytique de base et d'un solvant

organique.

- 13- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la polymérisation des oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy produits in-situ et des aminoalkyl-silanes hydrolysés est effectuée en éliminant l'eau du milieu réactionnel contenant les oligomères de siloxane à groupements terminaux hydroxy produits in-situ et les aminoalkyl-silanes hydrolysés.