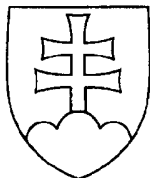


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: **90-2000**
 (22) Dátum podania prihlášky: **17. 8. 1998**
 (24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **2. 3. 2006**
 Vestník ÚPV SR č.: **3/2006**
 (31) Číslo prioritnej prihlášky: **973427**
 (32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **22. 8. 1997**
 (33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **FI**
 (40) Dátum zverejnenia prihlášky: **11. 7. 2000**
 Vestník ÚPV SR č.: **07/2000**
 (47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **24. 2. 2006**
 (62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
 (86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/FI98/00630**
 (87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO99/10412**

(11) Číslo dokumentu:

284 953(13) Druh dokumentu: **B6**(51) Int. Cl.²⁰⁰⁶:

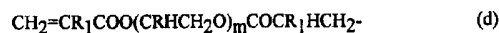
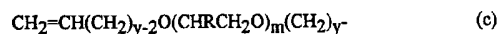
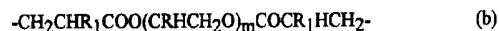
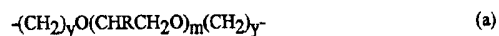
C08G 77/00
C08F 283/00

- (73) Majiteľ: **Schering Oy, Turku, FI;**
 (72) Pôvodca: **Jukarainen Harri, Turku, FI;**
Ruohonen Jarkko, Vanhalinna, FI;
Lehtinen Matti, Piispanristi, FI;
Ala-Sorvari Juha, Turku, FI;
Seppälä Jukka, Helsinki, FI;
 (74) Zástupca: **Guniš Jaroslav, Mgr., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Blokové kopolyméry a spôsob ich prípravy**

(57) Anotácia:

Opisujú sa blokové kopolyméry všeobecného vzorca (I), v ktorom $A = (\text{SiR}'\text{R}''\text{O})_n\text{SiR}'\text{R}''$, R' a R'' sú rovnaké alebo rôzne a predstavujú nižšie alkylové skupiny alebo fenylové skupiny, ktoré môžu byť substituované alebo nesubstituované, a B je polyalkylénoxid všeobecného vzorca (a) alebo (b) a T je (c) alebo (d), v ktorom R je vodík, nižší alkyl alebo fenylný, R¹ je vodík alebo nižší alkyl, y je 2 - 6, m je 3 - 30, n je 5 - 3000 a x je 0 - 100. Ďalej sa opisuje spôsob prípravy blokových kopolymérov polymerizáciou s polyalkylénoxidom v prítomnosti katalyzátora, ktorým je ušľachtilý kov, ako je komplex platiny v alkohole, xyléne, divynylsiloxáne alebo cyklickom divynylsiloxáne.



Oblasť techniky

Vynález sa týka nových blokových kopolymérov založených na polysiloxáne a ich prípravy.

Doterajší stav techniky

Silikóny alebo polyorganosiloxány predstavujú široké spektrum syntetických polymérov založených na kremíku vzorca $(R'R''SiO)_n$, kde R' a R'' predstavujú alkylové skupiny, obvykle metyl, etyl, propyl alebo fenyly skupiny. V literatúre sú známe rôzne spôsoby prípravy siloxánov, napríklad Walter Noll, *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press, Orlando, 1968, 190-245 a John C. Seam, v John M. Zeigler a F. W. Gordon Fearon, ed., *Silicon-Based Polymer Science, A Comprehensive Resource, Advances in Chemistry Series*, American Chemical Society, Washington, D. C., 1990, 71 - 90.

Polysiloxány, najmä dimetylpolysiloxány, sa samy osebe široko používajú v technických aplikáciách.

Známe sú kopolyméry polysiloxánu a poly(alkylén-oxidu). Známe kopolyméry tohto typu sú užitočné ako emulgátory a stabilizátory. Príprava takýchto kopolymérov hydrosilizáciou sa uvádzala v literatúre (Polysiloxane Copolymers/Anionic Polymerization, Springer Verlag, Berlín Heidelberg, 1988, str. 46 - 47, H. W. Haesslin, H. F. Eicke, *Macromol. Chem.* 185, 2625 - 2645 (1984). H. W. Haesslin, *Macromol. Chem.* 186, 357 - 366 (1985) a M. Galin, A. Mathis, *Macromolecules* 1981, 14, 677 - 683. Prípravu blokových kopolymérov AB, ABA a $(AB)_n$, kde A predstavuje poly(etylén-oxid) (PEO) a B je poly(dimetylsiloxán), hydrosilizáciou PEO-oligomérov končiacich mono- alebo dialyl a PDMS oligomérov končiacich skupinou Si-H- s hexachlórplatiničitou kyselinou ako katalyzátorom publikoval Haesslin. Molekulová hmotnosť PDMS oligomérov bola 1000 g/mol a molekulová hmotnosť ternárnych blokových kopolymérov (ABA) bola medzi 1550 g/mol a 1800 g/mol.

Haesslin a Eicke opisujú ternárne blokové kopolyméry PEO-PDMS-POE, kde molekulová hmotnosť PDMS je 1000 g/mol a molekulová hmotnosť PEO-bloku je medzi 100 g/mol a 750 g/mol.

Galín a Mathis opisujú prípravu ternárnych PDMS-PEO-PDMS blokových kopolymérov. Molekulová hmotnosť PDMS bola medzi 1000 g/mol a 4700 g/mol a molekulová hmotnosť PEO bola medzi 6200 g/mol a 10 700 g/mol.

Európska patentová prihláška EP 545,002 opisuje vrúbkované polysiloxány pripravené hydrosilizáciou polysiloxánov polyalkylénoxidov vzorca



V týchto polyméroch polyeténové skupiny sú spojené s alkylovými substituentmi kremíka miesto toho, aby boli spojené s hrbitou.

Podstata vynálezu

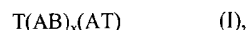
Vynález je zameraný na zabezpečenie nových blokovaných kopolymérov založených na polysiloxán-poly(alkylén-oxidoch) končiacich alkylnými s kontrolovanou polaritou na prípravu elastomérov, buď samotných, alebo ako zložky v elastomérnej štruktúre, alebo ako zložky v zmesi elastomérnej kompozície. Nové kopolyméry musia vyhovovať nasledujúcim podmienkam:

1. Pri príprave elastomérov by kopolymér mal byť schopný sieťovania, napríklad hydrosilizáciou. Teda kopolymér by mal obsahovať polyalkylén-oxidový blok končiaci na svojich obidvoch koncoch alkydom, aby sa umožnilo sieťovanie hydrosilizáciou. Kopolyméry opísané Galinom a Mathisom nevyhovujú tejto podmienke.

2. Ternárne blokové kopolyméry opísané Haesslinom a Eickom sú skôr malé. Polyméry opísané v týchto publikáciách buď nekončia polyalkylén-oxidovými blokmi končiacimi alkylnými. Okrem toho je pre vynález dôležité, že polysiloxánové a polyalkylén-oxidové bloky sú vzájomne spojené väzbami kremík-uhlík.

3. Kopolymér musí existovať v jednej fáze. Pokiaľ molekulová hmotnosť polyalkylén-oxidového bloku je príliš vysoká vo vzťahu k molekulovej hmotnosti polysiloxánovej jednotky, dôjde k oddeleniu fáz.

Vynález je teda zameraný na nové blokové kopolyméry založené na polysiloxáne všeobecného vzorca (I)



kde

$A = (SiR'R''O)_nSiR'R''$, kde R' a R'' sú rovnaké alebo rôzne a predstavujú nižšie alkylové skupiny alebo fenylové skupiny, kde tieto alkylové alebo fenylové skupiny môžu byť substituované alebo nesubstituované,

B je polyalkylén-oxid vzorca



a T je



kde

R je vodík, nižší alkyl alebo fenyly,

R_1 je vodík alebo nižší alkyl,

y je 2 - 6,

m je 3 - 30,

n je 5 - 3000 a

x je 0 - 100.

Výraz „nižší alkyl“ predstavuje alkylové skupiny C_1 - C_6 .

Substituenty R' a R'' vo vzorci (I) sú výhodne vodík, metyl alebo fenyly.

Číslo y je výhodne 2.

R je výhodne vodík, metyl alebo fenyly.

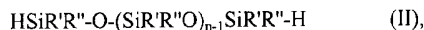
Podľa výhodného uskutočnenia je B vo všeobecnom vzorci (I)



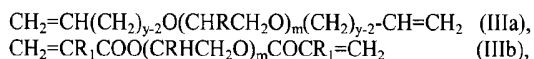
a T je



Vynález je tiež zameraný na spôsob prípravy nových zlúčenín všeobecného vzorca (I). Spôsob je charakterizovaný tým, že polysiloxán všeobecného vzorca (II)



kde R' a R'' sú rovnaké alebo rôzne nižšie alkylové skupiny alebo fenylové skupiny, kde tieto alkylové alebo fenylové skupiny môžu byť substituované alebo nesubstituované, reaguje v prítomnosti katalyzátora s polyalkylénoxidom všeobecného vzorca (IIIa) alebo (IIIb)



kde R, R₁, n a m sú rovnaké, ako je uvedené.

Výhodné zlúčeniny vzorca (IIIa) zahŕňajú polyetylén-glykol končiaci vinylom alebo alylom. Výhodná zlúčenina vzorca (IIIb) je napríklad polyetylén-glykol končiaci meta-krylom.

Výhodným katalyzátorom je ušľachtilý kov, všeobecnejšie komplex platiny v alkohole, xyléne, divinylsiloxáne alebo cyklickom divinylsiloxáne. Zvlášť výhodný katalyzátor je komplex Pt(O)divinyl tetrametylsiloxánu.

Aby sa pripravil kopolymér PEO(PDMS-PEO)_n končiaci α,ω-alkylénmi, zlúčenina všeobecného vzorca (IIIa) alebo (IIIb) sa musí použiť v prebytku vo vzťahu ku zlúčenine všeobecného vzorca (II).

Výhodne molárny pomer

Zlúčenina všeobecného vzorca (IIIa) alebo (IIIb)

zlúčenina všeobecného vzorca (II)

je medzi 1,05 a 2,0.

Vynález je podrobnejšie opísaný ďalej s odkazom na príklady.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Postup pre polymér PEO(PDMS-PEO)_n končiaci α,ω-vinylmi, kde PDMS končiaci hydridom má molekulovú hmotnosť 5000 g/mol a PEO končiaci vinylom má molekulovú hmotnosť 240 g/mol.

0,528 g bezvodého polyetylén-glykolu končiaceho vinylom (PEOVI končiaci α,ω-vinylmi) s molekulovou hmotnosťou 240 g/mol sa navážilo do vysušenej trojhrdlej banky s kapacitou 50 - 100 ml. Okrem toho sa do rovnakej banky pridalo 10 g polydimetylsiloxánu (PDMS končiaci α,ω-hydridom, molekulová hmotnosť 5000 g/mol). Obsah hydridových skupín v PDMS je 0,04 hmotnostných %, čo vedie k 4 mmol hydridových skupín na 10 g s tým, že množstvo dopredu navážených PEOVI vinylových skupín je 4,4 mmol (= 2 x 0,528/240 mol). Prebytok vinylových skupín na obidvoch koncoch konečného produktu, čo je predpoklad pre nasledujúce sieťovanie. Okrem toho sa pridá do reakcie toluén sušený destiláciou, takže jeho obsah je 30 hmotnostných % (4,5 g), aby sa uľahčilo miešanie a zabránilo sa príliš prudkému priebehu reakcie. Reakčný roztok sa mieša na magnetickej miešacej doske pri 400 otáčkach za minútu a roztokom sa prebubláva suchý kyslík (asi tri bubliny za sekundu), čo zabraňuje konverzii katalyzátora do kovového stavu. Po pridaní katalyzátora (komplex Pt(O)divinyltetrametylsiloxánu) cez membránu sa reakčný roztok zahreje na 50 °C. Množstvo katalyzátora je 50 dielov na milión (ppm), založené na celkovom množstve pridaných reaktantov zúčastňujúcich sa reakcie. Katalyzátor sa pridáva po kvapkách, čo zabraňuje tvorbe horúcich miest v reaktore. Po pridaní katalyzátora sa nechá polymerizácia uskutočňovať 2 hodiny. Ukončenie reakcie sa potom potvrdí IR

(strata Si-H piku pri 2130 cm⁻¹). Po ukončení polymerizácie sa reakčná zmes zahreje na 65 °C a toluén sa odstraňuje za vákua 535 Pa (4 mm Hg) 30 minút. Neprítomnosť toluénu sa zistí najvýhodnejšie pomocou NMR.

Príklad 2

Postup pre polymér PEO(PDMS-PEO)_n končiaci α,ω-alylmi, kde PDMS má molekulovú hmotnosť 5000 g/mol a PEO končiaci alylom má molekulovú hmotnosť 520 g/mol.

Do vysušenej trojhrdlej banky s kapacitou 50 - 100 ml sa navážil bezvodý polyetylén-glykol končiaci alylom (PEOA končiaci α,ω-alylmi) s molekulovou hmotnosťou 520 g/mol a polydimetylsiloxán končiaci hydridom (PDMS končiaci α,ω-hydridom, molekulová hmotnosť 5000 g/mol). Hmotnosť PEOA je 1,38 g (5,28 mmol allylových skupín) a hmotnosť PDMS je 12 g (4,88 mmol hydridových skupín) a teda množstvo alylových skupín prevyšuje množstvo hydridových o 10 %. To zaisťuje produkt končiaci alylmi. Okrem toho sa do reakčnej nádoby naváži toluén, takže jeho obsah je 45 hmotnostných % (7,2 g). Reakčná zmes sa mieša na magnetickej miešacej doske pri 400 otáčkach za minútu a roztokom sa prebubláva suchý kyslík (asi tri bubliny za sekundu). Reakčná zmes sa zahreje na teplotu 60 °C. Potom sa opatrne pridá do zmesi po kvapkách katalyzátor (komplex Pt(O)divinyl tetrametyl siloxánu) cez membránu. Množstvo katalyzátora je 50 dielov na milión, založené na celkovom množstve pridaných reagentov. Polymerácia sa nechá uskutočňovať 6 hodín. Ukončenie polymerizácie sa potom potvrdí IR (strata Si-H piku pri 2130 cm⁻¹). Na odstránenie toluénu sa reakčná zmes zahreje na 65 °C a toluén sa odstraňuje za vákua 535 Pa (4 mm Hg) 30 minút. Neprítomnosť toluénu sa zistí pomocou NMR.

Príklad 3

Postup pre monofázový polymér PEO(PDMS-PEO)_n končiaci α,ω-metakrylmi, kde PDMS končiaci hydridom má molekulovú hmotnosť 5000 g/mol a metakrylovaný PEO má molekulovú hmotnosť 538 g/mol.

Do vysušenej trojhrdlej banky s kapacitou 50 - 100 ml sa navážil bezvodý polyetylén-glykol končiaci metakrylom (PEOMA končiaci α,ω-metakrylom) s molekulovou hmotnosťou 538 g/mol a polydimetylsiloxán končiaci hydridom (PDMS končiaci α,ω-hydridom, molekulová hmotnosť 5000 g/mol). Hmotnosť PEOMA je 1,184 g (4,4 mmol metakrylových skupín) a hmotnosť PDMS je 10 g (4,0 mmol hydridových skupín) a teda množstvo metakrylových skupín prevyšuje množstvo hydridových o 10 %. To zaisťuje produkt končiaci metakrylmi. Okrem toho sa do reakčnej nádoby naváži toluén, takže jeho obsah je 45 hmotnostných % (9,2 g). Reakčná zmes sa mieša na magnetickej miešacej doske pri 400 otáčkach za minútu a roztokom sa prebubláva suchý kyslík (asi tri bubliny za sekundu). Reakčná zmes sa zahreje na teplotu 60 °C. Potom sa pridá do zmesi po kvapkách katalyzátor (komplex Pt(O)divinyl tetrametylsiloxánu) cez membránu. Množstvo katalyzátora je 50 dielov na milión (ppm), založené na celkovom množstve pridaných reaktantov. Polymerizácia sa nechá uskutočňovať 20 hodín. Ukončenie polymerizácie sa potom potvrdí IR (strata Si-H piku pri 2130 cm⁻¹). Na odstránenie toluénu sa reakčná zmes zahreje na 65 °C a toluén sa odstraňuje za vákua 535 Pa (4 mm Hg) 30 minút. Neprítomnosť toluénu sa zistí pomocou NMR.

Pre odborníka je jasné, že rôzne uskutočnenia vynálezu sa môžu líšiť v rozsahu nárokov uvedených neskôr.

PATENTOVÉ NÁROKY

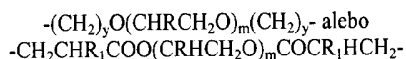
1. Blokový kopolymér založený na polysiloxáne všeobecného vzorca (I)



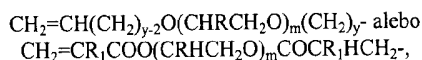
kde

A = (SiR'R''O)_nSiR'R'', kde R' a R'' sú rovnaké alebo rôzne a predstavujú nižšie alkylové skupiny alebo fenylové skupiny, kde tieto alkylové alebo fenylové skupiny môžu byť substituované alebo nesubstituované,

B je polyalkylénoxid všeobecného vzorca



a T je



kde R je vodík, nižší alkyl alebo fenylný, R₁ je vodík alebo nižší alkyl, y je 2 - 6, m je 3 - 30, n je 5 - 3000 a x je 0 - 100.

2. Blokový kopolymér podľa nároku 1, **v y z n a č u - j ú c i s a t ý m**, že R' a R'' vo všeobecnom vzorci (I) sú obidva metylové skupiny, y je 2 a R je vodík, metyl alebo fenylný.

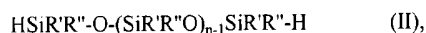
3. Blokový kopolymér podľa nároku 1 alebo 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že B je vo všeobecnom vzorci (I)



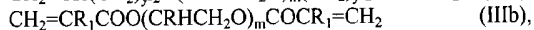
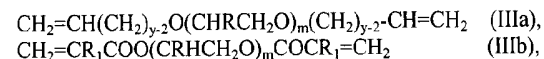
a T je



4. Spôsob prípravy blokového kopolyméru založeného na polysiloxáne všeobecného vzorca (I) podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že polysiloxán zodpovedá všeobecnému vzorcu (II)



kde R' a R'' sú rovnaké alebo rôzne nižšie alkylové skupiny alebo fenylové skupiny, kde tieto alkylové alebo fenylové skupiny môžu byť substituované alebo nesubstituované, reaguje v prítomnosti katalyzátora s polyalkylénoxidom všeobecného vzorca (IIIa) alebo (IIIb)



kde R, R₁, n a m sú rovnaké, ako boli definované v nároku 1.

5. Spôsob podľa nároku 4, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že katalyzátorom je ušľachtilý kov, ako je komplex platiny v alkohole, xyléne, divinylsiloxáne alebo cyklickom divinylsiloxáne.

6. Spôsob podľa nároku 4, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že katalyzátorom je komplex Pt(O)divinyl tetrametyl siloxánu.

Koniec dokumentu