



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 01085

(22) Data de depozit: 11/12/2017

(41) Data publicării cererii:  
28/06/2019 BOPI nr. 6/2019

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL DE CHIMIE  
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN  
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ  
NR.41 A, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:  
• RACLEȘ CARMEN, STR.MOLIDULUI  
NR.15B, SAT REDIU, COMUNA REDIU, IS,  
RO;  
• CAZACU MARIA, STR.SĂRĂRIE NR.6,  
BL.6, SC.B, ET.II, AP.6, IAȘI, IS, RO

(54) PROCEDEU DE OBTINERE A SILICONILOR COLORAȚI  
TRANSPARENȚI

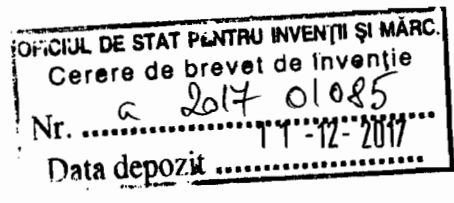
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a siliconilor colorați și transparenți. Procedeu, conform invenției, constă în transferul colorantului din soluție apoasă diluată în mediu organic în prezența unui agent de transfer de fază de tip oligomer siliconic cu grupe piridil ca soluție 0,1% în cloroform, încorporarea colorantului transferat într-un polidimetilsiloxan- $\alpha$ ,  $\omega$ -diol cu o masă moleculară medie de 30000...430000 g/mol, sub agitare mecanică, la 25°C, urmată de adăugarea unui agent de reticulare de tip tetraetoxisilan și catalizator de Sn sau

metiltriacetoxisilan, și vulcanizarea la temperatura camerei sub acțiunea umidității atmosferice timp de 24...48 h, rezultând materiale siliconice colorate, cu transparența de 65...92%, rezistente la apă și alcooli, având caracteristici mecanice adecvate pentru utilizare în chituri sanitare sau acoperiri antișoc estetice.

Revendicări: 1  
Figuri: 2





## Procedeu de obținere a siliconilor colorați transparentei

În prezenta invenție se descrie un procedeu de obținere a materialelor siliconice colorate și transparente, în două etape: transferul colorantului organic hidrosolubil din apă în cloroform în prezența unui agent de transfer de fază și respectiv amestecarea acestuia cu un polidimetilsiloxan  $\alpha,\omega$ -diol și agent de reticulare.

Pigmenții organici hidrosolubili se folosesc pe scară largă pentru vopsirea firelor naturale și artificiale, în procedee bazate pe absorbție la temperatură ridicată. Puterea lor de colorare este foarte mare, în special când este vorba de coloranți azoici, datorită coeficienților de extincție în UV-Vis foarte mari (**Transactions of the Faraday Society 61, 1965, 1787; Arabian Journal of Chemistry 10, 2017, S3284; Spectroscopy Letters 43, 2010, 16**).

Materialele siliconice, dintre care cele mai utilizate sunt pe bază de polidimetilsiloxan (PDMS) în diferite compoziții și sisteme de reticulare, sunt pronunțat hidrofobe, având afinitate pentru solvenții nepolari. De aceea, colorarea lor cu pigmenți hidrosolubili (organici) nu este posibilă prin procedeele clasice, aceasta realizându-se în general prin amestecare în masă

cu pigmenți anorganici, care de cele mai multe ori au și rol de ranforsanți (**J. Composite Mat. 43, 2009, 2045**). Cauciucurile siliconice sunt materiale reticulate, vulcanizate la temperatura camerei sau la temperatură ridicată și conținând diferite materiale de umplură, pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice și/sau reducerea prețului de cost (**Polymer 39(25), 1998, 6369; Polym. Prepr. 40(2), 1999, 740**).

Necesitatea siliconilor transparenți colorați se poate justifica în contextul diverselor aplicații, de la chituri sanitare la jucării sau acoperiri antișoc estetice. În prezent, există pe piață numeroase sortimente de siliconi colorați, dar care sunt opaci. Transparența unui material compozit este asigurată de compatibilizarea amestecului de bază și/sau de folosirea ca adaos a unor particule de dimensiuni nanometrice (**Adv. Mater 16, 1999, 1362**), având indice de refracție similar cu al matricei (**J. Dent. Res. 51, 1972, 177**), sau de aplicarea unor procedee speciale precum presarea la temperatură ridicată (**Scientific Reports 5, 2015, 16421**). Dispersarea perfectă a materialelor de umplură în matrici polimerice este foarte dificilă, uneori imposibilă, cu atât mai mult cu cât există o diferență mare de hidrofilie între matrice și particulele disperse. Încorporarea diferitelor materiale de umplură (ca de exemplu silice, diatomită, quartz, carbonat de calciu, silicat de calciu, silicat de zirconiu, dioxid de titan, oxizi de fier, alți pigmenți anorganici) (**Noll, W., Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press, New York, London, 1968, p. 395-399; Freeman, G.G., Silicones - An Introduction to their Chemistry and Applications, London, ILIFFE BOOKS LTD, pag. 79-84, 1962**) în cauciucul siliconic - care este unul dintre cele mai hidrofobe materiale - necesită manoperă și consum energetic mare pentru compatibilizare și amestecare. În plus, toate materialele rezultate (cu excepția celor cu silice

hidrofobizată) sunt opace, iar proprietățile lor mecanice sunt influențate de natura, cantitatea și dimensiunea particulelor materialului de umplură.

Problema tehnică pe care o rezolvă brevetul este colorarea siliconilor cu menținerea aspectului transparent. Procedul conform invenției reduce costurile manoperei pentru etapele de compatibilizare și amestecare, bazându-se pe transferul colorantului din apă într-un solvent organic miscibil cu PDMS (cloroform sau toluen), cu ajutorul unui agent de tranfer de fază. În acest scop, se folosește un copolimer siloxanic funcționalizat cu grupe piridil conform exemplului 1, care are și rol de agent de compatibilizare. Pentru anumiți coloranți organici, se poate folosi și un agent de transfer de faza comercial, clorura de benzildimetildodecilaioniu (BDDAC, Fluka), conform exemplului 2.

Procedul conform invenției are următoarele avantaje:

- permite obținerea de siliconi colorați transparenți, lărgind gama materialelor siliconice existente;
- folosește cantități foarte mici de pigmenți organici, aceștia fiind mult mai eficienți în colorare decât cei anorganici;
- evită lucrul cu micro/nanoparticule dăunătoare sănătății și mediului;
- necesită un consum energetic mai mic în comparație cu metodele clasice de amestecare, prin menținerea practic constantă a vâscozității amestecului;
- nu necesită procese suplimentare de compatibilizare;
- odată colorat, materialul își păstrează aspectul, iar colorantul nu mai poate fi extras în apă sau etanol;

- proprietățile optice ale siliconului sunt menținute în domeniul materialelor transparente /translucide;
- permite obținerea unei game largi de culori și nuanțe;
- nu alterează proprietățile mecanice ale siliconului de baza;
- poate fi extins pentru colorarea altor polimeri hidrofobi, inclusiv pentru ambalaje colorate transparente prin folosirea coloranților alimentari/naturali hidrosolubili;

Procedul conform invenției se referă la obținerea siliconilor colorați transparenți, caracterizat prin aceea că, se folosește o soluție în cloroform sau toluen a unui agent de transfer de fază siliconic special conceput sau comercial, pentru transferul coloranților organici hidrosolubili din apă în faza organică, urmat de încorporarea în polidimetilsiloxan  $\alpha,\omega$ -diol de masă moleculară cuprinsă între 30000 și 430000, prin agitare mecanică cu 300 rotații/min, la 25 °C timp de 10 min sau până la omogenizarea culorii, ulterior adăugându-se agentul de reticulare tetraetoxisilan (10 ml la 100 g polimer) și catalizator de Sn (0,4 g la 100 g polimer) sau metiltriacetoxisilan (7 ml la 100 g polimer), având loc vulcanizarea la temperatura camerei sub acțiunea umidității atmosferice timp de 24...48 h, obținându-se materiale siliconice cu transparența 65...92% conform Figurii 1, colorate în diferite culori și nuanțe conform Figurii 2, rezistente la apă și alcooli, cu caracteristici mecanice similare cu ale siliconului ne-colorat, utilizabile în chituri sanitare, jucării sau acoperiri antișoc estetice.

Se pot varia următorii parametri: tipul colorantului, masa moleculară a PDMS, raportul PDMS/colorant, natura agentului de transfer de fază (siloxanic sau comercial), natura și cantitatea agentului de reticulare. Colorantul transferat este stabil

(devine insolubil în apă), atât ca atare cât și în silicon, neputând fi extras cu apă sau etanol, limitându-se astfel efectele nocive sau murdărirea. Datorită lipsei pigmentilor anorganici insolubili (care sunt materiale de umplură întăritoare), proprietățile mecanice și optice ale siliconului nu sunt modificate semnificativ.

În continuare, se dau trei exemple de realizare practică a invenției.

#### Exemplul 1

Sinteza agentului de transfer siliconic se realizează în 3 etape, conform schemei 1: în primul pas se obține un oligomer siloxanic cu capete Si-H și 10 unități  $(\text{CH}_3)_2\text{Si-O}$  (masa moleculară medie numerică 800, conform H RMN) prin polimerizarea cationică în masă a octametilciclotetrasiloxanului în prezența de tetrametildisiloxan, conform procedurii descris în **Macromol. Chem. Phys.** **206**, **2005**, **1757**. În a doua etapă are loc adiția prin hidrosililare a alil-glicidil eterului, obținându-se precursorul cu capete epoxidice, după metoda descrisă în **Soft Materials** **8(3)**, **2010**, **1**. Acesta se reacționează cu 4-aminopiridină, în metanol-alcool isopropilic 2/1 volume, și anume: 1 gram oligomer siloxanic (1.25 mmol) și 0.235 grame (2.5 mmoli) de 4-aminopiridină se combină în amestecul de solvenți și se agită la 70 °C timp de 7 ore. Solvenții se evaporă la presiune scăzută. Oligomerul rezultat este solubil în cloroform, toluen, greu solubil în DMSO și parțial în apă, datorită caracterului amfifil.

Pentru obținerea siliconului galben, 20 mg de colorant Alizarin Yellow se dizolvă în 20 ml apă distilată. Agentul de transfer de fază siliconic (20 mg) se dizolvă în 20 ml cloroform. Cele două

soluții se combină într-o pâlnie de separare, se agită energetic, apoi se lasă în repaus până la separarea completă a soluțiilor clare. După cca. 1h, faza organică se recuperează, solventul se îndepărtează parțial la vid, iar colorantul transferat se păstrează în recipient închis. Se cântăresc 50 g de PDMS  $\alpha,\omega$ -diol cu masă medie numerică 53000 g/mol, peste care se adaugă soluția concentrată de colorant și se amestecă mecanic cu 300 rotații/min, la 25 °C timp de 10 min sau până la omogenizarea perfectă a culorii. Amestecul este introdus într-un exicator de vid pentru îndepărtarea urmelor de solvent și dezaerare, apoi se poate păstra în recipient închis timp îndelungat. Pentru reticulare, se amestecă cu 5 ml tetraetilortosilicat (TEOS) și 0.2 g dibutil-Sn-dilaurat (DBTDL) și cu 5 ml de cloroform, pentru a obține un amestec fluid. Acesta se toarnă în forme și se lasă la temperatura ambiantă, în nișă ventilată. Reticularea are loc sub acțiunea umidității ambiante, concomitent cu evaporarea solventului și a produsului secundar al reacției, etanolul. Filmul sau reperul obținut se lasă în repaus 24...48h (în funcție de grosime), după care se desprinde de pe suport și se menține în condiții normale încă 48h, înainte de utilizare sau testare. Transparența măsurată pentru un film cu grosimea de 310 micrometri este de 80 % raportat la siliconul martor ne-colorat cu aceeași grosime, iar duritatea filmului colorat este de 15 °ShA, față de 14 °ShA pentru siliconul martor.

#### Exemplul 2

Pentru obținerea siliconului albastru, 3 ml soluție de colorant alimentar (marca Daily) conținând Brilliant Blue, diluată cu apă distilată până la 10 ml, se amestecă cu 10 ml de soluție de benzildimetildodecilamoniu (BDDAC) 1 % în cloroform. Amestecul se agită energetic, apoi se lasă în repaus într-o pâlnie de separare.

Faza organică se separă și se păstrează în recipient închis. În continuare, 70 g PDMS de masă moleculară medie numerică 53000 se amestecă mecanic cu soluția de colorant în cloroform până la omogenizarea perfectă. Amestecul se introduce într-un exicator de vid pentru îndepărtarea urmelor de solvent și dezaerare. Într-o incintă uscată, la siliconul colorat se adaugă 5 ml metiltriacetoxisilan (MTS) ca agent de reticulare, și se încorporează prin amestecare atentă. Amestecul rezultat se introduce într-un tub de aluminiu bine închis pentru a fi protejat de umiditatea din aer până în momentul utilizării, similar cu procedeul descris în RO 00126477/2013. Ca urmare a lipsei de selectivitate a reacției de condensare din cadrul procesului de vulcanizare cu MTS, siliconul albastru descris poate adera la orice suprafață care prezintă grupe OH, cum ar fi sticla, lemnul, unele mase plastice, putând fi folosit pentru etanșarea estetică a rosturilor, obiectelor sanitare etc.

O mostră din această compoziție (0.5g) se depune pe un suport de teflon și se lasă în atmosferă timp de 24h, apoi se desprinde și se păstrează în aceleași condiții 48h pentru maturare, după care se măsoară transmitanța, rezultând o valoare de 74.5% din valoarea PDMS incolor la 1100 nm pentru o grosime a filmului de 700 microni, precum și duritatea, găsindu-se o valoare de 13°ShA.

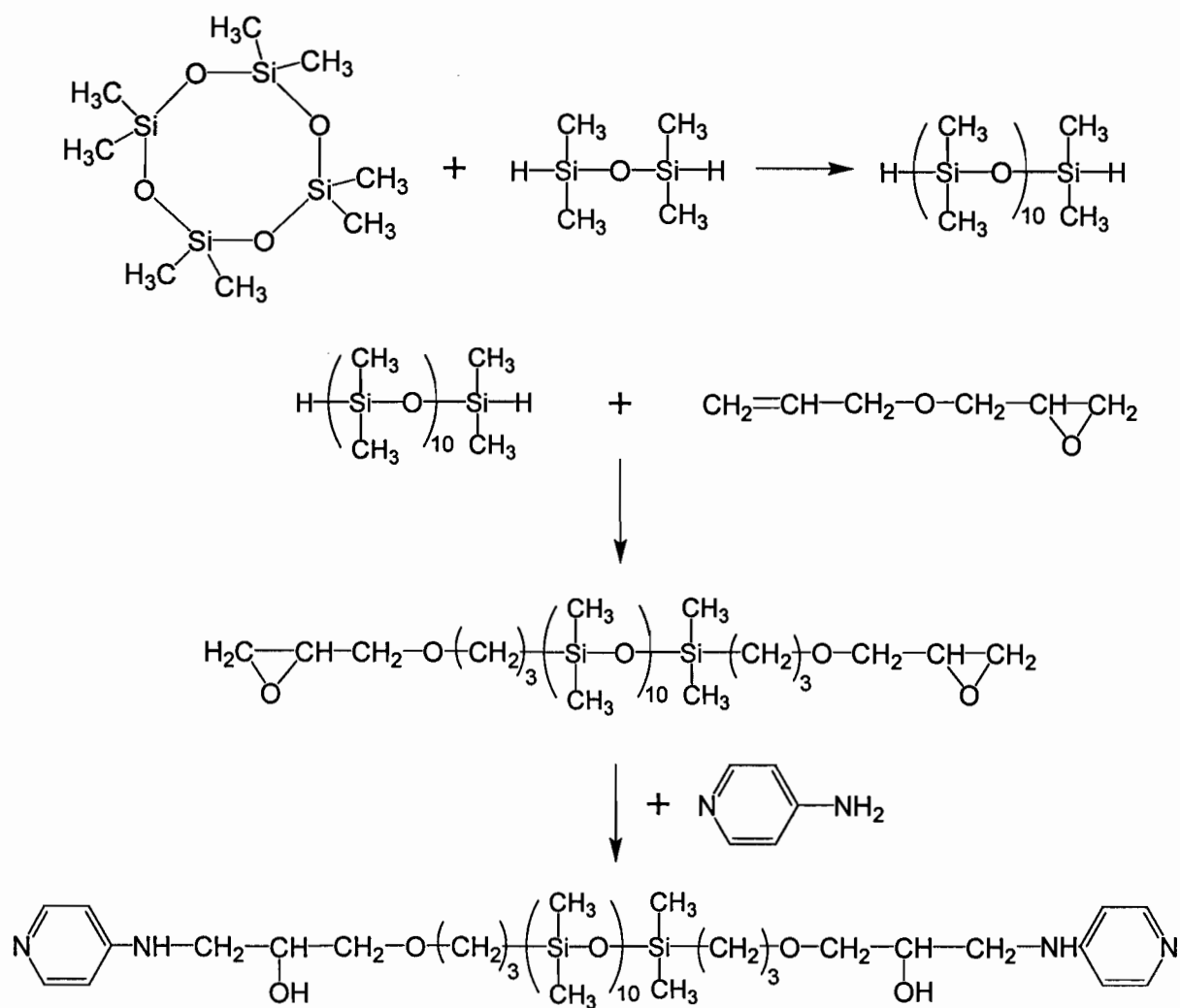
### Exemplul 3

Siliconul albastru se obține folosind 1,5 ml soluție de colorant alimentar (marca Daily) conținând Brilliant Blue, diluată cu apă distilată până la 5 ml, care se amestecă cu 5 ml de soluție 0,1 % în cloroform de agent de transfer de fază siliconic conform exemplului 1. Amestecul se agită energic, apoi se lasă în repaus într-o pâlnie de separare. Faza organică se separă, se concentrează și se păstrează în recipient închis. Soluția



concentrată de colorant în cloroform se amestecă mecanic cu 35 g PDMS de masă moleculară medie numerică 53000 g/mol până la omogenizarea perfectă. Amestecul se introduce într-un exicator de vid pentru îndepărtarea urmelor de solvent și dezaerare. Într-o incintă uscată, la siliconul colorat se adaugă 2.5 ml metiltriacetoxisilan (MTS) ca agent de reticulare, și se încorporează prin amestecare atentă. Amestecul rezultat se introduce într-un tub de aluminiu bine închis pentru a fi protejat de umiditatea din aer până în momentul utilizării.

O mostră din această compoziție (0.5 g) se diluează cu 1 ml cloroform și se depune pe un suport de teflon, lasându-se în atmosferă timp de 24h, apoi se desprinde și se păstrează în aceleași condiții 48h pentru maturare. Transmitanța filmului cu grosimea de 300 microni este de 70% din valoarea PDMS incolor la 1100 nm, iar duritatea de 13 °ShA.



Schema 1: Sinteza agentului de transfer de fază siloxanic

## Revendicare

Procedeu de obținere a siliconilor colorați transparenți, caracterizat prin aceea că, se folosește o soluție în cloroform sau toluen a unui agent de transfer de fază siliconic special conceput sau comercial, pentru transferul coloranților organici hidrosolubili din apă în faza organică, urmat de încorporarea în polidimetilsiloxan  $\alpha,\omega$ -diol de masă moleculară cuprinsă între 30000 și 430000, prin agitare mecanică cu 300 rotații/min, la 25 °C timp de 10 min sau până la omogenizarea culorii, ulterior adăugându-se agentul de reticulare tetraetoxisilan (10 ml la 100 g polimer) și catalizator de Sn (0,4 g la 100 g polimer) sau metiltriacetoxisilan (7 ml la 100 g polimer), având loc vulcanizarea la temperatura camerei sub acțiunea umidității atmosferice timp de 24...48 h, obținându-se materiale siliconice cu transparența 65...92%, colorate în diferite culori și nuanțe, rezistente la apă și alcooli, cu caracteristici mecanice similare cu ale siliconului necolorat, utilizabile în chituri sanitare, jucării sau acoperiri antișoc estetice.

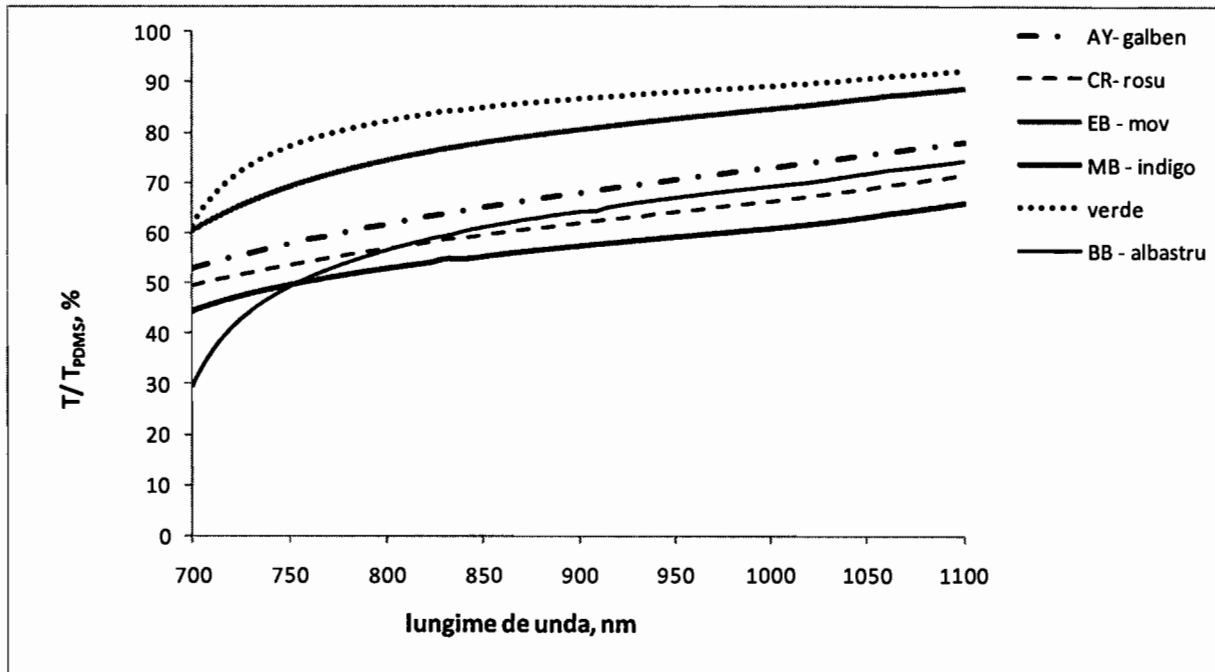


Figura 1: Transmitanța relativă a filmelor colorate, raportată la siliconul incolor (coloranți folosiți: AY- Alizarin Yellow; CR- Congo Red; EB- Eriochrome Blau; MB - Methylene Blue; BB- Brilliant Blue; verde -colorant alimentar)

rosu galben verde albastru mov

nerizarea anionică este principala  
ilor de mase moleculare mari. C  
re sunt de obicei anionii hidroxil s  
le siloxanilor ciclici cu diferite baz

Figura 2: Mostre de siliconi colorați transparenți, conform invenției