



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 01085**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2021** BOPI nr. **8/2021**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 126477 B1; RO 83044

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A SILICONILOR COLORAȚI
TRANSPARENȚI**



RO 133423 B1

1 În prezenta invenție se descrie un procedeu de obținere a materialelor siliconice
2 colorate și transparente, în trei etape: obținerea agentului de transfer, transferul colorantului
3 organic hidrosolubil din apă în cloroform în prezența agentului de transfer de fază și respectiv
4 amestecarea acestuia cu un polidimetilsiloxan α,ω -diol și agent de reticulare.

5 Pigmenții organici hidrosolubili se folosesc pe scară largă pentru vopsirea firelor
6 naturale și artificiale, în procedee bazate pe absorbție la temperatură ridicată. Puterea lor
7 de colorare este foarte mare, în special când este vorba de coloranți azoici, datorită
8 coeficienților de extincție în UV-Vis foarte mari (**Transactions of the Faraday Society 61,**
9 **1965, 1787; Arabian Journal of Chemistry 10, 2017, S3284; Spectroscopy Letters 43,**
10 **2010, 16**).

11 Materialele siliconice, dintre care cele mai utilizate sunt pe bază de polidimetilsiloxan
12 (PDMS) în diferite compoziții și sisteme de reticulare, sunt pronunțat hidrofobe, având
13 afinitate pentru solvenții nepolari. De aceea, colorarea lor cu pigmenți hidrosolubi (organici)
14 nu este posibilă prin procedeele clasice, aceasta realizându-se în general prin amestecare
15 în masă cu pigmenți anorganici, care de cele mai multe ori au și rol de ranforsanți (**J.**
16 **Composite Mat. 43, 2009, 2045**). Cauciucurile siliconice sunt materiale reticulate,
17 vulcanizate la temperatura camerei sau la temperatură ridicată și conținând diferite materiale
18 de umplutură, pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice și/sau reducerea, prețului de cost
19 (**Polymer 39(25), 1998, 6369; Polym. Prepr. 40(2), 1999, 740**).

20 Necesitatea siliconilor transparenți colorați se poate justifica în contextul diverselor
21 aplicații, de la chituri sanitare la jucării sau acoperiri antișoc estetice. În prezent, există pe
22 piață numeroase sortimente de siliconi colorați, dar care sunt opaci. Transparența unui mate-
23 rial compozit este asigurată de compatibilizarea amestecului de bază și/sau de folosirea ca
24 adaos a unor particule de dimensiuni nanometrice (**Adv. Mater 16, 1999, 1362**), având
25 indice de refracție similar cu al matricei (**J. Dent. Res. 51, 1972, 177**), sau de aplicarea unor
26 procedee speciale precum presarea la temperatură ridicată (**Scientific Reports 5, 2015,**
27 **16421**). Dispersarea perfectă a materialelor de umplutură în matrici polimerice este foarte
28 dificilă, uneori imposibilă, cu atât mai mult cu cât există o diferență mare de hidrofilie între
29 matrice și particulele disperse. Încorporarea diferitelor materiale de umplutură (ca de
30 exemplu silice, diatomită, quartz, carbonat de calciu, silicat de calciu, silicat de zirconiu,
31 dioxid de titan, oxizi de fier, alți pigmenți, anorganici) (**Noll W., Chemistry and Technology**
32 **of Silicones, Academic Press, New York, London, 1968, p. 395-399; Freeman, G.G.,**
33 **Silicones - An Introduction to their Chemistry and Applications, London, ILIFFE**
34 **BOOKS LTD, pag. 79-84, 1962**) în cauciucul siliconic - care este unul dintre cele mai
35 hidrofobe materiale - necesită manoperă și consum energetic mare pentru compatibilizare
36 și amestecare. În plus, toate materialele rezultate (cu excepția celor cu silice hidrofobizată)
37 sunt opace, iar proprietățile lor mecanice sunt influențate de natura, cantitatea și dimensi-
38 unea particulelor materialului de umplutură.

39 Problema tehnică pe care o rezolvă brevetul este colorarea siliconilor cu menținerea
40 aspectului transparent, reducând costurile manoperei pentru etapele de compatibilizare și
41 amestecare.

42 Procedeu de obținere a siliconilor colorați transparenți, cu vulcanizare la temperatura
43 camerei conform invenției, constă într-o primă etapă în care se sintetizează un agent de
44 transfer de fază siliconic prin reacția unui oligomer cu 10 unități siloxanice și capete Si-H mai
45 întâi cu alil-glicidil eter și ulterior cu 4-aminopiridină, ca o alternativă la un agent de transfer
46 de fază organic cunoscut, care se utilizează sub formă de soluție în cloroform sau toluen, cu
47 concentrația de 0,1...1% pentru transferul coloranților organici hidrosolubili din apă în faza

RO 133423 B1

organică, urmată într-o a doua etapă de încorporarea colorantului rezultat în etapa anterioară în polidimetilsiloxan α,ω -diol de masă moleculară de 30000...430000, prin agitare mecanică cu 300 rot/min, la o temperatură de 25°C timp de 10 min sau până la omogenizarea culorii, ulterior se adaugă un agent de reticulare de tip tetraetoxisilan în proporție de 10 ml la 100 g polimer și un catalizator de Sn în proporție de 0,4 g la 100 g polimer sau metiltriacetoxisilan în raport de 7 ml la 100 g polimer, vulcanizarea având loc la temperatura camerei sub acțiunea umidității atmosferice timp de 24...48 h, obținându-se materiale siliconice cu o transparență de 65...92%, colorate în diferite culori și nuanțe, rezistente la apă și alcooli, cu caracteristici mecanice similare cu ale siliconului ne-colorat, care pot fi utilizați în chituri sanitare, jucării sau acoperiri antișoc estetice.	1
Procedeul conform invenției, are următoarele avantaje:	11
- permite obținerea de siliconi colorați transparenți lărgind gama materialelor siliconice existente;	13
- folosește cantități foarte mici de pigmenți organici, aceștia fiind mult mai eficienți în colorare decât cei anorganici;	15
- evită lucrul cu micro/nanoparticule dăunătoare sănătății și mediului;	17
- necesită un consum energetic mai mic în comparație cu metodele clasice de amestecare, prin menținerea practic constantă a vâscozității amestecului;	19
- nu necesită procese suplimentare de compatibilizare;	19
- odată colorat, materialul își păstrează aspectul, iar colorantul nu mai poate fi extras în apă sau etanol;	21
- proprietățile optice ale siliconului sunt menținute în domeniul materialelor transparente/translucide;	23
- permite obținerea unei game largi de culori și nuanțe;	25
- nu alterează proprietățile mecanice ale siliconului de bază;	25
- poate fi extins pentru colorarea altor polimeri, hidrofobi, inclusiv pentru ambalaje colorate transparente prin folosirea coloranților alimentari/naturali hidrosolubili.	27
Procedeul conform invenției se bazează pe transferul colorantului din apă într-un solvent organic miscibil cu PDMS (cloroform sau toluen), cu ajutorul unui agent de transfer 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 fază comercial, clorura de benzildimetildodeciloniu (BDDAC, Fluka), conform exemplului 2.	29
Procedeul conform invenției se realizează în trei etape. Într-o primă etapă se sintetizează un agent de transfer de fază siliconic prin reacția unui oligomer cu 10 unități siloxanice și capete Si-H mai întâi cu alil-glicidil eter conform procedurii descris anterior (Soft Materials 8(3), 2010, 1) și ulterior cu 4-aminopiridină, conform exemplului 1 . Produsul obținut se utilizează ca soluție diluată în cloroform sau toluen (0,1...1%) în etapa a doua a procedurii conform invenției, pentru transferul coloranților organici hidrosolubili din apă în faza organică, ca alternativă la un agent de transfer de fază organic comercial ce poate fi utilizat conform exemplului 2. În etapa a treia are loc încorporarea colorantului transferat în faza organică în polidimetilsiloxan α,ω -diol de masă moleculară cuprinsă între 30000 și 430000, prin agitare mecanică cu 300 rot/min, la 25°C timp de 10 min sau până la omogenizarea culorii, adăugându-se agentul de reticulare tetraetoxisilan în proporție de 10 ml la 100 g polimer și catalizator de Sn în proporție de 0,4 g la 100 g polimer sau metiltriacetoxisilan în raport de 7 ml la 100 g polimer, având loc vulcanizarea la temperatura camerei sub	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45

RO 133423 B1

1 acțiunea umidității atmosferice timp de 24...48 h. Se obțin materiale siliconice cu trans-
2 parența 65...92% conform fig. 1, colorate în diferite culori și nuanțe conform fig. 2, rezistente
3 la apă și alcooli, cu caracteristici mecanice similare cu ale siliconului ne-colorat, utilizabile
în chituri sanitare, jucării sau acoperiri antișoc estetice.

5 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
7 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
9 efectele nocive sau murdărirea. Datorită lipsei pigmentilor anorganici insolubili (care sunt
materiale de umplură întăritoare), proprietățile mecanice și optice ale siliconului nu sunt
11 modificate semnificativ.

În continuare, se dau trei exemple de realizare practică a invenției, în legătură și cu
13 figurile care reprezintă:

- fig. 1, prezintă transmitanța relativă a filmelor colorate, raportată la siliconul incolor,
15 măsurată prin spectroscopie UV-Viz;

- fig. 2, prezintă exemple de filme de siliconi colorați transparenți, ce permit citirea
17 unui text aflat dedesubt.

Exemplul 1

19 Sinteza agentului de transfer de fază siloxanic se realizează în 3 etape, conform
schemei 1: în primul pas se obține un oligomer siloxanic cu capete Si-H și 10 unități $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -
21 O (masa moleculară medie numerică 800, conform H RMN) prin polimerizarea cationică în
masă a octametilciclotetrasiloxanului în prezență de tetrametildisiloxan, conform procedurii
23 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
25 descrisă în **Soft Materials** **8(3)**, **2010**, **1**. Acesta se reacționează cu 4-aminopiridină, în
metanol-alcool isopropilic 2/1 volume, și anume: 1 g oligomer siloxanic (1,25 mmol) și
27 0,235 g (2,5 mmoli) de 4-aminopiridină se combină în amestecul de solvenți și se agită la
70°C timp de 7 h. Solvenții se evaporă la presiune scăzută. Oligomerul rezultat este solubil
29 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
31 20 ml apă distilată. Agentul de transfer de fază siloxanic (20 mg) se dizolvă în 20 ml cloro-
form. Cele două soluții se combină într-o pâlnie de separare, se agită energic, apoi se lasă
33 în repaus până la separarea completă a soluțiilor clare. După circa 1 h, faza organică se
recuperează, solventul se îndepărtează parțial la vid, iar colorantul transferat se păstrează
35 în recipient închis. Se cântăresc 50 g de PDMS α,ω -diol cu masă medie numerică
53000 g/mol, peste care se adaugă soluția concentrată de colorant și se amestecă mecanic;
37 cu 300 rot/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
39 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
41 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,
43 concomitent cu evaporarea solventului și a produsului secundar al reacției, etanolul. Filmul
sau reperul obținut se lasă în repaus 24...48 h (în funcție de grosime), după care se
45 desprinde de pe suport și se mai menține în condiții normale încă 48 h, înainte de utilizare
sau testare. Transparența măsurată pentru un film cu grosimea de 310 micrometri este de 80%
47 raportat la siliconul martor necolorat cu aceeași grosime, conform fig. 1, iar duritatea filmului
colorat este de 15°ShA, față de 14°ShA pentru siliconul martor.

RO 133423 B1

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 energic, 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 (0,5 g) se depune pe un suport de teflon și se lasă în atmosferă timp de 24 h, apoi se desprinde și se păstrează în aceleași condiții 48 h 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, conform fig. 1, 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 24 h, apoi se desprinde și se păstrează în aceleași condiții 48 h pentru maturare. Transmitanța filmului cu grosimea de 300 microni este de 70% din valoarea PDMS incolor la 1100 nm, conform fig. 1, iar duritatea de 13°ShA.

RO 133423 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a siliconilor colorați transparenți, cu vulcanizare la temperatura camerei, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă etapă se sintetizează un agent de transfer de fază siliconic prin reacția unui oligomer cu 10 unități siloxanice și capete Si-H mai întâi cu alil-glicidil eter și ulterior cu 4-aminopiridină, ca o alternativă la un agent de transfer de fază organică cunoscut, care se utilizează sub formă de soluție în cloroform sau toluen, cu concentrația de 0,1...1% pentru transferul coloranților organici hidrosolubili din apă în faza organică, urmată într-o a doua etapă de încorporarea colorantului rezultat în etapa anterioară în polidimetilsiloxan α,ω -diol de masă moleculară de 30000...430000, prin agitare mecanică cu 300 rot/min, la o temperatură de 25°C timp de 10 min sau până la omogenizarea culorii, ulterior se adaugă un agent de reticulare de tip tetraetoxisilan în proporție de 10 ml la 100 g polimer și un catalizator de Sn în proporție de 0,4 g la 100 g polimer sau metiltriacetoxisilan în raport de 7 ml la 100 g polimer, vulcanizarea având loc la temperatura camerei sub acțiunea umidității atmosferice timp de 24...48 h, obținându-se materiale siliconice cu o transparență de 65...92%, colorate în diferite culori și nuanțe, rezistente la apă și alcoolii, cu caracteristici mecanice similare cu ale siliconului ne-colorat, care pot fi utilizați în chituri sanitare, jucării sau acoperiri antișoc estetice.

5

7

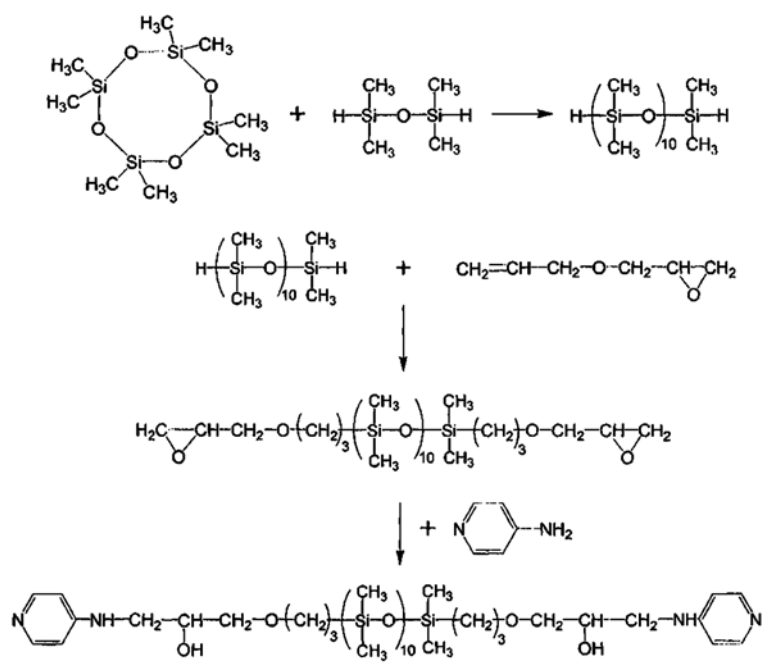
9

11

13

15

17



Schema 1

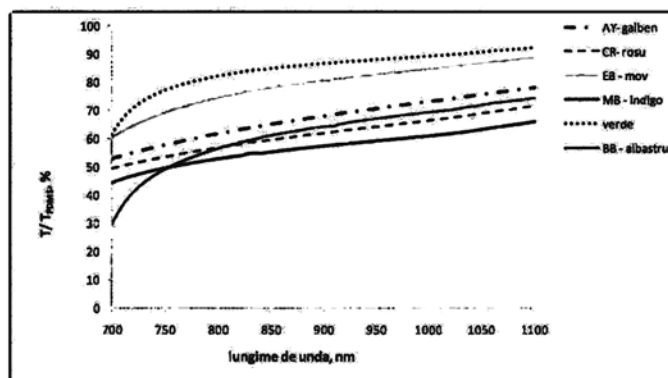


Fig. 1

rosu galben verde albastru mov

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

Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 376/2021