NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **300018** (13) B1

(51) Int Cl^6 C 08 L 83/04

Patentstyret

(21) Søknadsnr	930975	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	08.10.91, PCT/EP91/01909
(22) Inng. dag	17.03.93	(85) Videreføringsdag	17.03.93
(24) Løpedag	08.10.91	(30) Prioritet	18.10.90, DE, 4033096
(41) Alm. tilgj.	17.03.93		
(45) Meddelt	17.03.97		

(73) Patenthaver Bayer AG, D-51368 Leverkusen, DE
(72) Oppfinner Willi Meurer, Königswinter, DE
Wilhelm Weber, Leverkusen, DE
(74) Fullmektig Kari O. Hanssen, Bryns Patentkontor AS, 0106 OSLO

(54) Benevnelse **Fuktighetsherdende en-komponent silikon-system**

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag

Det er beskrevet en-komponent silikonsystemer som er vulkaniserbare under virkningen av fuktighet, basert på en blanding av (A) typiske hydroksyterminerte polydimetylsiloksaner som har en viskositet på 1 til 100 Pa.s, (B) eventuelt myknere, (C) typiske fyllstoffer, (D) en dialkyl tinn(IV)-katalysator, kjennetegnet ved et innhold - pr. 100 vektdeler (A) - av (E) 2 til 30 vektdeler av et silan som har sammensetningen $CH_3Si(OC_2H_5)X_2$ hvori X enten er $C_6H_5CON(CH_3)$- eller $\underline{CO(CH_2)_5N}$ - og

(F) 0,1 til 5 vektdeler av et aminoalkylalkoksysilan inneholdende et eller flere basiske nitrogenatomer forbundet med et silisiumatom ved minst tre karbonatomer, hvor molforholdet mellom komponentene (E) og (F) er minst 2,5.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en-komponent silikonsystemer (i det følgende betegnet som 1-C-RTV blandinger) som herder raskt under virkningen av fuktighet ved eliminering av visse karbonamider, utvikler god adhesjon til mange substrater i prosessen og gir vulkanisater som er stabile overfor ekstreme klimatiske betingelser.

Det finnes allerede tallrike publikasjoner på emnet 1-C-RTV blandinger som herder ved eliminering av karbonamider, kfr. for eksempel DE-A 1 224 039, 1 247 646, 1 258 087 og 3 114 773 og EP-A 22 976. De produktene som er krevet deri er generelt kjennetegnet ved god adhesjon til mange substrater og viser god stabilitet ved lagring i uvulkanisert tilstand. I de fleste tilfeller herder de imidlertid relativt langsomt og danner produkter av lav hardhet og er derfor bare egnede i begrenset grad for anvendelser som krever rask vulkanisering til elastomerer av høy hardhet. Forbindelsene beskrevet i DE-A 3 114 773 kommer relativt nær den ønskede oppførselsesstandarden. Imidlertid er alle utførelsesformene som der er beskrevet beheftet med den ulempen at vulkanisatene fremstilt fra dem kan endre seg under effekten av forhøyet temperatur og atmosfærisk fuktighet, slik at de bare kan benyttes i begrenset grad for anvendelser som innbefatter eksponering mot ekstreme klimatiske betingelser.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en-komponent silikonsystemer som er vulkaniserbare under virkningen av fuktighet basert på en blanding av

(A) hydroksyterminerte polydimetylsiloksaner som har en viskositet på 1 til 100 Pa.s,
(B) eventuelt myknere,
(C) fyllstoffer,
(D) en dialkyl tinn(IV)-katalysator,

kjennetegnet ved et innhold - pr. 100 vektdeler (A)- av

(E) 2 til 30 vektdeler av et silan som har sammensetningen

$$CH_3Si(OC_2H_5)X_2$$

hvori

X enten er $C_6H_5CON(CH_3)$ - eller $\underline{CO(CH_2)_5N}$ - og

(F) 0,1 til 5 vektdeler av et aminoalkylalkoksysilan inneholdende et eller flere basiske nitrogenatomer forbundet med et silisiumatom ved minst tre karbonatomer,

hvor molforholdet mellom komponenter (E) og (F) er minst 2,5.

Komponentene (E) og (F) anvendes fortrinnsvis i slike mengder at molforholdet ikke faller under 3.

Molforholdet bør fortrinnsvis ikke overskride 10 og bør, mer foretrukket, ikke overskride 6.

Det er nå overraskende funnet at raskt herdende 1-C-RTV blandinger som viser god adhesjon og utmerket stabilitet overfor ekstreme værpåvirkninger kan oppnås ved anvendelse av de ovenfor angitte utgangsmaterialene i de angitte mengdeforholdene.

En α,ω-bis-(trimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan som har en viskositet på 0,01 til 10 Pa.s anvendes fortrinnsvis som mykneren (B) i en mengde på fortrinnsvis inntil 100 vektdeler og, mer foretrukket, 30 til 100 vektdeler basert på 100 vektdeler av komponent (A).

Polysiloksanene nevnt som komponenter (A) og (B) tilsvarer de tidligere kjente og kan oppnås ved kjente fremgangsmåter. Ifølge oppfinnelsen kan de sågar erstattes av andre polymerråmaterialer svarende til tidligere kjent teknikk, for eksempel av polysiloksaner inneholdende andre substituenter i tillegg til metylrestene. Fenyl- eller vinylrester er nevnt

som eksempler på slike substituenter. Organiske polymerer, fremfor alt aromatiske eller alifatiske, hovedsakelig forgrenede hydrokarboner kan også anvendes som myknerkomponenten i stedet for polysiloksanene nevnt under (B).

Aminsilanene (E) kan oppnås fra metyletoksydiklorsilan og N-metylbenzamid eller ε-kaprolaktam i nærvær av baser ved kjente fremgangsmåter, for eksempel ved fremgangsmåten beskrevet i DE-1 1 247 646.

Egnede fyllstoffer (C) er forsterkende fyllstoffer, så som pyrogent eller utfelt silisiumdioksyd og kjønrøk, og karbonat-, silikat- eller oksydholdige mineraler med liten eller ingen forsterkende effekt. Overflatene av fyllstoffene kan være forbehandlet. Silaniserte pyrogene silisiumdioksyder og nedmalt naturlige kritt eller utfelte kritt belagt med stearinsyrer er spesielt foretrukne. Det er spesielt foretrukket å anvende 60 til 120 vektdeler kritt og 10 til 30 vektdeler pyrogen silisiumdioksyd, basert i hvert tilfelle på 100 vektdeler komponent (A).

Egnede tinnkatalysatorer (D) er dialkyltinnkarboksylater, for eksempel dibutyltinnacetat, dibutyltinndilaurat, dibutylbis-(2-etylheksanoat). Alternativt kan de tilsvarende dioktyl-derivatene anvendes. I tillegg har oppløsninger av dialkyltinnoksyder, så som dibutyltinnoksyd eller dioktyltinnoksyd, i aminoalkylalkoksysilanene (F), som beskrevet i EP-søknad 88 117 221.7 for oksim-herdende 1-C-RTV blandinger, vist seg spesielt egnede.

Egnede aminoalkylalkoksysilaner (F) er slike forbindelser som $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$, $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $H_2NCH_2CH_2CH_2SiCH_3(OC_2H_5)_2$ og $HN[CH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3]_2$. Andre forbindelser av denne typen er beskrevet som primere eller tverrbindingsmidler for silikonpastaer, kfr. for eksempel US-A 3.888.815.

På samme måte som kjente A-C-RTV blandinger kan blandingene ifølge foreliggende oppfinnelse fremstilles i planetrøreverk, "sommerfuglblandere", dissolvere, kontinuerlige blandeskruer eller andre maskiner som er egnet for fremstillingen av pastaer. Forbindelsene må beskyttes mot atmosfærisk fuktighet under fremstilling og lagring. For fremstillingen av spesielt reaktive utførelsesformer kan forbindelsene måtte blandes og pakkes i en tørr, inert gassatmosfære.

Oppfinnelsen skal illustreres ved hjelp av de følgende eksemplene.

Eksempel 1

32,75 vektdeler av et α,ω-dihydroksypolydimetylsiloksan, viskositet 80 Pas og 26,2 vektdeler av et α,ω-bis-(trimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan, viskositet 0,1 Pas, ble blandet med 0,5 vektdel $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ i et planetrøreverk. 30,0 vektdeler av et nedmalt naturlig kritt behandlet med stearinsyre og 3,0 vektdeler av en pigmentpasta inneholdende 50% TiO_2 i silikonolje ble deretter tilsatt og dispergert, etterfulgt av tilsats av 2,8 vektdeler metyl-bis-(N-metylbenzamido)-etoksysilan, 4,5 vektdeler av en pyrogen silisiumdioksyd som var gjort hydrofob og 0,25 vektdeler av en oppløsning av dibutyltinnoksyd i $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ fremstilt i fravær av fuktighet ved 100°C. Katalysatoroppløsningen hadde et tinninnhold på 205.

Glass-testprøver med sammenføyningsdimensjoner på 12 mm x 12 mm x 50 mm ble fremstilt fra pastaen i henhold til DIN 52 455 og undersøkt vedrørende strekkbelastning/forlengelsesoppførsel.

Strekkbelastning ved 100% forlengelse	0,26 MPa
Endelig strekkstyrke	0,33 MPa
Forlengelse ved brudd	200%

Etter herding i 14 dager hadde testprøvene en Shore A-hardhet (DIN 53 505) på 17. Prøvene fra hardhetstesten ble underkastet en værpåvirkningstest i 2 måneder ved 55°C/95% relativ luftfuktighet. Etter etterfølgende lagring i 1 uke i en atmosfære ved standard betingelser hadde testprøvene Shore A hardheter på 15 til 18. Det forelå ingen tegn på sprøhet som mange 1-C-RTV blandinger viser under de omtalte betingelsene.

Eksempel 2

32,1 vektdeler av et α,ω-dihydroksypolydimetylsiloksan, viskositet 80 Pas, 26,2 vektdeler av et α,ω-bis-(trimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan, viskositet 0,1 Pa.s og 0,5 vektdeler $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ ble blandet. 30,0 vektdeler av det naturlige krittet anvendt i eksempel 1 og 3,0 vektdeler av pigmentpastaen ble deretter inkorporert ved dispersjon. 3,5 vektdeler $CH_3Si[N(CH_2)_5CO]_2OC_2H_5$, 4,5

vektdeler av det pyrogene silisiumdioksydet som var gjort hydrofobt og 0,20 vektdeler av sinkkatalysatoroppløsningen anvendt i eksempel 1 ble deretter tilsatt. Undersøkelse i henhold til DIN 25 455 ga følgende resultater:

Strekkbelastning ved 100% forlengelse	0,24 MPa
Endelig strekkstyrke	0,31 MPa
Forlengelse ved brudd	240%

Etter værpåvirkningstesten beskrevet i eksempel 1, forelå det ingen tegn på noen sprøhet.

Patentkrav

En-komponent silikonsystemer som er vulkaniserbare under virkningen av fuktighet basert på en blanding av

(A) hydroksyterminerte polydimetylsiloksaner som har en viskositet på 1 til 100 Pa.s,

(B) eventuelt myknere,

(C) fyllstoffer,

(D) en dialkyl tinn(IV)-katalysator,

karakterisert ved et innhold - pr. 100 vektdeler (A) - av

(E) 2 til 30 vektdeler av et silan som har sammensetningen

$$CH_3Si(OC_2H_5)X_2$$

hvori

X enten er $C_6H_5CON(CH_3)$ - eller $\underline{CO(CH_2)_5N}$ - og

(F) 0,1 til 5 vektdeler av et aminoalkylalkoksysilan inneholdende et eller flere basiske nitrogenatomer forbundet med et silisiumatom ved minst tre karbonatomer,

hvor molforholdet mellom komponentene (E) og (F) er minst 2,5.