(19) Országkód:
HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS TALÁLMÁNYI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:
211 441 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 93 01108
(22) A bejelentés napja: 1991. 10. 08.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 40 33 096 1990. 10. 18. DE
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/EP 91/01909
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 92/07027

(51) Int. Cl.[6]
C 08 K 5/00
C 08 L 83/04

(40) A közzététel napja: 1994. 12. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 1995. 11. 28.

(72) Feltalálók:
Meurer, Willi, Königswinter (DE)
Weber, Wilhelm, Leverkusen (DE)

(73) Szabadalmas:
BAYER AG., Leverkusen (DE)

(74) Képviselő:
DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft., Budapest

(54) **Egykomponensű, nedvesség hatására térhálósodó, polisziloxánt tartalmazó keverék**

(57) KIVONAT

A találmány tárgya egykomponensű, nedvesség hatására térhálósodó, polisziloxánt tartalmazó keverék, mely tartalmaz

(A) szokásos hidroxi-végződésű poli(dimetil-szilo-xán)-t, amelynek viszkozitása 1–100 Pa.s,

(B) adott esetben lágyítót,

(C) szokásos töltőanyagot,

(D) egy di(1–6 szénatomos alkil)-ón (IV) katalizátort, azzal jellemezve, hogy tartalmaz továbbá 100 tömegrész (A) komponensre számolva:

(E) 2–30 tömegrész $CH_3Si(OC_2H_5)X_2$ képletű szilán-vegyületet, amelyben

X jelentése $C_6H_5CON(CH_3)$ vagy $CO(CH_2)_5N$ és

(F) 0,1–5 tömegrész $H-(HNCH_2CH_2)_mNHCH_2CH_2CH_2-X'$ vagy $HN[CH_2CH_2CH_2-X']_2$ általános képletű vegyületet, ahol

X' jelentése $-Si(CH_3)_n(OR)_{3-n}$, ahol

m jelentése 0 vagy 1,

n jelentése 0 vagy 1 és

R jelentése metil- vagy etilcsoport.

és az (E) és (F) komponensek mólaránya legalább 2,5.

HU 211 441 B

A találmány olyan egykomponensű nedvesség hatására térhálósodó polisziloxánt tartalmazó szilikonrendszerekre (a továbbiakban 1–C–RTV keverékek) vonatkozik, amelyek nedvesség hatására, bizonyos karbonamidok nélkül is gyorsan térhálósodnak, a folyamatban alkalmazott felületekhez jól tapadnak és a kapott vulkanizátumok extrém klimatikus körülmények között is stabilak.

Számos irodalmi hivatkozásban, például az 1 224 039, 1 247 646, 1 258 087 és 3 114 773 számú és 22 976 számú európai közrebocsátási iratokban ismertetnek olyan 1–C–RTV keverékeket, amelyek karbonamidok nélkül térhálósodnak. A leírásokban ismertetett termékek általában számos felülethez jól tapadnak és nem vulkanizált állapotban tárolás közben jó stabilitást mutatnak. Számos esetben azonban viszonylag lassan térhálósodnak, alacsony keménységű termékeket képeznek, és ezért a nagykeménységű elasztomerek gyors vulkanizálására csak korlátozott mértékben alkalmazhatók. A 3 114 773 számú német közrebocsátási iratban ismertetett keverékek majdnem rendelkeznek a kívánt tulajdonságokkal, azonban az előállított termékeknek az a hátrányuk, hogy megnövelt hőmérséklet és atmoszferikus nedvesség hatására változnak és csak korlátozott mértékben alkalmazhatók extrém klimatikus körülmények között.

A találmány tárgya olyan egykomponensű nedvesség hatására térhálósodó polisziloxánt tartalmazó keverék, mely tartalmaz

(A) szokásos hidroxi-végződésű poli(dimetil-sziloxán)-t, amelynek viszkozitása 1–100 Pa.s,

(B) adott esetben lágyítót,

(C) szokásos töltőanyagot,

(D) egy di (1–6 szénatomos alkil)–ón (IV) katalizátort, azzal jellemezve, hogy tartalmaz továbbá 100 tömegrész (A) komponensre számolva:

(E) 2–30 tömegrész $CH_3Si(OC_2H_5)X_2$ képletű szilánvegyület, amelyben

X jelentése $C_6H_5CON(CH_3)$ vagy $\overline{CO(CH_2)_5N}$ és

(F) 0,1–5 tömegrész

$H–(HNCH_2CH_2)_mNHCH_2CH_2CH_2–X$ vagy

$HN[CH_2CH_2CH_2–X']_2$ általános képletű vegyületet, ahol

X jelentése $–Si(CH_3)_n(OR)_{3-n}$, ahol m jelentése 0 vagy 1,

n jelentése 0 vagy 1 és R jelentése metil- vagy etilcsoport,

és az (E) és (F) komponensek mólaránya legalább 2,5.

Az (E) és (F) komponenseket előnyösen olyan mennyiségben alkalmazzuk, hogy mólarányuk ne essen 3 alá.

A mólarány előnyösen ne haladja meg a 10-et és még előnyösebben a 6-ot.

Munkánk során azt tapasztaltuk, hogy jó tapadású és extrém időjárási körülmények között stabil 1-C-RTV keverékeket kaphatunk, ha a fentiekben ismertetett kiindulási anyagokat az ismertetett mennyiségekben alkalmazzuk.

A fenti (B) pont szerinti lágyítószerként előnyösen egy olyan α, -bisz(trimetil-sziloxi)-polidimetil-sziloxán vegyületet alkalmazunk, amelynek viszkozitása 0,01–10 Pa.s. Ezt a vegyületet 100 tömegrész (A) komponensre számolva előnyösen 0–100 tömegrész, még előnyösebben 30–100 tömegrész mennyiségben alkalmazzuk.

Az (A) és (B) pont szerinti polisziloxánokat ismert eljárásokkal állíthatjuk elő. A találmány szerinti készítményekben ezek a vegyületek egyéb, a szakterületen szokásosan alkalmazott polimer nyersanyagokkal, pl. metilcsoportok mellett egyéb helyettesítő csoportokat tartalmazó polisziloxánokkal is helyettesíthetők. A helyettesítőcsoportok fenil- vagy vinilcsoportok is lehetnek. A fenti (B) pont szerinti polisziloxánok helyett egyéb szerves polimerek, elsősorban aromás vagy alifás, még inkább elágazó láncú szénhidrogén részeket tartalmazók is alkalmazhatók.

Az (E) pont szerinti amido-szilánok bázis jelenlétében ismert eljárásokkal, pl. az 1 247 646 számú német közrebocsátási irat szerinti eljárással állíthatók elő a következő anyagokból: metil-etoxi-diklór-szilán és N-metil-benzamid vagy ε-kaprolaktám.

Megfelelő (C) töltőanyagként alkalmazhatunk például pirogén vagy lecsapatott szilícium-oxidot és kormot, karbonát-, szilikát- vagy oxidtartalmú ásványokat, amelyek erősítő hatással csak kis mértékben vagy nem rendelkeznek. A töltőanyagok felületét előkezelésnek vethetjük alá. Különösen előnyösek a sztearinsavval bevont szilanizált pirogén szilícium-oxidok és őrölt természetes kréták vagy lecsapatott kréták. 100 tömegrész (A) komponensre számolva különösen előnyösen 60–120 tömegrész krétát és 10–30 tömegrész pirogén szilícium-oxidot alkalmazunk.

A (D) pont szerinti ónkatalizátor lehet dialkil-ón-karboxilát, például dibutil-ón-acetát, dibutil-ón-dilaurát, dibutil-ón-bisz(2-etil-hexanoát). Alkalmazhatjuk a megfelelő dioktil-származékokat is. Emellett alkalmazhatunk dialkil-ón-oxid oldatokat is, mint pl. a 88 117 221.7 számú európai bejelentésben ismertetett dibutil-ón-oxidot vagy dioktil-ón-oxidot különösen jól alkalmazhatjuk az 1-C-RTV keverékek (F) amino-alkil-alkoxi-szilán komponensének oxim térhálósítására.

A megfelelő (F) amino-alkil-alkoxi-szilánok a következő vegyületek lehetnek például:

$H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$,

$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$,

$H_2NCH_2CH_2CH_2SiCH_3(OC_2H_5)_2$ és $HN[CH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3]_2$. Ilyen vegyületeket ismertetnek még a szilikonpaszták primerjeiként vagy térhálósítószer komponenseként alkalmazható vegyületekként például a 3 888 845 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban.

Az ismert 1-C-RTV keverékekhez hasonlóan a találmány szerinti keverékek a következő berendezésekben állíthatók elő: golyós kerevőkben, pillangós keverőkben, oldó berendezésekben, folyamatos keverő csigákban vagy egyéb paszták előállítására alkalmazható berendezésekben. A keverékeket az előállítás és a tárolás alatt az atmoszferikus levegő hatásától védeni kell. Különösen reakcióképes készítmények előállítása ese-

tén a keverékek előállítása és csomagolása száraz inert gáz atmoszférában történhet.

A következő példákat a találmány szerinti részletesebb bemutatásra ismertetjük.

1. példa

Egy golyós keverőben összekeverünk 32,75 tömegrész α, ω-dihidroxi-poli(dimetil-sziloxán)-t, melynek viszkozitása 80 Pa.s és 26,2 tömegrész α, ω-bisz (trimetil-sziloxi)-poli(dimetil-sziloxán)-t, melynek viszkozitása 0,1 Pa.s és 0,5 tömegrész $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$-t. Az elegyhez ezután 30 tömegrész sztearinsavval kezelt őrölt természetes krétát és 3 tömegrész 50 tömeg% titán-oxidot szilikonolajban tartalmazó pigment pasztát adunk és az anyagot diszpergáljuk, majd hozzáadunk 2,8 tömegrész metil-bisz(N-metil-benzamido) -etoxi-szilánt, 4,5 tömegrész hidrofobizált pirogén szilícium-oxidot és 0,25 tömegrész olyan dibutil-ón-oxid-oldatot, amelyet 100 °C-on nedvesség kizárásával $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$-ban állítunk elő. A katalizátoros oldat óntartalma 20%.

A pasztából a DIN 52 455 szabvány szerinti üveg próbatesteket állítunk elő, amelyek mérete a következő: 12 mm × 12 mm × 50 mm. A próbatestek hajlítószilárdságát és nyúlási tulajdonságait mérjük. A kapott eremények a következők:

hajlítószilárdság 100%-os nyúlásig:	0,26 MPa
végső hajlítószilárdság:	0,33 MPa
nyúlás törésig:	200%.

14 napos vulkanizálás után a próbatestek Shore A keménysége (DIN 53 505): 17. A kemény próbatesteket két hónapon keresztül 55 °C-on 95% relatív levegő nedvességtartalom mellett időjárásállósági vizsgálatnak vetjük alá. Ezt követő egy hetes szabvány kondicionáló atmoszférában való tárolás után a próbatestek Shore A keménysége: 15 – 18. Nem tapasztalunk olyan törékenységet, amelyet az ilyen típusú 1-C-RTV keverékek az ilyen körülmények között végzett vizsgálat után szokásosan mutatnak.

2. példa

Összekeverjük a következő komponenseket: 32,1 tömegrész α, ω-dihidroxi-poli(dimetil-sziloxán), melynek viszkozitása 80 Pa.s, 26,2 tömegrész α, ω -bisz(trimetil-sziloxi)-poli (dimetil-sziloxán), melynek viszkozitása 0,1 Pa.s és 0,5 tömegrész $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$. Az elegyhez ezután hozzákeverünk 30 tömegrész 1. példa szerinti természetes krétát és 3 tömegrész pigmentpasztát diszpergálással, majd 3,5 tömegrész $CH_3Si[N(CH_2)_5CO]_2OC_2H_5$-t, 4,5 tömegrész hidrofobizált pirogén szilícium-oxidot és 0,20 tömegrész 1. példa szerinti ónkatalizátor-oldatot. Ezután elvégezzük a DIN 25 455 szabvány szerinti vizsgálatot és a következő eredményeket kapjuk:

hajlítószilárdság 100%-os nyúlásig:	0,24 MPa
végső hajlítószilárdság:	0,31 MPa
nyúlás törésig:	240%.

Az 1. példa szerinti időjárásállósági vizsgálat után a próbatestek nem mutatnak törést.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Egykomponensű, nedvesség hatására térhálósodó, polisziloxánt tartalmazó keverék, mely tartalmaz

(A) szokásos hidroxi-végződésű poli(dimetil-sziloxán)-t, amelynek viszkozitása 1–100 Pa.s,

(B) adott esetben lágyítót,

(C) szokásos töltőanyagot,

(D) egy di(1–6 szénatomos alkil)-ón(IV) katalizátort, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaz továbbá 100 tömegrész (A) komponensre számolva:

(E) 2–30 tömegrész $CH_3Si(OC_2H_5)X_2$ képletű szilán-vegyület, amelyben

X jelentése $C_6H_5CON(CH_3)$ vagy $CO(CH_2)_5N$ és

(F) 0,1–5 tömegrész H-$(HNCH_2CH_2)_m$-$NHCH_2CH_2CH_2$-X, vagy $HN[CH_2CH_2CH_2\text{-}X']_2$ általános képletű vegyületet, ahol

X jelentése $-Si(CH_3)_n(OR)_{3-n}$, ahol

m jelentése 0 vagy 1,

n jelentése 0 vagy 1 és

R jelentése metil- vagy etilcsoport.

és az (E) és (F) komponensek mólaránya legalább 2,5.