

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

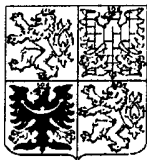
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3433-96

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24. 04. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **24.05.94**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **94/248118**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14. 05. 97**
(Věstník č. 5/97)

(86) PCT číslo: **PCT/US95/05030**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 95/32240**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁶:

C 08 K5/54

(71) Přihlašovatel:

ALLIEDSIGNAL INC., Morristown, NJ, US;

(72) Původce:

Knepper Jeffrey Alan, Branchburg, NJ, US;

Flackett Dale Russell, Somerset, NJ, US;

Asirvatham Edward Thanarai, Chatham,
NJ, US;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Břehová 1, Praha
1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**RTV silikonové kompozice využívající ke-
toximosilany substituované amino-
hydrokarbylem**

(57) Anotace:

Při normální teplotě vulkanizovatelná siliko-
nová kaučuková kompozice s odolností proti
trhání při pohybu během vulkanizace obsa-
huje silanolem zakončený diorganopolysilo-
xanový polymer; methyl tris-(methylethylke-
toximino) silanové zesíťovadlo, aminouhlovo-
díkovým zbytkem substituovaný ketoximino-
silan jako promotor adheze, ztužující nebo ne-
ztužující plnivo nebo směs plniv, a popřípadě
katalyzátor a změkčovadlo. Tyto kompozice se
vulkanizují na elastické materiály vhodné
jako těsnící materiály, adheziva, povlaky a za-
lévací materiály pro stavebnictví a jiný prů-
mysl.

CZ 3433-96 A3

ŘÍ.	ORAD	09118	09118	09118
AMTSCOVERB	AMTSCOVERB	AMTSCOVERB	AMTSCOVERB	AMTSCOVERB
ASTNICTV	ASTNICTV	ASTNICTV	ASTNICTV	ASTNICTV

3433-96

RTV silikonové kompozice využívající ketoximinosilany substituované aminohydrokarbylem

Oblast techniky:

Vynález se týká jednosložkových silikonových kompozic, které se vulkanizují při teplotě místnosti za vzniku elastomerních produktů. Výhodněji se vynález týká silikonových kaučukových kompozic, které se vulkanizují při teplotě místnosti (RTV) (vulkanizovatelné při normální teplotě - VNT), a které obsahují aminohydrokarbylovou skupinou substituované ketoximinosilany jako promotory adheze k získání zlepšené odolnosti proti vzniku trhlin v průběhu krakování, stejně jako zlepšené stability v průběhu skladovací doby.

Dosavadní stav techniky:

Patent U.S. 3 189 576 popisuje známé oximy silanů jako vhodné meziprodukty v jednosložkových nátěrových a těsnících aplikacích vulkanizovatelných při teplotě místnosti. Popsaná třída organosilikonů sestává z oximových substituentů včetně methylethylketoximu. Aminohydrokarbylem substituované ketoximinosilany však popsány nejsou.

Patent US 4 705 877 popisuje aminohydrokarbylovou skupinou substituované ketoximinosilany jako spojovače, avšak nenavrhuje se použití silikonových kaučukových kompozicí vytvrditelných při teplotě místnosti jako promotorů adheze.

Mnoho dalších dříve podaných patentů popisuje výhodnost použití oximosilanů jako zesíťovadel a způsoby slučování RTV těsnících materiálů s oximy silanů. Z dosavadního stavu techniky je také známé použití organofunkčních silanů jako promotorů adheze pro ketoximinosilany zesíťené jednosložkovými RTV.

Patent US 4 720 530 uvádí jednosložkovou silikonovou RTV, která používá ketoximinosilany jako zesítovadla a aminoalkylalkoxysilany jako promotory adheze. Ve stavu techniky však není známo použití nebo výhody aminohydrokarbylem substituovaných ketoximinosilanů jako adhezního promotoru v jednosložkových silikonových těsnivech vulkanizujících při normální teplotě.

Tímto vynálezem byla zjištěna výhodnost aminohydrokarbylem substituovaných ketoximinosilanů jako promotorů adheze v jednosložkových silikonových těsnivech, které vulkanizují při normální teplotě, a které také využívají ketoximinosilany nebo alkoxyketoximinosilany jako zesítovadla.

Podstata vynálezu:

Vynález poskytuje silikonovou kompozici stabilní při uskladnění, která se vulkanizuje na elastomer za přítomnosti vlhkosti, a která obsahuje:

- (A) nejméně jeden diorganosiloxanový polymer zakončený silanolem v množství dostatečném k vytvoření silikonové kompozice, která je vulkanizovatelná na elastomer při zesítní; a
- (B) popřípadě nejméně jedno silanové zesítovadlo v množství dostatečném pro zesítní diorganosiloxanového polymeru za přítomnosti vlhkosti;
- (C) popřípadě nejméně jedno plnivo v množství postačujícím k zahuštění silikonové kompozice; a
- (D) nejméně jeden aminohydrokarbylem substituovaný ketoximinosilanový promotor adheze v množství postačujícím ke zlepšení adheze kompozice na substrát.

Vynález také poskytuje způsob přípravy takové silikonové kompozice stabilní při uskladnění nejprve vytvořením směsi složek (A) a (D), a potom přidáním složek (B) a (C) do směsi.

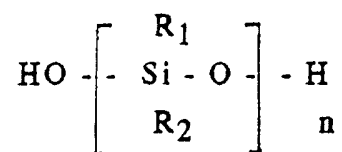
Vynález dále poskytuje způsob přípravy takové silikonové kompozice schopné uskladnění nejprve vytvořením směsi složek (A), (B) a (C) a potom přidáním složky (D) do této směsi.

Kompozice podle předloženého vynálezu jsou stabilní při normální teplotě, pokud jsou chráněny před vlhkostí, ale vulkanizují při vystavení vlhkosti.

Kompozice obsahuje nejméně čtyři složky: (A) nejméně jeden polyorganosiloxanový polymer zakončený hydroxylovým blokem, (B) tří- nebo čtyřfunkční ketoximinosilanové zesítovadlo, nebo jejich směs, (C) ztužující nebo neztužující plnivo a (D) aminohydrokarbylem substituovaný ketoximinosilanový promotor adheze. Případně obsahuje katalyzátor (E), změkčovadlo (F) a různá další aditiva (G).

Kompozice obsahuje (A) diorganosiloxanový polymer zakončený silanolem jako základní složku, který má obvykle viskozitu mezi 100 až 500 000 centipoise při 25 °C, výhodněji od 100 do 350 000 centipoise a nejvýhodněji od asi 2000 do asi 150 000.

Jeden výhodný polymer má vzorec



kde hodnoty n jsou takové, aby se viskozita polymeru měnila od 100 do 500 000 centipoise. R_1 a R_2 organoskupiny jsou nezávisle jednovazné uhlovodíkové radikály nebo jednovazné halogenované uhlíkové radikály. Výhodně jsou organickými radikály methyl, ethyl, fenyl, vinyl a 3,3,3-trifluorpropyl.

Polydiorganosiloxan může dále mít přidavně monoorganosilseskvioxanové jednotky, triorganosiloxo jednotky, a SiO_2 jednotky.

Polydiorganosiloxany, které mají obě zakončení hydroxylovým

blokem i triorganosiloxys blokem jsou známé ze stavu techniky a jsou popsány v patentu US 3 274 145, který je zde začleněn jako reference.

Polymer (A) může být směs dvou nebo více výše popsaných polyorganodisiloxanů, tak dlouhých, aby průměrná viskozita směsi ležela v rozmezí viskozit uvedeném výše.

Množství polymeru (A) použitého v tomto vynálezu leží v rozmezí od asi 15 do asi 90 % hmotn. celkové kompozice, výhodně od asi 30 do asi 70 % hmotn. celkové kompozice. Polymery vhodné podle tohoto vynálezu jsou obchodně dostupné od takových dodavatelů, jako jsou Wacker Silikones, Adrian, Michigan; Miles, Pittsburgh, Pennsylvania a PPG z Guernsey Gurnee, Illinois.

Zesítovadlo (B) má výhodně vzorec :

$R_4-nSi(OR')_p(ON=CR''R''')$ $n-p$, kde R a R' nezávisle na sobě mohou být jakýkoliv nasycený přímý řetězec nebo větvený alkylový radikál s 1 až 8 atomy uhlíku, n je 0 až 4, p je 0 až 3, přičemž součet n plus p je nejméně tři, a R'' a R''' mohou být nezávisle na sobě jakýkoliv nasycený přímý řetězec nebo větvený alkylový radikál s 1 až 8 atomy uhlíku.

Ačkoliv je obvykle upřednostňováno, aby zesítovadlo mělo tři nebo čtyři ketoximinové skupiny jako hydrolyzující radikály, tento vynález také zahrnuje alkoxyketoximinosilany. Pokud je alkoxyskupina přítomná v uvedené alkoxyketoximino - formuli, obvykle existuje jako směs. Takže, pro tetrafunkční silan může být směs tetraketoximino, triketoximino-monoalkoxy, diketoximino-dialkoxy a trialkoxy-monoketoximy silanů. Obdobně třífunkční silany mohou existovat jako směs triketoximino, diketoximino-monoalkoxy, a monoketoxim-dialkoxy silanů atd.

Způsob přípravy těchto ketoximino a alkoxyketoximinosilanů je známý ze stavu techniky z patentů US 4 380 660; 4 400 527.

Vhodnými zesítovadly jsou také silany popsané v amerických patentových přihláškách č. 974 015, podané 17. září 1992, č. 143 777, podané 1. listopadu 1993, a č. 158 660, podané 29. listopadu 1993. Tyto patenty a přihlášky jsou začleněny jako reference, stejně jako patent US 3 186 576.

Neomezujícími příklady ketoximů jsou methylethylketoxim, diethylketonoxim, acetonoxim, methylisobutylketoxim, methylamylketoxim, cyklohexanonoxim a pod.

Nejvýhodnějším oximem v tomto vynálezu je methylethyloxim. Výhodným zesítovadlem jsou methyl tris-(methylethylketoximino) silan a vinyl tris(methylethylketoximino) silan. Zesítovadla vhodná pro tento vynález jsou obchodně dostupná od Allied-Signal, Inc. z Morristownu, New Jersey.

Zesítovadlo (B) je výhodně přítomno v množství od asi 2 do asi 20 % hmotn. celkové kompozice, avšak výhodnější je od asi 3 do asi 7 % hmotn. a nejvýhodnější od asi 3 do asi 6 % hmotn.

Ačkoliv je preferováno, aby bylo zesítovadlo (B) jediným zesítovadlem použitým v tomto vynálezu, v jiném provedení vynálezu je kompozice, která zahrnuje směs zesítovacích činidel. Tato zahrnuje, ale neomezuje se na ně, methyl tris-(methylisobutylketoximino)silan, vinyl tris-(methylisobutylketoximino)silan, tetrakis-(methylethylketoximino)silan, tetrakis-(methylisobutylketoximino)silan, a tetrakis-(methylamylketoximino)silan.

Následující mohou být také použity v kompozici, jako modifikátory modulu:

dimethyl bis-(methylethylketoximino)silan,
methylvinyl bis-(methylethylketoximino)silan,
methylvinyl bis-(methylisobutylketoximino)silan, a
methylvinyl bis-(methylamylketoximino)silan.

Tetrafunkční alkoxy-ketoximinosilany popsané v patentech US 4 657 967 a 4 973 623 mohou být také použity jako zesítovadla a jsou zde začleněny jako reference.

Zesítovadlo (B) se výhodně přidává do kompozice po přidání promotoru adheze (D) , aby se dosáhlo rychlejší vulkanizace kompozice. Zesítovadlo může být také přidáno po směsi polymeru a změkčovadla, ale pokud se přidá před (D) během vulkanizace kompozice, bude výsledkem pomalá doba pryžování.

Kompozice podle předloženého vynálezu také obsahuje (C) plnivo, kterým může být ztužující plnivo ze siliky, částečně ztužující plnivo, neztužující plnivo, nebo jejich směs.

Příklady ztužujících plniv ze siliky jsou popsány v patentech US 3 837 878, 2 938 009, 3 004 859, a 3 635 743, které jsou zde začleněny jako reference. Množství ztužující odkouřené siliky se používá v rozsahu od 0 do asi 20 % hmotn. všech složek, výhodně od asi 0 do asi 14 % hmotn. a nejvýhodněji 2 až 8 % hmotn. Ztužující odkouřené siliky vnášejí do vulkanizované kompozice zvýšení pevnosti v tahu a zajišťují tixotropní charakter nevulkanizované kompozice.

Lze také použít neztužující nebo částečně ztužující plniva. Ta zahrnují mletý nebo vysrážený uhličitan vápenatý , mletý křemen, aerogel siliky, křemelinu, oxid železa, oxid titanu, oxid hlinitý, zirkoniumsilikát, kalcinovaný jíl, oxid hořečnatý, talek, wollastonit, hydratovanou aluminu a saze. Tato plniva mohou být použita v množství od 0 do asi 70 % hmotn. celkové kompozice.

Celkový obsah všech plniv v kompozici leží od nejméně 3 % hmotn. do asi 70 % , a výhodně od asi 6 % do asi 55 % hmotn. celé kompozice.

Plniva se obvykle přidávají po smísení zesítovadla a polymeru, a jsou začleněny za bezvodých podmínek. Ztužující plniva jsou obchodně dostupná od Degussa, Dublin, Ohio, a Cabot Corp., Tuscola, Illinois. Neztužující plniva jsou dostupná z Georgia Marble, Atlanta, Georgia; Pfizer, Easton, Pennsylvania a Omya, Proctor, Vermont.

Kompozice také obsahuje promotor adheze (D), kterým je aminohydrokarbylovou skupinou substituovaný ketoximinosilan, reprezentovaný vzorcem

$(R^3R^4C=NO) \times R^5(3-x)SiR^6NHR^7$, kde R^3 a R^4 jsou stejné nebo různé jednovazné přímé řetězce nebo větvené uhlovodíkové radikály, výhodně obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, výhodněji od 1 do 6 atomů uhlíku.

V jednom výhodném provedení tvoří R^3 a R^4 společně cykloalkylovou skupinu. V jiném výhodném provedení jsou R^3 resp. R^4 methyl a ethyl. R^5 je jednovazný uhlovodíkový radikál, jednovazný fluorovaný uhlovodíkový radikál, nebo alkoxy skupina obsahující od 1 do 4 atomů uhlíku, s tou podmínkou, že pokud je přítomen více než jeden substituent R^5 , jsou tyto substituenty stejné nebo různé. R^6 je dvojjazný uhlovodíkový radikál se 2 až 20 atomy uhlíku, R^7 je jednovazný uhlovodíkový radikál nebo vodík, a x je celé číslo 1, 2 nebo 3.

Promotor adheze (D) může být připraven jakýmkoliv postupy známými ze stavu techniky, jako jsou uvedeny v patentu US 4 705 877, který je zde začleněn jako reference. Obsah adhezního promotoru leží v rozmezí od asi 0,5 do asi 5 %, výhodně 0,5 až 1,5 % hmotnosti celkové kompozice.

Typicky existuje (D) jako směs aminoalkylalkoxyketoximinosilanů.

Například gama-aminopropyl diketoximino-monoalkoxysilan, gama-aminopropyl triketoximinosilan, a gama-aminopropyl dialkoxymonoketoxim silanu budou existovat společně jako směsný promotor adheze (D). V této směsi bude výhodně v nejvyšší koncentraci gama-aminopropyl diketoximinomonoalkoxysilan.

Z celkového množství promotoru adheze (D) může být část $x=1$ přítomna v množství od asi 2 do asi 45 % hmotn., výhodně od asi 3 do asi 42 % a nejvýhodněji od asi 5 do asi 20 % hmotn. Část $x=2$ může být přítomna v množství od asi 20 do asi 90 %, výhodně od asi 21 do asi 88 % hmotn. a nejvýhodněji od asi 50 do asi 70 % hmotn. Část $x=3$ může být přítomna v množství od asi 0 do asi 50 % hmotn. výhodně od asi 1 do asi 46 % hmotn. a nejvýhodněji od asi 1 do asi 10 % hmotn. Část $x=0$ může být přítomna v množství od asi 0 do asi 1 % hmotn.

Ve výhodném provedení je každý substituent na silanu, který je jiný než oxim, C1 až C4 alkoxyradikál a nejvýhodněji methoxy nebo ethoxyradikál.

Je také důležité, jak bude (D) použit a přidán do kompozice.

Pořadí mísení a hladiny přísad jsou pro výslednou vulkanizaci těsniva důležité. Pokud se přidá promotor adheze (D) do směsi polymeru a změkčovač (nebo bez změkčovač) a (D) se přidá před zesíťovadlem (B), získá se rychleji vulkanizované těsnivo. To nastane při hladinách (D) blízko nebo kolem 1 % hmotn. celkové kompozice. Méně než 1 % nemůže zabezpečit rychle vulkanizované těsnivo. Více než 1 % může zajistit dokonce rychleji vulkanizované těsnivo. Lze dosáhnout rychlejší vulkanizace, jak je definovaná vulkanizační dobou, ve srovnání s identickými kompozicemi používajícími ve stavu techniky jako promotory adheze aminalkylalkoxysilany.

Kompozice může popřípadě dále obsahovat katalyzátor (E), který urychluje reakci polymeru (A) se zesítovadlem (B).

Příklady složky (E) nevýlučně zahrnují organocínové karboxyláty jako je dibutylcín-dilaurat, dibutylcín-diacetat, dibutylcín-dioktoat, dibutylcín-maleat, dialkylcín-hexoaty, dioktylcín-dilaurat, oktanoat železa, oktanoat zinku, oktanoat olova, naftenat kobaltu atd.

Použitá množství katalyzátoru leží v rozmezí od 2 do asi 2 %, výhodně od asi 0,01 do asi 2 % a nejvýhodněji od asi 0,02 do asi 0,1 % hmotn. celkové kompozice. Katalyzátory vhodné pro tento vynález jsou běžně obchodně dostupné od Elf Atochem, Philadelphia, Pennsylvania, a Witco Chemical Company, Houston, Texas.

Kompozice může také popřípadě obsahovat změkčovadlo (F) ke zlepšení vlastností při vytlačování a k modifikaci modulu vulkanizované kompozice.

Tím může být triorganosilylovým blokem zakončený diorganopolysiloxan s viskozitou v rozmezí od 10 do 100 000 centipoise při 25 °C, kde organické skupiny jsou jednovazné uhlovodíkové radikály, výhodně alkyldradikály s 1 až 8 atomy uhlíku. Organoskupinami mohou být také jednovazné uhlovodíkové radikály včetně alkenylových radikálů, radikálů s jedním jádrem, cykloalkylové a haloalkylové radikály.

Změkčovadlo se přidává v množství v rozmezí od 0 do 40 % a výhodně od asi 10 do asi 30, vztaženo na hmotnost celé kompozice. Výhodně leží viskozita změkčovadla v rozmezí od asi 100 do asi 1000 centipoise při 25 °C. Obvykle se změkčovadlo, pokud se v kompozici použije, přidává do polymeru (A) předtím, než se přidá promotor adheze (D) a zesítovadlo (B). Může se také přidat po přidání polymeru (A) a promotoru adheze (D).

Změkčovadla vhodná pro tento vynález jsou běžně dostupná od dodavatelů, jako Wacker Silicones, Adrian, Michigan; Miles, Pittsburgh, Pennsylvania a PPG z Gurnee Illinois.

Mohou být popřípadě přidána i další aditiva (G), jako antioxidanty, tixotropní činidla, fungicidy, prostředky proti plísním, absorbenty UV záření, činidla zvyšující tepelnou odolnost, retardery hoření, tepelně a elektricky vodivá plniva, tepelné stabilizátory, barviva a pod. k vytvoření kompozice pro specificky požadovaná použití.

Obvykle se přidávají v kterémkoliv stupni mísení. Mohou být přítomny v množství ležícím v rozmezí od 0 do asi 10 % hmotn. vztaženo na celkovou kompozici.

Kompozice se vulkanizuje na silikonový elastomer vystavením atmosferické vlhkosti v době použití, kdy se balení otevře.

Kompozice poskytuje, pokud je tak formulována, jednosložkové těsnivo se zlepšenou odolností proti vzniku trhlin při pohybu během vulkanizace. Vulkanizační profil (definovaný dobou tvoření kůry, dobou nelepivosti a dobou pryžování), stejně jako odolnost proti vzniku trhlin mohou být ovlivněny volbou zesíťovadel, plniv, promotorů adheze a katalyzátorů.

Doba tvoření kůry je doba, po kterou vnější vlhkost tvoří tenkou kůru na vnějším povrchu dole ležícího filmu z těsnicí kompozice. Doba pryžování je doba, po kterou vnější vlhkost v podstatě poskytne vrstvu odolnou vrubům na povrchu těsnicí kompozice. Kompozice, která je považována, že má dobrou odolnost proti trhání, pro účely tohoto vynálezu má rozdíl mezi dobou tvoření kůry a dobou pryžování kratší než 30 minut.

Odolnost proti vzniku trhlin znamená pro účely tohoto vynálezu odolnost k vytvoření trhlin při pohybu lože kompozice při jeho vulkanizaci.

Profil vulkanizace se podle dosavadního stavu techniky u těsniv zesíťovaných oximy často po čase zhoršuje. Tedy doba nelepivosti a doba pryžování takových kompozicí dramaticky vzrůstá během skladování ve srovnání s těmito hodnotami u právě vyrobeného těsniva. Pokud se tak stane, má odolnost kompozice ke vzniku trhlin při pohybu tendenci se zhoršovat.

Kompozice podle předloženého vynálezu, která používá aminohydrokarbylem substituované ketoximinosilany, má výrazně zlepšenou stabilitu při době nelepivosti, době tvoření kúry a době pryžování při prodlouženém skladování.

Vzniká kompozice s rychlým a stabilním vulkanizačním profilem, která poskytuje odolnost proti vzniku trhlin dokonce po dlouhém skladování.

Ze stavu techniky známé RTV kompozice používající promotory adheze typu aminoalkylalkoxysilanu produkují kompozice, jejichž doba pryžování je kratší než 30 minut, pokud je kompozice právě připravená. Avšak po dvou týdnech skladování kompozice často nebo typicky vykazuje dvojnásobnou nebo trojnásobnou dobu pryžování.

S kompozicí podle předloženého vynálezu zůstává doba pryžování po čas stabilní. To znamená, že doba pryžování zůstává v podstatě stejná po dobu několika měsíců skladování.

Důležité je pro vulkanizační profil získaný ve výsledném těsnivu pořadí přidávání složek.

V nejvýhodnějším provedení první složku tvoří směs polymeru (A) a promotoru adheze (D), potom se přidá zesítovadlo (B) a plnivo (C) po sobě nebo současně. Tím se poskytne nejrychleji vulkanizované těsnivo.

V méně výhodném provedení se nejprve smísí polymer (A) se zesítovadlem (B) a plnivem (C), které se přidávají po sobě nebo současně. Potom se přidá do směsi přídavek promotoru adheze (D). Pokud se (D) přidá po zesítovadlu a plnivu, získá se velmi dlouhá doba pryžování. Kompozice připravené tímto způsobem mají tendenci ke snížení odolnosti proti vzniku trhlin při pohybu během vulkanizace, ale mají neobvykle vysoké protažení a nízký modul, který je výhodný ze zřejmých souvislostí.

Následující neomezující příklady slouží pro ilustraci vynálezu. Všechny díly v příkladech jsou díly hmotnostní.

PŘÍKLAD 1

Silanolem zakončený polydimethylsiloxan (65,9 dílů) s viskozitou 50 000 centipoises při 25 °C je důkladně smísen s diorganopolysiloxanem zakončeným triorganosilylovým blokem (20 dílů) s viskozitou 1000 centipoise při 25 °C a 1 dílem následující směsi aminohydrokarbylem substituovaných ketoximinosilanů (která je dále označována jako promotor adheze A):

7 %	methylethylketoximu
12 %	gama-aminopropyl dimetoxi-(methylethylketoximino) silanu 72 % gama - aminopropyl bis - (methylethyl ketoximino)-metoxysilanu
3 %	gama-aminopropyl tris-(methylethylketoximino)silanu
5,5 %	dimery a vyšší vary
0,5 %	gama-aminopropyltrimetoxysilanu

Složky se smísí v Rossově dvojitém planetovém míchadle vybaveném otvorem pro vakuum. Kompozice se míchá spolu 10 min pod vakuem. Dále se přidá 5 dílů methyl tris-(methylethylketoximino)silanu do výše uvedené kompozice a míchá se pod vakuem 15 minut. Neupravená odkouřená silika ($130 \text{ m}^2/\text{g}$) se dále přidá (8 dílů) do kompozice. Silika se míchá bez vakua, dokud se plnivo zvlhčuje tekutým podílem kompozice. Potom se odkouřená silika míchá pod vakuem 10 minut. Do této kompozice se nakonec přidá 0,1 dílu dibutylcindilauratu a míchá se pod vakuem 10 min.

Takto se získá kompozice #1.

Kompozice # 2 se připraví podobně jako kompozice # 1 s tím rozdílem, že pořadí přidávání se mění pro adhezni promotor A. Přísady a množství každé přísady jsou stejné jako u kompozice # 1. Promotor adheze A se přidá po přidavku odkouřené siliky. Methyl tris-(methylethylketoximino)silan se přidá spolu s polymerem a změkčovadlem a míchá se 15 min pod vakuem. Odkouřená silika se přidá obdobně jako v kompozici # 1 následovaná přidavkem promotoru adheze A. Dibutylcindilaurat se potom přidá poslední a míchá se pod vakuem 10 min.

Kompozice # 3 se připraví obdobně jako kompozice # 1 s tím rozdílem, že namísto promotoru adheze A se použije gama-aminopropyltrimetoxysilan.

Kompozice # 4 se připraví obdobně jako kompozice # 2 s tím rozdílem, že namísto promotoru adheze A se použije gama-aminopropyltrimetoxysilan.

Čerstvě připravenými kompozicemi se potáhnou polyethylenové pláty o tloušťce přibližně 2 mm a vystaví se běžným laboratorním atmosferickým podmínkám (přibližně 50% relat. vlhkost a 22 °C) po dobu 1 týdne.

Fyzikální vlastnosti právě vulkanizovaných materiálů se potom měří použitím z plátů vyřezaných dílů "osmiček" (DIN 53 504, typ formy S 2, 4 mm x 2 mm x 75 mm) a Lloydova testovacího přístroje tahu L500. Vzorky byly testovány podle německého standardu DIN 53 504. Byl použit Lloydův bezdotykový infračervený extensometr TTOX10/1000.

Tvrдост se měřila použitím tvrdoměru Shore A umístěným na plošině (konvekční nakladač) se standardní zátěží a rychlostí. Měření Shore A se prováděla okamžitě.

Doba tvoření škráloupu ("skin over time SOT") se měří pozorováním času od vystavení kompozice vlhkosti do doby, kdy prst, který se lehce dotkne povrchu vulkanizující kompozice se odtáhne bez posunu kompozice k prstu.

Doba nelepivosti ("tack free time TFT") je doba měřená od vystavení kompozice vlhkosti, kdy kousek polyethylenového plátu je uložen na kompozici lehkým tlakem a odtáhne se bez posunu kompozice k polyethylenu.

Doba rýhování nebo pryžování je měřena od doby expozice do bodu, kdy prst jemně pohybuje malou plochou těsniva a není pozorováno žádné trhání na povrchu kompozice.

Tabulka I ukazuje výsledky obou čerstvě připravených těsniv (méně než 24 hod starých) a tepelně vyzrálých trubek z kompozic popsanych výše.

Tepelně vyzrálá těsniva se měřila použitím stejných postupů a testovacích zařízení, jak bylo dříve popsáno.

TABULKA I

Kompozice #	#1	#2	#3	#4
Tvrдост (Shore A)	12	12	18	20
Protažení @ Přetržení (%)	438	930	538	476
Síla @ Přetržení (N/mm ²)	1,15	1,25	1,37	1,45
Napětí @ 100% protažení (N/mm ²)	0,23	0,21	0,31	0,38
SOT (min)	35	4	5	5
TFT (min)	50	45	27	22
Rýhování (min)	43	495	220	225

PO STÁRNUTÍ 21 DNÍ @ 50 °C

Kompozice #	#1	#2	#3	#4
Tvrdost (Shore A)	17	16	20	20
Protážení @ Přetržení (%)	305	650	467	397
Síla @ Přetržení (N/mm ²)	0,82	1,38	1,37	1,13
Napětí @ 100% protážení (N/mm ²)	0,32	0,27	0,35	0,35
SOT (min)	13	7	6	10
TFT (min)	40	51	30	30
Rýhování (min)	65	128	143	100

Jak je jasně vidět u kompozice # 1, doba rýhování dramaticky klesá, pokud se promotor adheze ketoxim substituovaný aminoalkylem přidá do polymeru před přidáním zesíťovacího činidla. To je neočekávané.

Velice překvapivé je, že rychlá doba rýhování / pryžování je dosažena bez použití rychleji vulkanizujících zesíťovacích činidel jako je vinyl tris-(methylethylketoximino)silan nebo tetra-(methylethylketoximino)silan.

Kompozice # 3 a # 4 vykazují stejnou formulaci použitím alkoxyprotějšku (gamma-aminopropyltrimetoxysilanu) jako promotoru adheze.

Obě těsniva mají dlouhé a nepřijatelné doby pryžování.

Tyto výsledky (kompozice # 1-4) dokazují novost (stejně jako důležitost způsobu přidávání) ketoximů silanů substituovaných aminoalkylem.

jako zesítovadlo, a že se použije 25 dílů změkčovačla a 60,95 dílů polymeru. Poslední se přidá dibutylcín-dilaurat (0,05 dílů).

Kompozice # 8:

Tento materiál se připraví obdobně jako kompozice # 7 s tím rozdílem, že se použije gama-aminopropyltrimetoxysilan namísto promotoru adheze B.

Kompozice # 9:

Tento materiál se připraví obdobně jako kompozice # 7 s tím rozdílem, že se použije jako zesítovadlo směs 1 dílu tetrakis-(methylethylketoximino)silanu (45 % silanu v toluenu) a 4,5 dílů methyl tri-(methylethylketoximino)silanu.

Kompozice # 10:

Tento materiál se připraví obdobně jako kompozice # 9 s tím rozdílem, že se použije gama-aminopropyltrimetoxysilan namísto promotoru adheze B.

Čerstvě připravené pláty se ponechají vulkanizovat, jak je popsáno v příkladu I.

Výsledky , jak jsou uvedeny v tabulce II, jsou naměřeny stejnými metodami jako v příkladu I.

TABULKA II

Kompozice #	#5	#6	#7	#8	#9	#10
Tvrdost (Shore A)	18	17	13	13	16	17
Protažení @ Přetržení (%)	370	645	436	585	258	344
Síla @ Přetržení (N/mm ²)	1,23	1,75	1,16	1,13	0,93	1,03
Napětí @ 100% protažení (N/mm ²)	0,37	0,32	0,25	0,25	0,31	0,32
SOT (min)	6	2	14	16	13	5
TFT (min)	15	14	27	26	22	10
Rýhování (min)	21	42	27	44	18	14

PO STÁRNUTÍ 21 DNÍ @ 50 °C

Kompozice #	#5	#6	#7	#8	#9	#10
Tvrdost (Shore A)	21	17	16	12	17	17
Protažení @ Přetržení (%)	326	487	389	658	328	431
Síla @ Přetržení (N/mm ²)	1,16	1,33	1,06	1,01	1,23	1,11
Napětí @ 100% protažení (N/mm ²)	0,40	0,34	0,30	0,20	0,35	0,30
SOT (min)	6	4	6	18	9	6
TFT (min)	10	11	16	79	11	12
Rýhování (min)	16	43	21	261	14	38

Kompozice # 5 až # 10 vykazují stabilitu doby vulkanizace, což může být dosaženo při přidání ketoximsilanu substituovaného aminoalkylem do kompozice, která obsahuje vinyl tris-(methylethylketoximino) silan, tetrakis-(methylethylketoximino) silan nebo fenyl tris-(methylethylketoximino)silan.

V každé kompozici, která obsahuje ketoxim silanu substituovaný aminoalkylem, je doba rýhování mnohem kratší, než u stajných kompozicí, které obsahují aminoalkylalkoxysilan (po stárnutí v peci). Také rozdíl mezi dobou tvoření kůry (SOT) a dobou rýhování je menší než 30 min po stárnutí v peci u kompozice obsahující promotor adheze B.

Tím je dokázána požadovaná charakteristika zmíněné odolnosti k vzniku trhlin po dlouhé časové období při použití ketoximu substituovaného aminoalkylsilanem ve správném pořadí přidávání.

PŘÍKLAD 3

Řada složení je připravena použitím stejného postupu mísení, jako je popsán v příkladu I.

Kompozice # 11:

Polydiorganosiloxan, který je z nejméně 80 % zakončen blokem s triorganosiloxylovými skupinami (85.9 dílů) s viskozitou 14 000 centipoise při 25 °C se důkladně smíchá s promotorem adheze A (1 díl) po dobu 10 min pod vakuem obdobně jako v kompozici # 1.

Přidá se methyl tris-(methylethylketoximino)silan (5 dílů) do kompozice a míchá se 10 min pod vakuem. Další se přidá odkouřená silika (130 m²/gm) (8 dílů) podobně jako v kompozici # 1. Poslední se přidá dibutylcindilaurat (0,10 dílů) podobně jako v kompozici # 1.

Kompozice # 12:

Tento materiál se připraví stejně jako kompozice #11 s tím rozdílem, že namísto promotoru adheze A se použije gama-aminopropyltrimetoxysilan.

Kompozice # 13:

Tato kompozice se připraví podobně jako kompozice # 11 s tím rozdílem, že se změní pořadí přidávání promotoru adheze A. Přísady a množství každé z přísad je stejné jako v kompozici # 1. Promotor adheze se přidá po přidání odkouřené siliky. Tedy, methyl tris-(methylethylketoximino)silan se přidá do polymeru a míchá se 10 min pod vakuem. Odkouřená silika se přidá obdobně jako v kompozici # 11 následovaná přídávkem promotoru adheze A. Potom se přidá poslední dibutylcindilaurat (0.1 dílu) a míchá se pod vakuem 10 min.

Kompozice # 14:

Tento materiál se připraví obdobně jako kompozice # 1 s tím rozdílem, že polymer (43,95 dílů) a změkčovaadlo (13 dílů) se míchá s promotorem adheze B (1 díl) po 10 min pod vakuem. Do směsi se přidá methyl tris-(methylethylketoximino)silan (4 díly) a míchá se pod vakuem 10 min. Stearátem zpracované CaCO_3 plnivo s průměrnou velikostí částic kolem 3 mikronů (35 dílů) se potom přidá do směsi a míchá pod vakuem 5 min. Odkouřená silika, jak je použita v kompozici # 1 se přidá potom (3 díly) a míchá se 10 min jako v kompozici # 1. Dibutalcindilaurat (0,05 dílu) se přidá a smíchá se poslední jako v kompozici # 1.

Kompozice # 15:

Tento materiál se připraví obdobně jako kompozice # 14 s tím rozdílem, že namísto promotoru B se použije gama-aminopropyltrimetoxysilan.

Kompozice # 16:

Tento materiál se připraví obdobně jako kompozice # 1 s tím rozdílem, že polymer (65,9 dílů) a změkčovaadlo (20 dílů) se míchá s promotorem adheze C (1 díl) 10 min pod vakuem. Methyl tris-(methylethylketoximino) silan (4 díly) se předmísí s 1 dílem následující alkoxyoximsilanové kompozice:

0,4 %	methylethylketoximu
7,4 %	tetraetoxysilanu
29,8 %	triethoxy mono-(methylethylketoximino)silanu
51,8 %	dietoxy bis-(methylethylketoximino)silanu
5,4 %	etoxy tris-(methylethylketoximino)silanu
5,2 %	výše vroucích

a míchají se pod vakuem 10 min s předběžnou směsí polym²ru, změkčovadla a promotoru adheze C.

Potom se přidá odkouřená silika (8 dílů) jako v kompozici # 1. Dibutylcindilaurat se potom přidá poslední (0.1 dílu) a míchá se jako v kompozici # 1.

Promotor adheze má následující složení:

6,3 %	methylethylketoxim	
38,69 %	gama-aminopropyl dietoxy-	(methylethylketoximino)
	silan	
42,43 %	gama-aminopropyl	di-(methylethylketoximino)-
	etoxysilan	
3,84 %	tetrakis-(methylethylketoximino)silan	
2,3 %	dimery a výše vroucí	
6,44 %	gama-aminopropyl trietoxysilan	

Kompozice # 17:

Tento materiál se připraví obdobně jako kompozice # 16 s tím rozdílem, že namísto promotoru adheze C se použije gama-aminopropyl trietoxysilan.

Čerstvě připravené pláty se vulkanizují, jak je popsáno v příkladu I.

Výsledky, jak jsou uvedeny v tabulce III, jsou naměřeny stejnými metodami jako v příkladu I.

TABULKA III

Kompozice #	11	12	13	14	15	16	17
Tvrdost (Shore A)	15	16	21	25	23	19	20
Protažení @ Přetržení (%)	388	423	917	403	567	355	399
Síla @ Přetržení (N/mm ²)	1,29	1,07	2,10	1,23	1,30	1,37	1,30
Napětí @ 100% protažení (N/mm ²)	0,27	0,31	0,32	0,41	0,39	0,37	0,35
SOT (min)	42	7	5	9	15	11	6
TFT (min)	54	54	44	10	63	16	30
Rýhování (min)	44	160	300	9	130	19	55

PO STÁRNUTÍ 21 DNÍ @ 50 °C

Kompozice #	11	12	13	14	15	16	17
Tvrdost (Shore A)	18	19	21	24	23	19	16
Protažení @ Přetržení (%)	346	404	476	336	456	296	358
Síla @ Přetržení (N/mm ²)	1,13	1,12	1,28	0,98	1,12	1,17	1,11
Napětí @ 100% protažení (N/mm ²)	0,35	0,33	0,37	0,44	0,41	0,41	0,35
SOT (min)	27	10	8	11	15	8	14
TFT (min)	34	68	55	15	63	16	53
Rýhování (min)	40	90	169	14	87	17	81

Z dat v tabulce III je patrný (s kompozicemi #11, #12, a #13)
účinek používání ketoximinem substituovaného

aminoalkylalkoxysilanu, je stejný pro silikonové polymery s oběma hydroxyl a triorganosiloxy koncovými bloky.

Kompozice # 14 dokládá, jak může být získán velmi rychlý požadovaný vulkanizační profil bez použití tetrafunkčních nebo vinylfunkčních zesítovadel. Kompozice # 16 dokládá, jak mohou být aminosilany podle tohoto vynálezu účinně použity se zesítovadly obsahujícími obě - oxim a alkoxy-hydrolyzovatelné skupiny.

PŘÍKLAD 4

Kompozice # 18:

Tento materiál se připraví obdobně jako kompozice # 5 s tím rozdílem, že promotor adheze C se použije namísto promotoru adheze B, a nepoužije se žádný katalyzátor. Všechny ostatní hmotnosti a přísady byly stejné s tím rozdílem, že 66 dílů polymeru se použije v této kompozici namísto 65,95 dílů použitých v kompozici #5.

Kompozice #19:

Tento materiál se připraví obdobně jako kompozice # 18 s tím rozdílem, že promotor adheze C se přidá do kompozice poslední. Tedy, vinyl tris-(methylethylketoximino)silan se přidá spolu se změkčovadlem a polymerem a míchá se 10 min pod vakuem. Přidá se odkouřená silika a míchá se pod vakuem následována promotorem adheze C.

Kompozice # 20:

Tento materiál se připraví obdobně jako kompozice # 18 s tím rozdílem, že promotor adheze C se míchá nejprve přímo s polymerem 10 min pod vakuem. Další se přidá vinyl tris-(methylethylketoximino)silan a míchá se 10 min pod vakuem. Další se přidá změkčovadlo a míchá se pod vakuem 5 min. Odkouřená silika se přidá poslední a míchá se pod vakuem 5 min. Všechny hmotnosti a přísady jsou stejné jako v kompozici # 18.

Kompozice # 21:

Tento materiál se připraví obdobně jako kompozice # 18 s tím rozdílem, že namísto promotoru adheze C se použije gama-aminopropyltriethoxysilan.

Kompozice # 22:

Tento materiál se připraví obdobně jako kompozice # 19 s tím rozdílem, že namísto promotoru C se použije gama-aminopropyltriethoxysilan.

Kompozice # 23:

Tento materiál se připraví obdobně jako kompozice # 1 s tím rozdílem, že se přidá zesíťovadlo methyl tris-(methylethylketoximino)silan v množství 4,5 dílů. Polymer se použije v množství 66,4 dílů.

Čerstvě připravené pláty se vulkanizují, jak je posáno v příkladu I.

Výsledky, jak jsou uvedené v tabulce IV jsou naměřeny stejnými metodami jako v příkladu I.

TABULKA IV

Kompozice #	18	19	20	21	22	23
Tvrdost (Shore A)	22	22	22	20	23	13
Protažení @ Přetržení (%)	409	426	341	586	609	393
Síla @ Přetržení (N/mm ²)	1,47	1,20	1,11	1,83	1,76	1,10
Napětí @ 100% protažení (N/mm ²)	0,39	0,40	0,38	0,35	0,36	0,24
SOT (min)	9	4	6	4	5	28
TFT (min)	11	22	15	16	14	40
Rýhování (min)	46	158	39	40	29	30

PO STÁRNUTÍ 21 DNÍ @ 50 °C

Kompozice #	18	19	20	21	22	23
Tvrdość (Shore A)	21	20	22	16	17	15
Protažení @ Přetržení (%)	315	444	284	475	517	368
Síla @ Přetržení (N/mm ²)	1,15	1,20	0,98	1,12	1,19	0,98
Napětí @ 100% protažení (N/mm ²)	0,42	0,38	0,41	0,31	0,30	0,28
SOT (min)	4	4	4	6	9	22
TFT (min)	12	21	12	22	22	30
Rýhování (min)	24	133	30	137	120	35

Z dat uvedených v tabulce IV je zřejmé, že použití aminoalkyletoxysubstituovaného ketoximu silanu s vinyl tris-(methylethylketoximino)silanem je možné dosáhnout velmi rychlé a stabilní doby rýhování bez použití cínového katalyzátoru. Kompozice # 20 také dokazuje, jak může být změkčovadlo přidáno v různých pořadích přidávání a neovlivňuje negativně stabilitu vulkanizování. Kompozice # 23 dokazuje, jak nízké hladiny zesítovadla mohou zlepšovat dobu rýhování.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Silikonová kompozice stabilní při uskladnění, vulkanizovatelná na elastomer za přítomnosti vlhkosti, která obsahuje:

- (A) nejméně jeden diorganosiloxanový polymer zakončený silanolem v množství dostatečném k vytvoření silikonové kompozice, která je vulkanizovatelná na elastomer při zesítní; a
- (B) popřípadě nejméně jedno silanové zesítovadlo v množství dostatečném pro zesítní diorganosiloxanového polymeru za přítomnosti vlhkosti;
- (C) popřípadě nejméně jedno plnivo v množství postačujícím k zahuštění silikonové kompozice; a
- (D) nejméně jeden aminohydrokarbylem substituovaný ketoximinosilanový promotor adheze v množství postačujícím ke zlepšení adheze kompozice k substrátu.

2. Kompozice podle nároku 1, která obsahuje:

A) od asi 15 do asi 90 % hmotnostních jednoho nebo více polymerů s průměrnou viskozitou 100 až 500 000 centipoise při 25 °C vybraných ze skupiny sestávající z :

(i) polydiorganosiloxanu, který má koncové na křemík vázané hydroxylové skupiny , přičemž organoradikály, vázané na atom křemíku, jsou vybrány ze skupiny sestávající z jednovazných uhlovodíkových radikálů a jednovazných halogenovaných uhlovodíkových radikálů na uvedeném polydiorganosiloxanu; a

(ii) polydiorganosiloxanů, které mají obě zakončení hydroxylovým blokem a triorganosiloxyllovým blokem ; a

B) od asi 2 do asi 20 % hmotnostních jednoho nebo více silanových zesítovacích činidel vzorce



kde R je nasycený přímý řetězec nebo větvený alkylový radikál s 1 až 8 atomy uhlíku, n je 0 až 4, p je 0 až 3 a R' a R'' jsou nezávisle nasycený přímý řetězec nebo větvený alkylový radikál s 1 až 8 atomy uhlíku; a

C) jednoho nebo více plniv vybraných ze skupiny sestávající z

(i) od asi 0 do asi 20 % hmotnostních z celkové kompozice jednoho nebo více ztužujících silika plniv; a

(ii) od asi 0 do asi 70 % hmotnostních vztaženo na hmotnost celkové kompozice jednoho nebo více neztužujících plniv nebo poloztužujících plniv;

tak, že celkový obsah těchto plniv leží v rozmezí od asi 3 do asi 70 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost celkové kompozice; a

D) od asi 0,5 do asi 5 % hmotnostních nejméně jednoho promotoru adheze, kterým je aminohydrokarbylem substituovaný ketoximosilan reprezentovaný vzorcem

$(R^3R^4C=NO)_xR^5(3-x)SiR^6NHR^7$, kde R^3 a R^4 jsou stejné nebo různé jednovazné přímé řetězené nebo větvené uhlovodíkové radikály obsahující od 1 do 8 atomů uhlíku, R^5 je jednovazný uhlovodíkový radikál, jednovazný fluorovaný uhlovodíkový radikál, nebo alkoxyskupina obsahující od 1 do 4 atomů uhlíku s tou podmínkou, že pokud je přítomno více než jeden R^5 substituent, tyto substituenty mohou být stejné nebo různé, R^6 je dvojevazný uhlovodíkový radikál obsahující od 2 do 20 atomů uhlíku, R^7 je jednovazný uhlovodíkový radikál nebo vodík, a x je celé číslo 1, 2 nebo 3.

3. Kompozice podle nároku 2 dále obsahující do asi 2 % hmotnostních z celkové kompozice jednoho nebo více katalyzátorů (E), který urychluje reakci (A) s (B) za přítomnosti vlhkosti.

4. Kompozice podle nároku 2 dále obsahující do asi 40 % hmotnostních celkové kompozice jednoho nebo více změkčovadel.

5. Kompozice podle nároku 4, kde změkčovadlem je triorganosilylovým blokem zakončený diorganopolysiloxan s viskozitou v rozmezí od 10 do 100 000 centipoise při 25 °C.

6. Způsob přípravy silikonové kompozice, která se vulkanizuje na elastomer za přítomnosti vlhkosti, který zahrnuje:

I.) nejprve vytvoření směsi následujících složek A a D:

(A) nejméně jednoho diorganosiloxanového polymeru zakončeného silanolem v množství postačujícím pro vytvoření silikonové kompozice, která se vulkanizuje na polymer při zesítování ; a

(B) nejméně jednoho silanového zesítovadla v množství postačujícím pro zesílení diorganosiloxanového polymeru za přítomnosti vlhkosti;

(C) nejméně jednoho plniva v množství postačujícím pro zahuštění silikonové kompozice; a

(D) nejméně jednoho aminohydrokarbylem substituovaného ketoximinosilanového promotoru adheze v množství postačujícím ke zlepšení adheze kompozice k substrátu ; a

II.) potom se přidají složky B a C do uvedené směsi v jakémkoliv pořadí.

7. Způsob podle nároku 6, který zahrnuje:

I.) nejprve vytvoření směsi následujících složek A a D:

A) od asi 15 do asi 90 % hmotnostních jednoho nebo více polymerů s průměrnou viskozitou 100 až 500 000 centipoise při 25 °C vybraných ze skupiny sestávající z:

(i) polydiorganosiloxanu, který má koncové na křemík vázané hydroxylové skupiny, přičemž organoradikály, vázané na atom křemíku, jsou vybrány ze skupiny sestávající z jednovazných uhlovodíkových radikálů a jednovazných halogenovaných uhlovodíkových radikálů na uvedeném polydiorganosiloxanu; a

(ii) polydiorganosiloxanů, které mají obě zakončení hydroxylovým blokem a triorganosiloxyllovým blokem; a

B) od asi 2 do asi 20 % hmotnostních jednoho nebo více silanových zesítovacích činidel vzorce



kde R je nasycený přímý řetězec nebo větvený alkylový radikál s 1 až 8 atomy uhlíku, n je 0 až 4, p je 0 až 3 a R' a R'' jsou nezávisle nasycený přímý řetězec nebo větvený alkylový radikál s 1 až 8 atomy uhlíku; a

C) jednoho nebo více plniv vybraných ze skupiny sestávající z

(i) od asi 0 do asi 20 % hmotnostních z celkové kompozice jednoho nebo více ztužujících silika plniv; a

(ii) od asi 0 do asi 70 % hmotnostních vztaženo na hmotnost celkové kompozice jednoho nebo více neztužujících plniv nebo poloztužujících plniv;

tak, že celkový obsah těchto plniv leží v rozmezí od asi 3 do asi 70 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost celkové kompozice; a

D) od asi 0,5 do asi 5 % hmotnostních nejméně jednoho promotoru adheze, kterým je aminohydrokarbylem substituovaný ketoximinosilan reprezentovaný vzorcem

$(R^3R^4C=NO)_xR^5(3-x)SiR^6NHR^7$, kde R^3 a R^4 jsou stejné nebo různé jednovazné přímé řetězené nebo větvené uhlovodíkové radikály obsahující od 1 do 8 atomů uhlíku, R^5 je jednovazný uhlovodíkový radikál, jednovazný fluorovaný uhlovodíkový radikál, nebo alkoxyskupina obsahující od 1 do 4 atomů uhlíku, s touto podmínkou, že pokud je přítomno více než jeden R^5 substituent, tyto substituenty mohou být stejné nebo různé,

R^6 je dvojitý uhlovodíkový radikál obsahující od 2 do 20 atomů uhlíku, R^7 je jednoduchý uhlovodíkový radikál nebo vodík, a x je celé číslo 1, 2 nebo 3 ; a

II.) potom se do uvedené směsi přidají složky B a C v jakémkoliv pořadí.

8. Způsob podle nároku 6, kde změkčovadlem je triorganosilylovým blokem zakončený diorganopolysiloxan s viskozitou v rozmezí od 10 do 100 000 centipoise při 25 °C.

9. Způsob přípravy silikonové kompozice, která se vulkanizuje na elastomer za přítomnosti vlhkosti, který zahrnuje:

I.) nejprve vytvoření směsi složek A, B a C:

(A) nejméně jednoho diorganosiloxanového polymeru zakončeného silanolem v množství postačujícím pro vytvoření silikonové kompozice, která se vulkanizuje na polymer při zesítování ; a

(B) nejméně jednoho silanového zesítovadla v množství postačujícím pro zesítní diorganosiloxanového polymeru za přítomnosti vlhkosti;

(C) nejméně jednoho plniva v množství postačujícím pro zahuštění silikonové kompozice; a

(D) nejméně jednoho aminohydrokarbylem substituovaného ketoximinosilanového promotoru adheze v množství postačujícím ke zlepšení adheze kompozice k substrátu ; a

II.) potom se přidá složka D do uvedené směsi .

10. Způsob podle nároku 9, který zahrnuje:

I.) nejprve vytvoření směsi následujících složek A, B a C:

A) od asi 15 do asi 90 % hmotnostních jednoho nebo více polymerů s průměrnou viskozitou 100 až 500 000 centipoise při 25 °C vybraných ze skupiny sestávající z:

(i) polydiorganosiloxanu, který má koncové na křemík vázané hydroxylové skupiny, přičemž organoradikály, vázané na atom křemíku, jsou vybrány ze skupiny sestávající z jednovazných uhlovodíkových radikálů a jednovazných halogenovaných uhlovodíkových radikálů na uvedeném polydiorganosiloxanu; a

(ii) polydiorganosiloxanů, které mají obě zakončení hydroxylovým blokem a triorganosiloxyllovým blokem; a

B) od asi 2 do asi 20 % hmotnostních jednoho nebo více silanových zesítovacích činidel vzorce



kde R je nasycený přímý řetězec nebo větvený alkylový radikál s 1 až 8 atomy uhlíku, n je 0 až 4, p je 0 až 3 a R' a R'' jsou nezávisle nasycený přímý řetězec nebo větvený alkylový radikál s 1 až 8 atomy uhlíku; a

C) jednoho nebo více plniv vybraných ze skupiny sestávající z

(i) od asi 0 do asi 20 % hmotnostních z celkové kompozice jednoho nebo více ztužujících silika plniv; a

(ii) od asi 0 do asi 70 % hmotnostních vztaženo na hmotnost celkové kompozice jednoho nebo více neztužujících plniv nebo poloztužujících plniv;

tak, že celkový obsah těchto plniv leží v rozmezí od asi 3 do asi 70 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost celkové kompozice; a

D) od asi 0,5 do asi 5 % hmotnostních nejméně jednoho promotoru adheze, kterým je aminohydrokarbylem substituovaný ketoximinosilan reprezentovaný vzorcem

$(R^3R^4C=NO)_xR^5_{(3-x)}SiR^6NHR^7$, kde R^3 a R^4 jsou stejné nebo různé jednovazné přímé řetězené nebo větvené uhlovodíkové radikály obsahující od 1 do 8 atomů uhlíku, R^5 je jednovazný uhlovodíkový radikál, jednovazný fluorovaný uhlovodíkový radikál, nebo alkoxyskupina obsahující od 1 do 4 atomů uhlíku, s tou podmínkou, že pokud je přítomno více než jeden R^5 substituent, tyto substituenty mohou být stejné nebo různé, R^6 je dvojjazný uhlovodíkový radikál obsahující od 2 do 20 atomů uhlíku, R^7 je jednovazný uhlovodíkový radikál nebo vodík, a x je celé číslo 1, 2 nebo 3 ; a

II.) potom se do uvedené směsi přidá složka D.