



(19) Országkód:

**HU**



**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR  
SZABADALMI  
HIVATAL**

# SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

**214 359 B**

(21) A bejelentés ügyszám: P 95 03060

(22) A bejelentés napja: 1995. 10. 25.

(30) Elsőbbségi adatok:

P 44 38 175.1 1994. 10. 26. DE

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

**C 08 L 83/04**

C 08 J 11/28

C 08 G 77/32

(40) A közzététel napja: 1996. 10. 28.

(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 1998. 03. 30.

(72) Feltalálók:

dr. Friebe, Robert, Leverkusen (DE)

Socket, Karl-Heinz, Leverkusen (DE)

dr. Weber, Wilhelm, Leverkusen (DE)

(73) Szabadalmas:

BAYER AG., Leverkusen (DE)

(74) Képviseelő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,  
Budapest

(54)

## **Aktivátor térhálósított, adott esetben töltőanyagot tartalmazó polisziloxánok depolimerizálására**

(57) KIVONAT

A találmány szerinti aktivátorra jellemző, hogy (I) általános képletű foszforsav-mono- és/vagy -diésztert



– az (I) általános képletben n értéke 1 vagy 2 és R jelentése 1–12 szénatomos alkilcsoport, és n = 1 esetén az R csoportok azonosak vagy eltérőek lehetnek – tartalmaz legalább 5 tömeg% mennyiségben, adott esetben segédanyagok mellett.

A találmány térhálósított, adott esetben töltőanyagot tartalmazó polisziloxánok depolimerizálására alkalmas aktivátorra vonatkozik.

A szilikontermékek, például tömítőanyagok, elasztomerek, gyanták és ragasztók a környezeti hatásokkal szembeni nagy ellenállóságuk alapján számos területen kerülnek alkalmazásra. Oldhatatlanságuk, vegyszerekkel szembeni érzéketlenségük, hőmérséklettel szembeni stabilitásuk miatt keresett szerkezeti anyagok. A szilikonos tömítések esetén azonban az egyszer és mindenkorra képződött térháló oldhatatlansága hátrányos is lehet, mert a nem eléggé gondos kivitel esetén melléfolyt szilikont vagy a régi tömítést általában mechanikai úton kell eltávolítani. Gyakran a tisztítási kísérletnek dacoló szilikongumi maradékok ragadnak a szubsztrátumon.

A DE 43 00 168 szerint kikeményített szilikongumi maradványait ugyanazzal az alkilbenzolszulfonsavval távolítanak el, amelyet a polisziloxán előállítása során katalizátorként alkalmaztak. Ezek erős savak, ami sok szubsztrátum esetén hátrányos lehet korrozív és maró jellegük miatt.

A jelen találmány feladata gyorsan ható, nem korrozív és a saverősség vonatkozásában kímélő depolimerizáló aktivátor keresése volt.

Meglepő módon azt találtuk, hogy a foszforsav bizonyos észterei a térhálósított polisziloxánok gyors depolimerizálását teszik lehetővé.

Ezért a jelen találmány tárgya térhálósított, adott esetben töltőanyagot tartalmazó polisziloxánok depolimerizálására alkalmas aktivátor, amely a foszforsav (I) általános képletű mono- és/vagy diésztereit



az (I) általános képletben  $n$  értéke 1 vagy 2 és  $R$  jelentése 1–2 szénatomos alkilcsoport, és  $n = 1$  esetén az  $R$  csoportok azonosak vagy eltérőek lehetnek – tartalmazza legalább 5 tömeg% mennyiségben, adott esetben segédanyagok mellett.

Depolimerizálható térhálósított polisziloxán a találmány értelmében minden ismert lineáris sziloxán, például  $\alpha,\omega$ -dihidroxi-polidimetil-sziloxán, láncmegszakítóként dimetil-vinilsziloxi- vagy trimetilsziloxi-csoportokat tartalmazó polidimetil-sziloxán, az ismert szilikongyanták, valamint minden ismert, addícióval, kondenzációval vagy gyökiesen térhálósított polisziloxánok, amelyek adott esetben töltőanyagot tartalmaznak, például térhálósított szilikon alapú tömítőanyagok.

A találmány szerint alkalmazható foszforsavésztereinek például az alábbiakat soroljuk fel: dibutil-foszfát, monobutil-foszfát, bisz(2-etil-hexil)-foszfát vagy mono-izononil-foszfát. A foszforsav egyedüli alkalmazása kevésbé előnyös, mert nagy a viszkozitása. A találmány egyik előnyös kiviteli módja szerint aktivátorként a foszforsav egyik mono- és/vagy diészterét alkalmazzuk.

Az aktivátor több mono-, illetve több diészterből is tevődhet össze.

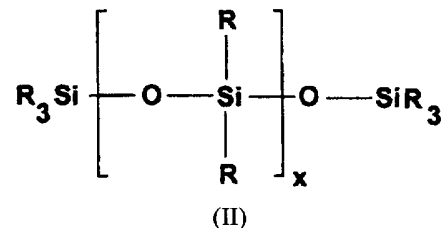
A találmány egyik előnyös kiviteli módja szerint az aktivátor egy vagy több segédanyagot tartalmaz. A segédanyagok fajtája és mennyisége attól függ, hogy az

adott alkalmazás esetén folyékony, pasztaszerű vagy gélszerű aktivátorra van szükség.

A találmány értelmében a segédanyagok például savas vagy semleges töltőanyagok, így kicsapott vagy pirogén, adott esetben hidrofobbá tett kovasav, paraffinok vagy más reológiai segédanyagok, például réteges szilikátok (bentonit) lehetnek, oldószerrel kombinálva.

Oldószerként számos szerves oldószer jöhet számításba, például az alábbiakat soroljuk fel: halogénezett szénhidrogének, észterek, éterek, telített vagy telítetlen, alifás és aromás, elágazó szénláncú  $C_7$ - $C_{30}$ -szénhidrogének és karbonsavak. A folyékony karbonsavakat, főleg a legalább 6 szénatomot tartalmazó karbonsavakat, így a 2-etil-hexánsavat előnyben részesítjük, mert ezek a feloldódást gyorsítják.

Különösen előnyös segédanyagok, főleg ha térhálósított és/vagy nem térhálósított polisziloxánokról van szó, alifás, nafténes és aromás szénhidrogének elegyei, például a Kristallöl K 60 (Grüssing GmbH cég, Filsum) vagy rövid szénláncú, (II) általános képletű polisziloxánok



ahol  $R$  jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport vagy fenilcsoport, előnyösen metilcsoport, és az  $R$  csoportok egy molekulán belül azonosak vagy eltérőek lehetnek, míg  $x$  értéke 0 és 20 közötti, előnyösen 0 és 10 közötti szám.

A találmány egy előnyös kivitele értelmében az aktivátor foszforsav-mono- és/vagy -diésztert és/vagy foszforsavat és legalább egy töltőanyagot és/vagy egy oldószer tartalmaz. Ebben a kiviteli alakban töltőanyagként a pirogén kovasav, oldószerként a 2-etil-hexánsav különösen előnyös.

A találmány szerinti aktivátor előállítására a foszforsavat és/vagy foszforsav-mono- vagy -diésztert közvetlenül keverjük össze az adott esetben jelen lévő segédanyagokkal. Adott esetben a keverési művelet végén az elegyet gázmentesítés céljából rövid időre vákuum alá helyezzük.

Pasztaszerű aktivátort töltőanyagok adagolásával nyerhetünk. A töltőanyagok lehetnek pirogén vagy kicsapott, adott esetben hidrofobbá tett kovasav vagy reológiai segédanyagok, így réteges szilikátok (bentonit). A foszforsavésztert közvetlenül dolgozhatjuk össze a töltőanyaggal pasztaszerű masszává, de fel is oldhatjuk a foszforsavésztert a fent említett oldószerek valamelyikében. A például pirogén kovasavval sűrített paszták folyási viselkedésére a kovasavval együtt bevitt víz mennyisége befolyással van. Besűrítés, illetve állóképessé tétele céljából 0,1–5 tömeg% vizet adagolhatunk.

A találmány szerinti aktivátorok összetétele a felhasználási céltól függően széles tartományon belül változhat.

A találmány szerinti aktivátorok alkalmazása során térhálósított, adott esetben töltőanyagot tartalmazó és/vagy nem térhálósított polisziloxánokat depolimerizálhatunk úgy, hogy a találmány szerinti aktivátort a polisziloxánnal és legalább egy segédanyaggal érintkez-

tetjük.  
A polisziloxán és az aktivátor kontaktálásának ideje a polisziloxán vastagságától és térhálósítási fokától függ.

A depolimerizálás széles hőmérséklettartományban történhet. A szilikonok depolimerizálása emelt hőmérsékleten felgyorsul. Szobahőmérsékleten egy vékony szilikonréteg feloldása 1–4 órát vesz igénybe. Bázikus töltőanyagot tartalmazó térhálósított polisziloxánok depolimerizálása céljából a semlegesítési reakció miatt az aktivátort feleslegben kell alkalmazni. Vastagabb réteg esetén az ismételt alkalmazás előnyös. Szilikonos tömítőanyagok esetén a szilikonyanyag legnagyobb része az aktivátor alkalmazása előtt mechanikai úton kerül eltávolításra.

Az alkalmazási esettől függően az aktivátort segédanyagmentesen vagy segédanyaggal alkalmazhatjuk. Hatékonysága főleg a foszforsav vagy foszforsavészter koncentrációjától függ. Az aktivátorelegy legalább 5 tömeg% foszforsavésztert tartalmaz. Sűrítés céljából előnyösen 1–25% pirogén kovasavat alkalmazunk. Állóképes fázisok előállítására 0,5–2 tömeg% víz adagolása bizonyult különösen előnyösnek.

A találmány szerinti aktivátor térhálósított és/vagy nem térhálósított polisziloxánok depolimerizálására alkalmazható. Különösen előnyös a találmány szerinti aktivátor kikeményített szilikonos tömítőanyagok depolimerizálására.

Az alábbi példákkal a találmányt közelebről ismeretjük az oltalmi kör bármilyen korlátozása nélkül.

#### Kiviteli példák

##### 1. Térehálósított polisziloxánok lebontása

###### 1. példa

Keverőben 34,0 tömegrész bisz(2-etil-hexil)-foszfátot feloldunk 50,5 tömegrész izoeikozánban (telített, elágazó szénláncú szénhidrogén, a C<sub>20</sub>-izoparaffin részaránya >90%). Utána három részadagként 15,5 tömegrész pirogén kovasavat (150 m<sup>2</sup>/g) keverünk az oldatba. Az elegyet 10 percen át keverjük, majd 5000 Pa nyomáson gázmentesítjük. Áttetsző pasztaszerű, gélszerű terméket kapunk.

###### 2. példa

10 tömegrész, 150 m<sup>2</sup>/g fajlagos felületű pirogén kovasavat három részadagban bekeverünk 90 tömegrész észterelegybe, amely mono- és diizononil-foszfátból áll mintegy ekvimoláris arányban. Az elegyet még 10 percen át keverjük, majd 5000 Pa mellett gázmentesítjük. A kapott termék közepes viszkozitású folyadék.

###### 3. példa

27,0 tömegrész bisz(2-etil-hexil)-foszfát és 63,0 tömegrész 2-etil-hexánsav elegyében 10,0 tömegrész piro-

gén kovasavat keverünk 3 részadagban. Utána az elegyet még 10 percen át keverjük. 0,5 tömegrész víz bekeverése után az elegyet 5000 Pa mellett gázmentesítjük. Sűrű, állóképes pasztát kapunk.

###### 4. példa (összehasonlító példa)

A 3. példa szerint járunk el azzal a különbséggel, hogy bisz(2-etil-hexil)-foszfát és 2-etil-hexánsav elegye helyett 90,0 tömegrész 2-etil-hexánsavat alkalmazunk.

Az 1–4. példák szerinti aktivátorokat az alábbiak szerint vizsgáljuk.

Üveglemezre ecettel kikeményíthető, áttetsző szilikonos tömítőmasszát viszünk fel, amelynek összetétele az alábbi: 60,2 tömegrész 1 Pas viszkozitású, OH-láncmagszakított poli(dimetil-sziloxán), 4,0 tömegrész etilén-triacetoxi-szilán, 9,5 tömegrész pirogén kovasav (fajlagos felület 150 m<sup>2</sup>/g), 0,01 tömegrész dibutil-ón-diacetát. A réteget 1 héten át kikeményítjük. A kapott próbatestek 1 cm szélesek, kb. 4 cm hosszúak és 2 mm vastagok. Az 1–4. példák szerinti aktivátorokat 1–2 mm vastagságú rétegben felhordjuk, és idővel spatulyával megvizsgáljuk, hogy már könnyen eltávolítható-e a szilikon elasztomer.

Az eredményeket az 1. táblázat mutatja.

###### 5. példa

Az 1. példa szerint eljárva szilikontávolító pasztát készítünk 45 tömegrész bisz(2-etil-hexil)-foszfát, 45 tömegrész Kristallöl K 60 (alifás, nafténes éa aromos szénhidrogének elegye, CAS szám 64742–88–7, kapható a Grüssing GmbH cégnél, Filsum), 9,5 tömegrész pirogén kovasav (fajlagos felület 150 m<sup>2</sup>/g) és 0,5 tömegrész víz felhasználásával. A vizsgálati eredményeket a 2. táblázat tartalmazza.

###### 6. példa

Az 5. példa szerint eljárva pasztát készítünk 42,5 tömegrész bisz(2-etil-hexil)-foszfát, 42,5 tömegrész rövid szénláncú, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>4</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> átlagos összetételű poli(dimetil-sziloxán) és 15 tömegrész paraffin (dermedéspont: 69–73 °C, gyártja: Merck, Darmstadt) felhasználásával. A keveréket kb. 100 °C-ra kell melegíteni, hogy homogén massa keletkezzék. A vizsgálati eredményeket a 2. táblázat tartalmazza.

###### 7. példa

Különböző kísérletek sorozatát végezzük úgy, hogy nem készítünk szilikontávolító pasztát, hanem csak az összetétel depolimerizáló hatását vizsgáljuk. A 3. táblázatban szereplő receptúrák szerinti elegyeket készítjük, kis, kb. 8 ml térfogatú üvegcsőbe töltjük és belemártunk egy vulkanizált áttetsző tömítő csíkot (25×5×2 mm) úgy, hogy az üvegcsőbe töltött 5 ml folyadék a csíkot ellepje. A megadott idő után vizsgáljuk a hatást.

A kísérlet célja annak bizonyítása, hogy a szilikonpolimereket lebontó ismert katalizátorok nem minden további nélkül alkalmasak a vulkanizált szilikon elasztomerek depolimerizálására. Ez különösen olyan körülményekre áll, amelyek között szilikontávolítót a gyakorlatban alkalmaznak, azaz szobahőmérsékleten, a pasztát

1. táblázat

Példa	Vizsgálat		
	3 óra múlva	6 óra múlva	24 óra múlva
1.	a szilikonos tömítő kb. 0,5 mm-es rétege depolimerizálódott	a szilikonos tömítő kb. 1,0-1,5 mm-es rétege depolimerizálódott	Az üveglapon lehetővékony, lágy szilikon anyag maradt vissza
2.	a szilikonos tömítő kb. 0,5 mm-es rétege depolimerizálódott	a szilikonos tömítő kb. 0,5-1,0 mm-es rétege depolimerizálódott	Az üveglapon kb. 0,5 mm vastag, már igen lágy szilikonréteg maradt vissza
3.	a szilikonos tömítő kb. 0,5- 1,0 mm-es rétege depolimerizálódott	a szilikonos tömítő kb. 1,0-1,5 mm-es rétege depolimerizálódott	A szilikonanyagot teljesen lehetett eltávolítani
4.	A szilikonanyag gyakorlatilag változatlan volt	A szilikonanyag gyakorlatilag változatlan volt	24 óra elteltével sem változott a szilikonanyag, depolimerizálódás jele nem mutatkozott

2. táblázat

Példa száma	Eredmény 18 óra <sup>1)</sup> elteltével
5	A szilikonos tömítőanyag majdnem teljesen feloldódott
6	A szilikonos tömítőanyag teljesen feloldódott

<sup>1)</sup>A vizsgált anyag áttetsző, vulkanizált tömítőanyag volt, rétegvastagsága kb. 2 mm

3. táblázat

7. Példa	A folyékony elegy összetétele	Eredmény kb. 18 óra elteltével
a	100% bisz(2-etil-hexil)-foszfát	oldódási nyomok a tömítőanyagban
b	50% bisz(2-etil-hexil)-foszfát 50% ciklohexán	a tömítőanyag majdnem teljesen feloldódott
c	50% bisz(2-etil-hexil)-foszfát 50% Kristallöl K 60	a tömítőanyag majdnem teljesen feloldódott
d	50% bisz(2-etil-hexil)-foszfát 50% sziloxán I	a tömítőanyag majdnem teljesen feloldódott
e <sup>2)</sup>	100% sziloxán I	a tömítőanyag csak duzzadt kissé, nem oldódott
f <sup>2)</sup>	100% Kristallöl K 60	a tömítőanyag csak duzzadt kissé, nem oldódott
g <sup>2)</sup>	90% sziloxán I 10% céziumhidroxid	a tömítőanyag duzzadt, nem oldódott
h	48% metanol, 50% metiltrimetoxiszilán, 2% NaOH	nincs változás a tömítőanyagban
i	98% metanol, 2% NaOH	nincs változás a tömítőanyagban
j	100% ciklohexán	tömítőanyag enyhén duzzadt, nem depolimerizálódott

Sziloxán I: rövid szénláncú,  $(\text{CH}_3)_3(\text{SiO}[(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$  átlagos összetételű poli(dimetil-sziloxán)

az eltávolítani kívánt szilikon elasztomer rétegre rákenve. A 3. táblázat azt mutatja, hogy ezek között a körülmények között csak a bisz(2-etil-hexil)-foszfátot tartalmazó készítmények képesek lebontani a vulkanizált szilikon elasztomert. Megállapíthatjuk továbbá, hogy az oldószer, például ciklohexán adagolása a lebontó hatást fokozza.

### 8. példa

Összehasonlító példa az EP-A 199 277 szerinti aktivátorral

A 7. példa szerint járunk el, de az alábbi 4. táblázatban megadott összetételű aktivátorokat alkalmazzuk.

8. Példa	A folyékony elegy összetétele	Eredmény 60 óra elteltével
k	2,0 t% mono-(2-etil-hexil)-foszfát + 98,0 t% víz	a tömítőanyag változatlan, nincs oldódás
l	5,0 t% mono-(2-etil-hexil)-foszfát + 95,0 t% víz	a tömítőanyag változatlan, nincs oldódás
m	2,0 t% dodecil-benzolszulfonsav + 98 t% víz	a tömítőanyag változatlan, nincs oldódás

### SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Aktivátor térhálóított polisziloxánok depolimerizálására, *azzal jellemezve*, hogy (I) általános képletű forszforsav-mono és/vagy -diésztert



– az (I) általános képletben n értéke 1 vagy 2 és R jelentése 1–12 szénatomos alkilcsoport, és n = 1 esetén az R csoportok azonosak vagy eltérőek lehetnek – tartalmaz legalább 5 tömeg% mennyiségben, adott esetben segédanyagok mellett.

2. Az 1. igénypont szerinti aktivátor, *azzal jellemezve*,

20 hogy segédanyagként töltőanyagot és/vagy oldószert tartalmaz.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti aktivátor, *azzal jellemezve*, hogy töltőanyagként pirogén kovasavat és oldószerként 2-etil-hexánsavat tartalmaz.

25 4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti aktivátor, *azzal jellemezve*, hogy a segédanyag 2-etil-hexánsav, alifás, nafténes és aromás szénhidrogének és/vagy rövid szénláncú,  $R_3Si-[OSi(R)_2]_x-OSiR_3$  általános képletű – e képletben R jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport vagy 30 fenilcsoport, az R csoportok egy molekulán belül azonosak vagy eltérőek lehetnek, és x értéke 0–20 – polisziloxán elegye.

Kiadja a Magyar Szabadalmi Hivatal

A kiadásért felel: Gyurcsekné Philipp Clarisse osztályvezető

SCRIPTOR Bt. – 1132 Budapest, Gyöngyház u. 2. Tel.: 329-5057, (30) 428-392

F. v.: Drobek Ödön