

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 129528



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(51) Int. Cl. C 08 g 31/40
C 08 g 47/02

(52) Kl. 39b⁵-31/40
39b⁵-47/02

(21) Patentsøknad nr. 4525/69

(22) Inngitt 14.11.1969

(23) Løpedag 14.11.1969

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 16.5.1970

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 22.4.1974

(30) Prioritet begjært fra: 15.11.1968 USA,
nr. 776.863

(71)(73) STAUFFER CHEMICAL COMPANY,
Westport, Conn., USA.

(72) John Charles Getson, 500 Marlboro Court,
Tecumseh, Mich., USA.

(74) Bryns Patentkontor A/S

(54) Flytende organopolysiloksanmateriale inneholdende
tverrbundne partikler.

Foreliggende oppfinnelse angår flytende organopolysiloksanmaterialer inneholdende tverrbundne partikler.

Det er velkjent at mikroskopiske partikler kan utvikles in situ i organopolysiloksansystemer ved å pøse monomerer på organopolysiloksaner under meget nøyaktig regulerte reaksjonsbetingelser, hvorved man får fremstilt stabile organopolysiloksaner med ønskelige egenskaper. I mange tilfeller har de fremstilte partikler en forsterkende effekt, og de kan frembringe en betydelig forbedring med hensyn til egenskaper såsom strekkfasthet og rivstyrke. Effekten er særlig markert i organopolysiloksanmaterialer som lar seg herde ved romtemperatur..

129528

Mens disse podningsmodifiserte polymerer har mange ønskelige egenskaper, så er det visse andre som er for dårlige eller utilstrekkelige, f.eks. resistensen overfor visse oppløsningsmidler. Oppløsningsmidler har vanligvis en meget dårlig effekt på modifiserte polymerer i uherdet tilstand, idet de får partiklene til å mykne og swelle og eventuelt til å agglomerere, noe som i meget høy grad øker viskositeten. Faseinversjon kan endog forekomme slik at man får fysikalske egenskaper som tilsvarer de man finner i en termoplastisk organisk polymer. Dette er en meget alvorlig ulempe for mange formål, spesielt i de tilfeller hvor nevnte materialer skal utstrykes, og hvor man anvender et oppløsningsmiddel for å lette spredningen.

Man har nå funnet at podningsmodifiserte organopolysiloksanmaterialer kan gis en forøket resistens overfor oppløsningsmidler ved å tverrbinde in situ utviklede partikler.

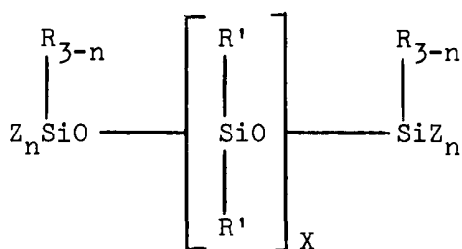
Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt et flytende organopolysiloksanmateriale med forbedret oppløsningsmiddelresistens, hvilket materiale kan herdes ved romtemperatur, inneholdende partikkelformet materiale dannet in situ ved podning av monomerer på en organopolysiloksanforbindelses hovedkjede, og kjennetegnet ved at det flytende organopolysiloksanmateriale er dannet fra en reaksjonsblanding omfattende:

- 1) 25-60 vekt-%, basert på reaktantenes vekt, av en organopolysiloksanforbindelse med viskositet på 100-20.000 centipoise ved 25°C, hvori organogruppene er fri for alifatisk umettethet og er valgt blant enverdige hydrokarbonradikaler, enverdige halogenerte hydrokarbonradikaler og cyanalkylradikaler,
- 2) en eller flere mono-olefinisk umettete monomerer valgt blant rettkjededede hydrokarboner, halogenerte rettkjededede hydrokarboner, vinylaromatiske forbindelser, umettete syrer, estere, amider eller nitriler,
- 3) 0,05-5 vekt-%, basert på vekten av mono-olefinisk umettet monomer, av en ikke-konjugert poly-olefinisk umettet monomer, idet det partikkelformede materiale er et tverrbundet materiale dannet ved podningskopolymerisasjon av 1), 2) og 3).

Det flytende organopolysiloksanmateriale kan fremstilles ved at man omsetter et organopolysiloksan som er istand til å danne frie radikaler eller aktive posisjoner ved hydrogenabstrak-

129528

sjon, med minst én monofunksjonell olefinisk monomer og minst én polyfunksjonell olefinisk monomer, idet utgangskomponentene er de som er angitt i krav 1. Fremstillingen kan foregå i nærvær av en fri-radikaldannende initiator. Som organopolysiloksanforbindelser ved podningen kan anvendes forbindelser med formelen:



hvor hver R, som kan være den samme eller forskjellig, er et enverdig hydrokarbonradikal, hver R', som kan være den samme eller forskjellig, er et enverdig hydrokarbonradikal, et halogenert enverdig hydrokarbonradikal eller et cyanoalkylradikal, Z er en funksjonell gruppe som kan være hydrolyserbar eller kondenserbar, f.eks. hydrogen, hydroksyl, halogen, amino, aminoksy, amido, oksimo, aryloksy, acyloksy eller alkoksygrupper, n er 1, 2 eller 3 og X er et tall fra 1 til 20.000. Når R eller R' er alkylradikaler, så er de fortrinnsvis metyl, etyl, propyl eller butyl, og når de er arylradikaler, så er de fortrinnsvis fenyl eller tolyl, og når R' er et halogenert enverdig hydrokarbonradikal, så er det fortrinnsvis klorfenyl.

Organopolysiloksanene bør fortrinnsvis ha lavere alkylradikaler knyttet til silisiumatomene, ettersom disse lettere lar seg underkaste hydrogenabstraksjon enn andre radikaler.

Eksempler på egnede organosiloksanpolymere og kopolymere som kan brukes ved fremstilling av de modifiserte polymere, er hydroksyl-terminerte siloksanvæsker (OH-væsker), metylfenylsiloksanvæsker, kopolymere av dimetylsiloksan og metylfenyl- eller difenylsiloksanenheter, samt trimetylsiloksy endeblokkerte polymere av dimetylsiloksaner. Hydroksyl-terminerte siloksaner er foretrukket for de anvendelser hvor herdigen skal skje ved romtemperatur.

De anvendte organopolysiloksaner skal som nevnt ha viskositet i området 100 til 20.000 centipoise og den foretrukne viskositet

129528

er fra 250 til 10.000 centipoise ved 25°C.

Eksempler på egnede mono-olefiniske forbindelser er etylen, propylen, butylen; vinylhalogenider, f.eks. vinylfluorid og vinylklorid, vinylestere såsom vinylacetat, styren, ring-substituerte styrener og andre vinylaromatiske forbindelser, f.eks. vinylpyridin og vinylnaftalen, akrylsyre og derivater av akrylsyre heri innbefattet salter, estere, amider og akrylonitril.

Man kan også anvende disubstituerte etylenener av typen $\text{CH}_2=\text{CX}_2$ heri innbefattet vinylidenfluorid, vinylidenklorid, vinylidencyanid, metakrylsyre og forbindelser avledet fra denne, såsom salter, estere og amider såvel som metakrolein, metakrylonitril og lignende.

Videre kan man anvende disubstituerte etylenener av typen $\text{CHX}=\text{CHX}$, f.eks. vinylenkarbonat og forskjellige monomere som best lar seg polymerisere i nærvær av andre monomere, f.eks. maleinsyreanhydrid, estere av maleinsyre og fumarsyre, stilben, inden og koumaron.

Den monofunksjonelle monomer kan også være en konjugert diolefin, f.eks. 1,3-butadien, isopren eller klorpren, ettersom dobbeltbindingen i disse monomere ikke lett lar seg anvende for tverrbinding.

Monomerer av de ovennevnte typer kan brukes enkeltvis eller i kombinasjoner av to eller tre eller endog flere. Det modifiserte produkts endelige egenskaper er naturligvis avhengig av de monomere materialer som anvendes, såvel som av de mengder som brukes i forhold til den nevnte organosiloksanpolymer.

Eksempler på egnede poly-olefiniske monomerer er estere, såsom allylmetakrylat, allylakrylat, diallyladipat, metallylakrylat, metallylmetakrylat, vinylakrylat, vinylmetakrylat, estere såsom divenyleter av dietylenglykol og hydrokarboner såsom divinylbenzen og vinylcykloheksen. Spesielt godt egnede monomerer er polyolestere av akryl- og metakrylsyre, f.eks. etylendimetakrylat, tetrametylendiakrylat, 1,3-butylendimetakrylat, trimetylolpropan-trimetakrylat og pentaerytritoltetrametakrylat.

Den anvendte mengde av den poly-olefiniske monomer ved fremstillingen av de tverrbundne modifiserte organopolysiloksaner, er kritisk, det skal som nevnt anvendes fra 0,05 til 5 vekt-%, mer foretrukket fra 0,1 til 1,0%, basert på vekten av den mono-

129528

olefiniske monomer. Hvis mengden av den poly-olefiniske monomer overstiger denne grense, vil man få en gelering av systemet.

Mengden av det anvendte organopolysiloksan i podningstrinnet kan varieres slik at siloksanforbindelsen utgjør fra 25 til 60 vekt-% av reaktantene. Hvis større mengder anvendes, vil egen-skapene for det resulterende modifiserte siloksan vanligvis bli dårligere. Når siloksaninnholdet er under 25 vekt-% av reaktantene, får man et ubrukelig semifast produkt.

Når man fremstiller de modifiserte organopolysiloksaner ifølge foreliggende oppfinnelse, utføres selve podningen mest hensiktsmessig ved hjelp av en fritt-radikaldannende forbindelse, normalt organiske peroksyder, skjønt man også kan bruke andre forbindelser, f.eks. azo-forbindelser. Man kan også anvende ioniserende stråling for å frembringe dannelsen av de frie radikaler.

De mest egnede peroksydforbindelser har formelen ROOH, ROOR eller RCOOR hvor R er et organisk radikal. Spesifikke eksempler på peroksyder som kan brukes er t-butylhydroperoksyd, cumenhydroperoksyd, og decalinhydroperoksyd, dialkylperoksyder såsom di-t-butyl og dicumylperoksyd, cykliske peroksyder såsom ascaridol og 1,5-dimetylheksan-1,5-peroksyd, perestere såsom 5-butylperbenzoat, 5-butylperoksyisopropylkarbonat og t-butylperoktoat, ketoperoksyder såsom acetonperoksyd og cykloheksanonperoksyd. Man kan videre bruke diacylperoksyder såsom benzoylperoksyd.

Mengden av den fritt-radikaldannende forbindelse er ikke kritisk. Det vil i de fleste tilfeller være mer enn tilstrekkelig å anvende så lite som 0,05% av de mer aktive peroksyder. I de tilfeller hvor det er ønskelig å øke reaksjonshastigheten, kan man bruke opptil 3% eller mer av nevnte fritt-radikaldannende forbindelser.

Skjønt temperaturen ikke er kritisk, så er det foretrukket at podningen og tverrbindingen utføres ved temperaturer under ca. 150°C, fortrinnsvis ved temperaturer mellom 50 og 150°C.

Fremstillingen av de modifiserte organopolysiloksaner kan skje i nærvær eller i fravær av et inert organisk oppløsningsmiddel. I de tilfeller hvor man bruker reaktive monomerer kan man anvende et flyktig organisk oppløsningsmiddel for å regulere temperaturen ved fordampning og tilbakeløpskoking. Man kan anvende ethvert organisk oppløsningsmiddel som koker i området fra ca. 50 til ca.

129528

150°C og har en relativt lav kjedeoverføringskonstant.

Eksempler på egnede oppløsningsmidler er aromatiske hydrokarboner, f.eks. benzen, toluen, xylen, klorerte aromatiske hydrokarboner såsom klorbenzen, alifatiske hydrokarboner såsom pentan, heksan, oktan, cykloalifatiske hydrokarboner såsom 1,1-dimetylcyklopentan og cykloheksan. Andre oppløsningsmidler som kan anvendes er estere såsom metylacetat, etylacetat, propylacetat, n-butylacetat, amylacetat, isoamylacetat, metylbutyrat og etylvalerat.

Når man anvender et oppløsningsmiddel, bør det anvendes i mengder varierende fra ca. 2 til ca. 50%, fortrinnsvis fra ca. 10 til 40 vekt-% av sammensetningen, dvs. både oppløsningsmiddel og reaktanter.

Podingen og tverrbindingen skjer vanligvis samtidig, spesielt når hele mengden av poly-olefinisk monomer er tilstede under selve podningstrinnet. I en annen utførelse kan den poly-olefiniske monomer tilsettes det podede materiale etterat første podning er skjedd, og i dette tilfelle vil tverrbindingen skje som et separat trinn. I ethvert tilfelle vil bare de dispergerte partikler bli tverrbundet, mens resten av materialet vil forbli flytende. Produktene kan når dette er ønskelig skilles fra de uomsatte monomerer ved enhver vanlig kjent teknikk, f.eks. destillasjon, ekstraksjon eller selektiv fraksjonering.

Det er underforstått og velkjent at ved enhver podning så kan deler av det opprinnelig tilstedeværende organopolysiloksan forbli upodet. Det kan også som biprodukt være tilstede en viss mengde av organiske homopolymere som ikke er bundet til organopolysiloksanet. Begrepene "podet organosiloksan" eller "podet-modifisert polymer" slik de brukes her, betegner hele den polymere sammensetning hvor bare en del eller alle tilstedeværende organiske polymere er bundet til organopolysiloksanpolymeren, og som dessuten kan inneholde upodede organopolysiloksaner.

De således fremstilte modifiserte organopolysiloksaner kan brukes som elastomerer som lar seg herde ved romtemperatur. I et enkomponentsystem kan f.eks. den modifiserte polymer endeblokkeres med grupper som lar seg hydrolysere i fuktig atmosfære. Silaner med en generelle formel $X_{4-m}SiY_m$ hvor X er en relativt ureaktiv gruppe, såsom alkyl, alkoksy eller aryl, og Y er en

129528

acyloksy, oksimo, alkoksy, aryloksy, halogen, aminoksy, amido eller fosfatogruppe, og m er et tall 3 eller 4, kan tilsettes som endeblokkerende midler til den hydroksyl-terminerte modifiserte organopolysiloksan, hvorved man erstatter hydroksylgruppene med funksjonelle grupper av typen $\text{OSiX}_{4-m}\text{Y}_{m-1}$. Eksempler på disse silaner er metyltriacetoksysilan, isopropyltriacetoksysilan, isopropoksytriacetoksysilan, metyltriacetoksimosilan, metyltrisdietylaminoksysilan, metyltris(dietylfosfato)silan og lignende.

Vanligvis vil det endeblokkerende middel tilsettes den modifiserte organopolysiloksan straks etter at dette er dannet og stadig er varm. Under disse betingelser vil endehydroksylgruppene i de modifiserte organopolysiloksaner bli omdannet til hydrolyserbare funksjonelle grupper. Disse materialer kan så herdes ved at de bare eksponeres overfor luftfuktighet med eller uten ytterligere tilsatt vanndamp. Ved eksponering overfor fuktighet vil materialene herdes i tidsrom varierende fra et par minutter til flere timer eller døgn.

I tokomponentsystemet blir de hydroksyl-terminerte modifiserte organopolysiloksaner blandet med herdemidler, f.eks. polyalkoksysilaner med formelen $(\text{R}''\text{O})_z\text{SiR}'''_{4-z}$ eller polyalkoksysiloksaner hvor silisiumatomene er bundet gjennom Si-O-Si-bindinger, og hvor de gjenværende valenser i silisiumatomet er tilfredsstillet ved $\text{R}''\text{O}$ og R''' . I den ovennevnte formel representerer gruppene R'' og R''' monovalente hydrokarbonradikaler med mindre enn 8 karbonatomer, og z har verdien 3 eller 4. Eksempler på monovalente hydrokarbonradikaler er metyl, etyl, propyl, butyl, heksyl, fenyl, vinyl, allyl, etylallyl, butadienyl og lignende. De polyalkoksysilaner som kan brukes, innbefatter monoorganotrihydrokarbonoksysilaner, tetrahydrokarbonoksysilaner, alkylsilikater og delvis hydrolysater av slike silaner. Polyalkoksyforbindelsene, f.eks. etylortosilikat eller delvis hydrolyserte etylsilikater, såsom etylsilikat "40", som delvis består av dekaetyltetrasilikat, er representative eksempler på disse forbindelser. Andre anvendte herdningsmidler er etyltrimetoksysilan, metylbutoksydietoksysilan, propyltripropoksysilan, metyltrietoksysilan, etyltrietoksysilan, etylortosilikat og n -butyl-ortosilikat. Eksempler på alkylpolysilikater er etylpolysilikat, isopropylpolysilikat, butylpolysilikat, dimetyltetraetoksydisiloksan, trimetyl-

129528

pentabutoksytrisiloksan og lignende.

De nevnte polyalkoksysilaner og polyalkoksysiloksaner kan brukes enten alene eller sammen. De bør brukes i mengder varierende fra 0,5 til 20%, fortrinnsvis fra 1 til 10% basert på vekten av det organopolysiloksan som anvendes. Hvis den totale vekt av polyalkoksysilaner eller polyalkoksysiloksaner er under 0,5% basert på vekten av de modifiserte organopolysiloksaner, så er herdningshastigheten meget langsom. Hvis på den annen side den totale vekt av nevnte polyalkoksysilaner eller polyalkoksysiloksaner er omkring 10% basert på vekten av den modifiserte organopolysiloksaner, så vil herdningshastigheten ikke bli vesentlig redusert.

De modifiserte organopolysiloksanmaterialer blir herdet ved å blande de hydroksyl-terminerte organopolysiloksaner med polyalkoksysilaner eller polyalkoksysiloksaner i nærvær av en katalysator, fortrinnsvis et metallsalt eller en metallforbindelse. Metallkomponenten i katalysatoren er fortrinnsvis tinn, men den kan være bly, krom, antimon, jern, kadmium, barium, kalsium, titan, vismut eller magnesium. Eksempler på egnede salter er tinn-naftenat, blyoktoat, tinnoktoat, jernstearat, tinnoleat, anti-monoktoat, tinnbutyrat og lignende. Man kan videre bruke organo-tinnkatalysatorer såsom dibutyltinnndilaurat, bis(dibutylfenyltinn)-oksyd, bis-(acetoksydibutyltinn)oksyd, bis(tributyltinn)oksyd, dibutoksydibutyltinn, tri-t-butyltinnhydroksyd, trietyl-tinnhydroksyd, diamylidipropyliksyttinn, dioktyltinnndilaurat, difenyl-oktyl-tinnacetat, dodecyldietyl-tinnacetat, trioktyltinnacetat, trifenyl-tinnacetat, trifenyltinnlaurat, trifenyltinnmetakrylat, dibutyl-tinnbutoksyklorid og lignende. Disse katalysatorer kan dispergeres i et oppløsningsmiddel og så tilsettes de hydroksyl-terminerte, modifiserte organopolysiloksaner eller de kan dispergeres i et fyllstoff eller et annet additiv og deretter males sammen med en modifisert polymer. Eksempler på egnede hydrokarbonoppløsningsmidler er benzen, toluen, xylen og lignende. Man kan videre bruke halogenerte hydrokarboner såsom tetrakloretylen eller klorbenzener, organiske etere såsom dietyleter, dibutyleter og lignende, foruten hydroksylfrie flytende polysiloksaner. Det er foretrukket at det oppløsningsmiddel som brukes for dispergering av katalysatoren, er det samme, eller i det minste blandbart med det oppløsnings-

middel, som brukes ved dannelsen av de modifiserte organopolysiloksaner. Oppløsningsmidlet bør videre være tilstrekkelig flyktig til at det kan fordampe ved romtemperatur.

Disse modifiserte organopolysiloksaner kan opparbeides på vanlig måte for fremstilling av siloksanelastomerer. Når imidlertid materialene lagres før de brukes, er det vesentlig at enten katalysatoren eller polyalkoksysilanet eller polyalkoksysiloksanherdningsmidlet lagres separat. Sagt med andre ord så kan de hydroksylterminerte, modifiserte organopolysiloksaner, herdningsmidlet og fyllstoffet, hvis et slikt brukes, opparbeides, mens katalysatoren tilsettes like før bruk. I en annen fremgangsmåte kan mengden av organopolysiloksan, katalysator og fyllstoff, hvis et slikt anvendes, opparbeides på vanlig måte, og herdningsmidlet tilsettes like før bruk. Når man anvender et inert fyllstoff, så kan dette tilsettes enten de hydroksylterminerte, modifiserte organopolysiloksaner eller herdningsmidlet før man tilsetter katalysatoren, eller umiddelbart etter at reaktantene er kombinert. Når man blander de ovennevnte bestanddeler, vil man få en spontan herdning ved romtemperatur.

Den mengde katalysator som brukes i disse herdningssystemer kan variere fra 0,05 til 2 vekt-%, fortrinnsvis fra 0,1 til 1 vekt-% basert på sammensetningens vekt. Man kan, hvis det er ønskelig, anvende en blanding av to eller flere av de ovennevnte katalysatorer. Den mengde katalysator som tilsettes basissammensetningen er blant annet bestemt av de krav som stilles spesielt med hensyn til bearbeidelsestiden etc. Når f.eks. sammensetningen skal anvendes for driving eller tetting, er det vanligvis nødvendig med en arbeidstid fra 1 til 2 timer, og man må således tilsettes en så stor mengde katalysator at man ikke får en vesentlig stivning av sammensetningen i løpet av et kortere tidsrom. Vanligvis vil sammensetningen være klebefri i løpet av 2 - 4 timer etter at tettingen eller drivingen er utført, og i alt vesentlig herdet etter ca. 24 timer og fullstendig herdet etter 7 døgn. Tidsrommet kan variere noe med forandringer i luftfuktighet og temperatur.

Skjønt det ikke er særlig vesentlig, kan fyllstoffer inkorporeres i disse modifiserte organopolysiloksansammensetninger. Eksempler på egnede fyllstoffer er silisiumdioksyd, utfelt silisi-

129528

umdioksyd med høyt overflateareal samt silisiumdioksyd-aerogeler, såvel som grovere silisiumdioksyd, f.eks. diatome-jord, knust kvarts og lignende. Andre fyllstoffer som kan brukes er metall-oksyder såsom titanoksyd, jernoksyd, sinkoksyd, fibrøse fyllstoffer såsom asbest, fibrøst glass o.l. Videre kan man anvende organiske fyllstoffer med tiksotrop effekt, f.eks. litiumstearat og "Thixcin R", et castoroljederivat. Videre kan man i sammen-setningen tilsette additiver såsom pigmenter, antioksyderende midler, absorpsjonsstoffer for ultraviolet stråling etc.

De tverrbundne organopolysiloksaner er resistente overfor løseliggjørende effekter av oppløsningsmidler. Dette betyr at oppløsningsmidler som vanligvis oppløser tilsvarende ikke-tverrbundne partikkelformede stoffer har bare svakt svellende effekt på de foreliggende tverrbundne partikler. I tillegg til dette kan det nevnes at et ikke-tverrbundet system i nærvær av ca. 50% toluen brått vil forandre seg fra Newtonsk væske til en gellignende masse med tap av definitive partikler. En fjerning av oppløsningsmidlet i dette tilfelle, resulterer i et termoplastisk materiale. I det tverrbundne system vil man få en gradvis reduksjon av den Newtonske viskositet opp til 75% toluen. Over denne konsentrasjon blir oppløsningen tiksotrop og ved ca. 90% toluen, blir den igjen en Newtonsk væske. En undersøkelse av det tverrbundne materiale viser et nærvær av definitive partikler med bare svak svelling. Ved fjerning av oppløsningsmidlet vil materialet igjen bli en væske.

De tverrbundne, modifiserte organopolysiloksaner kan for-tynnes med en rekke oppløsningsmidler for forskjellige kommersielle anvendelser uten at man derved ødelegger de partikkelformede stoffer. De viser i dette tilfelle også bedret smørbarhet, øket varmestabilitet og stabilitet overfor hydrolyse. Materialene kan anvendes som smøremidler, hydraulisk væske, elastomere og plastiske tettemidler, innkapslingsmidler, klebemidler og beskyttende belegg.

De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen, og alle deler er pr. vekt hvis intet annet er angitt. Eksempelene 2 og 4 viser polysiloksanmaterialer inneholdende ikke-tverrbundne partikler.

129528

Eksempel 1

(a) En reaktor ble tilsatt 437,2 deler styren, 1256,1 deler butylakrylat, 1,7 deler 1,3-butylendimetakrylat, 1128,9 deler av en 400 centipoise hydroksyl-terminert polydimetylsiloksan og 8,47 deler di-t-butylperoksyd. Reaktoren ble renset med nitrogen og reaktantene holdt på 126-130°C i 4 timer med røring. De ureagerte monomerer ble fjernet ved forhøyet temperatur under et vakuum på ca. 1 mm Hg eller mindre.

Ca. 50 deler av det flytende produkt ble blandet med ca. 1,5 deler etylsilikat "40" og 0,5 deler dibutyltinnbutoksyklorid, helt over i en form og herdet ved romtemperatur ved en relativ fuktighet fra 30 til 70% i 7 døgn.

(b) Ca. 100 deler av den ovenfor beskrevne modifiserte organopolysiloksanpolymer ble tilsatt 25 deler toluen under røring og lagret i 24 timer i en lukket beholder. Toluenet ble deretter fjernet under et vakuum, hvorved man fikk en væske.

Ca. 50 deler av det flytende produkt ble blandet med ca. 1,5 deler etylsilikat "40" og 0,1 deler dibutyltinnbutoksyklorid, helt over i en form og herdet ved romtemperatur ved en relativ fuktighet på fra 30 til 70% i 7 døgn.

(c) Ca. 100 deler av den modifiserte organopolysiloksanpolymer fremstilt som beskrevet ovenfor, ble tilsatt 66,7 deler toluen under røring og lagret i 24 timer i en lukket beholder. Etter at toluenet var fjernet i vakuum, fikk man et flytende produkt.

Ca. 50 deler av dette ble blandet med 1,5 deler etylsilikat "40" og 0,5 deler dibutyltinnbutoksyklorid, helt over i en form og herdet ved romtemperatur ved en relativ fuktighet fra 30 til 70% i 7 døgn.

(d) Ca. 100 deler av den modifiserte organopolysiloksanpolymer fremstilt som beskrevet i eksempel 1 (a) ovenfor, ble blandet med ca. 150 deler toluen og lagret i 24 timer i en lukket beholder. Etter at toluenet var fjernet, ble 50 deler av det flytende produkt blandet med ca. 1,5 deler etylsilikat "40" og 0,5 deler dibutyltinnbutoksyklorid og herdet ved romtemperatur ved en relativ fuktighet fra 30 til 70% i 7 døgn.

De fysikalske egenskaper for de herdede modifiserte organopolysiloksaner fremstilt i eksemplene 1 (a-d), er angitt i tabell I.

129528

Eksempel 2

(a) En reaktor ble tilsatt 437,2 deler styren, 1256,1 deler butylakrylat, 1.128,9 deler 400 cp. hydroksyl-terminert polydimetylsiloksan og 8,47 deler di-t-butyl-peroksyd. Reaktoren ble rensset med nitrogen, hvorefter reaktantene ble holdt på 126-130°C i 4 timer under omrøring. De ureagerte monomere ble fjernet ved forhøyet temperatur i et vakuum på ca. 1 mm Hg eller mindre.

Ca. 50 deler av det flytende produkt ble blandet med ca. 1,5 deler etylsilikat "40" og 0,5 deler dibutyltinnbutoksyklorid, helt over i en form og herdet ved romtemperatur ved en relativ fuktighet fra 30 til 70% i 7 døgn.

(b) Ca. 100 deler av den modifiserte organopolysiloksan-polymer, fremstilt som beskrevet ovenfor, ble tilsatt 25 deler toluen under røring og lagret i 24 timer i en lukket beholder. Toluenet ble så fjernet under vakuum, hvorved man fikk et flytende produkt.

Ca. 50 deler av dette produkt ble blandet med ca. 1,5 deler etylsilikat "40" og 0,1 deler dibutyltinnbutoksyklorid, helt over i en form og herdet ved romtemperatur ved en relativ fuktighet fra 30 til 70% i 7 døgn.

(c) Ca. 100 deler av den modifiserte organopolysiloksan-polymer fremstilt som beskrevet ovenfor, ble tilsatt 66,7 deler toluen under omrøring og lagret i 24 timer i en lukket beholder. Etter at toluenet var fjernet under vakuum, fikk man et flytende produkt.

Ca. 50 deler av dette flytende produkt ble blandet med ca. 1,5 deler etylsilikat "40" og 0,5 deler dibutyltinnbutoksyklorid, helt over i en form og herdet ved romtemperatur ved en relativ fuktighet fra 30 til 70% i 7 døgn.

(d) Ca. 100 deler av den modifiserte organopolysiloksan-polymer fremstilt som beskrevet i eksempel 2 (a) ovenfor, ble blandet med ca. 150 deler toluen og lagret i 24 timer i en lukket beholder. Etter at toluenet var fjernet i vakuum, fikk man et termoplastisk materiale som ikke lot seg herde.

De fysikalske egenskaper for de ikke-tverrbundne, modifiserte organopolysiloksaner fra eksemplene 2 (a-d) er angitt i tabell I. Det fremgår at de fysikalske egenskaper i de tverrbundne

og i de ikke-tverrbundne systemer er ekvivalente, bortsett fra resistensen overfor oppløsningsmidler.

Tabell I

Eks.nr.	BDMA %	Toluen %	Fysikalske egenskaper				
			Strekfasthet kg/cm ²	Forlengelse %	Riv kg/cm	Hardhet Shore A	Modulus [*] kg/cm ²
1 (a)	0,1	0	41,0	204	8,6	34	16,0
(b)	0,1	20	38,8	177	10,7	32	15,2
(c)	0,1	40	46,7	186	6,8	33	17,5
(d)	0,1	60	31,4	156	4,7	28	15,7
2 (a)	0,0	0	53,0	197	6,1	32	20,6
(b)	0,0	20	42,0	156	8,3	33	19,6
(c)	0,0	40	37,5	140	8,3	32	20,0
(d)	0,0	60	(uherdbart termoplastisk materiale)				

BDMA = 1,3-butyldimetakrylat

^{*} = modulus ved 100 %'s forlengelse

Eksempel 3

(a) En reaktor ble tilsatt 999,2 deler styren, 820 deler butylakrylat, 9,12 deler allylmetakrylat, 1.212,8 deler 400 cp. hydroksyl-terminert polydimetylsiloksan foruten 9,12 deler di-t-butylperoksyd. Reaktoren ble rensert med nitrogen og reaktantene ble i 4 timer holdt på 126-130°C med røring. De ureagererte monomere ble fjernet ved forhøyet temperatur og ved et vakuum på ca. 1 mm Hg eller mindre.

Ca. 50 deler av det flytende produkt ble blandet med ca. 1,5 deler etylsilikat "40" og 0,5 deler dibutyltinnbutoksyklorid, helt over i en form og herdet ved romtemperatur ved en relativ fuktighet fra 30 til 70% i 7 døgn.

(b) Ca. 100 deler av den modifiserte organopolysiloksan-polymer fremstilt som beskrevet ovenfor, ble tilsatt 25 deler toluen under røring og lagret i 24 timer i lukket beholder. Toluenet ble så fjernet under et vakuum, hvorved man fikk et flytende produkt.

129528

Ca. 50 deler av det flytende produkt ble blandet med ca. 1,5 deler etylsilikat "40" og 0,1 deler dibutyltinnbutoksyklorid, helt over i en form og herdet ved romtemperatur ved en relativ fuktighet fra 30 til 70% i 7 døgn.

(c) Ca. 100 deler av den modifiserte organopolysiloksanpolymer fremstilt slik det er beskrevet ovenfor i eksempel 3 (a), ble tilsatt 66,7 deler toluen under røring og lagret i 24 timer i en lukket beholder. Etter at toluenet var fjernet under vakuum, fikk man et flytende produkt.

Ca. 50 deler av dette produkt ble blandet med ca. 1,5 deler etylsilikat "40" og 0,5 deler dibutyltinnbutoksyklorid, helt over i en form og herdet ved romtemperatur ved relativ fuktighet fra 30 til 70% i 7 døgn.

(d) Ca. 100 deler av den modifiserte organopolysiloksanpolymer fremstilt som beskrevet ovenfor i eksempel 3 (a), ble blandet med ca. 150 deler toluen og lagret i 24 timer i en lukket beholder. Etter å ha fjernet toluenet, ble ca. 50 deler av det flytende produkt blandet med ca. 1,5 deler etylsilikat "40" og 0,5 deler dibutyltinnbutoksyklorid og herdet ved romtemperatur ved en relativ fuktighet fra 30 til 70% i 7 døgn.

De fysikalske egenskaper for de herdede, modifiserte organopolysiloksaner fremstilt i eksempel 3 (a-d) er angitt i tabell II.

Eksempel 4

(a) En reaktor ble tilsatt 999,2 deler styren, 820 deler butylakrylat, 1.212,8 deler 400 cp. hydroksyl-terminert polydimetylsiloksan og 9,12 deler di-t-butylperoksyd. Reaktoren ble rensset med nitrogen, hvorefter reaktantene ble holdt på 126 - 130°C i 4 timer med røring. De ureagerede monomere ble fjernet ved forhøyet temperatur og et vakuum på ca. 1 mm Hg eller mindre

Ca. 50 deler av det flytende produkt ble blandet med ca. 1,5 deler etylsilikat "40" og 0,5 deler dibutyltinnbutoksyklorid, helt over i en form og herdet ved romtemperatur ved en relativ fuktighet på fra 30 til 70% i 7 døgn.

(b) : Ca. 100 deler av den modifiserte organopolysiloksanpolymer fremstilt som beskrevet ovenfor i eksempel 4 (a), ble tilsatt 25 deler toluen under røring og lagret i 24 timer i en lukket beholder. Toluenet ble så fjernet under et vakuum, hvorved man fikk et flytende produkt.

Ca. 50 deler av det flytende produkt ble blandet med ca. 1,5 deler etylsilikat "40" og 0,1 deler dibutyltinnbutoksyklorid, helt over i en form og herdet ved romtemperatur ved en relativ fuktighet fra 30 til 70% i 7 døgn.

(c) Ca. 100 deler av den modifiserte organopolysiloksanpolymer fremstilt som det er beskrevet ovenfor i eksempel 4 (a), ble tilsatt 66,7 deler toluen under røring og lagret i 24 timer i en lukket beholder. Etter at toluenet var fjernet i vakuum, fikk man et flytende produkt.

Ca. 50 deler av det flytende produkt ble blandet med ca. 1,5 deler etylsilikat "40" og 0,5 deler dibutyltinnbutoksyklorid, helt over i en form og herdet ved romtemperatur ved en relativ fuktighet fra 30 til 70% i 7 døgn.

(d) Ca. 100 deler av den modifiserte organopolysiloksanpolymer fremstilt som beskrevet ovenfor i eksempel 4 (a), ble blandet med ca. 150 deler toluen og lagret i 24 timer i en lukket beholder. Etter å ha fjernet toluenet i vakuum, fikk man et termoplastisk materiale som ikke lot seg herde.

De fysikalske egenskaper for de herdede, ikke-tverrbundne, modifiserte organopolysiloksaner fra eksempel 4 (a-d) er angitt i tabell II.

129528

Tabell II

Eks.nr.	AMA %	Toluen %	Fysikalske egenskaper				
			Strekfasthet kg/cm ²	Forlængelse %	Riv kg/cm	Hardhet Shore A	Modulus* kg/cm ²
3 (a)	0,5	0	95	284	63	90	59
(b)	0,5	20	88	222	57	89	63
(c)	0,5	40	84	208	60	89	64
(d)	0,5	60	96	281	52	90	62
4 (a)	0,0	0	87	204	70	88	73
(b)	0,0	20	79	141	31	87	76
(c)	0,0	40	86	182	36	90	74
(d)	0,0	60	(uherdbart termoplastisk materiale)				

AMA = Allylmetakrylat

* = Modulus ved 100 % forlængelse

Den ovennevnte tabell viser at når en ikke-tverrbundet, modifisert organopolysiloksan blir fortynnet med et organisk oppløsningsmiddel, f.eks. toluen, så blir det omdannet til et termoplastisk materiale når man fjerner oppløsningsmidlet, mens det tverrbundne system selv i nærvær av 60% oppløsningsmiddel, returnerer til sin opprinnelige flytende tilstand. Med fra 20-40% oppløsningsmiddel vil de fysikalske egenskaper, da spesielt forlengelsen og rivstyrken, være bedre beholdt i det tverrbundne system.

Eksempel 5

En reaktor ble tilsatt 1.820 deler styren, 4.160 deler butylakrylat, 3.987 deler hydroksyl-terminert polydimetylsiloksan, 75,6 deler di-t-butylperoksyd, 23,9 deler 1,3-butylen-dimetakrylat og 998 deler toluen. Reaktoren ble rensed med nitrogen, reaktantene ble oppvarmet til 136[±] 2°C i 4 timer med røring.

(a) Ca. 100 deler av den ovenfor fremstilte organopolysiloksansammensetning ble blandet med 10 deler metyltriacetoksysilan og ca. 11 deler litiumstearat og pålagt tidligere rensede og avgreasede substrater. Sammensetningen ble herdet ved romtemperatur

ved en relativ fuktighet fra 30 til 70% i 7 døgn, og så nedsenket i destillert vann i 7 døgn og deretter prøver i overensstemmelse med den fremgangsmåte, som er beskrevet i Federal Specification TT-S-230a, 4.3.9.

(b) Ca. 100 deler av den ovenfor beskrevne organopolysiloksan ble blandet med 10 deler metyltriacetoksysilan og ca. 22 deler "Thixcin-R" og pålagt tidligere rensede og avgreasede substrater. Sammensetningen ble herdet og prøvet i overensstemmelse med den fremgangsmåte som er beskrevet i eksempel 5 (a) ovenfor.

(c) I et lignende eksempel ble ca. 100 deler av den organopolysiloksan, hvis fremstillingsmåte er beskrevet i eksempel 3, blandet med ca. 10 deler metyltriacetoksysilan og 28 deler "Thixcin-R" og pålagt tidligere rensede og avgreasede substrater. Sammen-setningen ble herdet og prøvet i overensstemmelse med den fremgangs-måte, som er beskrevet i eksempel 5 (a) ovenfor.

(d) I overensstemmelse med den fremgangsmåte som er beskrevet i eksempel 5 ovenfor, ble det fremstilt en organopolysiloksan i fravær av 1,3-butyldimetakrylat.

Ca. 100 deler av denne modifiserte organopolysiloksan ble blandet med 10 deler metyltriacetoksysilan og 11 deler litiumstearat og pålagt tidligere rensede og avgreasede substrater. Sammensetningen ble herdet og prøvet slik det er beskrevet i eksempel 5 (a) ovenfor.

Resultatene av disse eksempler er vist i tabell III hvor de tverrbundne, podede organopolysiloksaner viser bedret adhesjon på både aluminium og glasssubstrater.

Tabell III

Eks.nr.	BDMA %	Toluen %	Fyllstoff		Adhesjon ved riv	
			Type	Deler	Glass kg/cm ²	Aluminium kg/cm ²
5 (a)	0,4	10	LS	11	0,43	12,8
(b)	0,4	10	T-R	22	1,10	0,79
(c)	0,4	10	T-R	28	1,03	0,86
(d)	0,0	10	LS	11	0,37	0,07 - 0,14

BDMA = 1,3-butyldimetakrylat
 LS = Litiumstearat
 T-R = "Thixcin-R"

129528

P a t e n t k r a v

1. Flytende organopolysiloksanmateriale med forbedret oppløsningsmiddelresistens, hvilket materiale kan herdes ved romtemperatur, inneholdende partikkelformet materiale dannet in situ ved podning av monomerer på en organopolysiloksanforbindelses hovedkjede, k a r a k t e r i s e r t v e d at det flytende organopolysiloksanmateriale er dannet fra en reaksjonsblanding omfattende:

1) 25-60 vekt-%, basert på reaktantenes vekt, av en organopolysiloksanforbindelse med viskositet på 100 - 20.000 centipoise ved 25°C, hvori organogruppene er fri for alifatisk umettethet og er valgt blant enverdige hydrokarbonradikaler, enverdige halogenerte hydrokarbonradikaler og cyanalkylradikaler,

2) en eller flere mono-olefinisk umettete monomerer valgt blant rettkjededede hydrokarboner, halogenerte rettkjededede hydrokarboner, vinylaromatiske forbindelser, umettete syrer, estere, amider eller nitriler,

3) 0,05 - 5 vekt-%, basert på vekten av mono-olefinisk umettet monomer, av en ikke-konjugert poly-olefinisk umettet monomer, idet det partikkelformede materiale er et tverrbundet materiale dannet ved podningskopolymerisasjon av 1), 2) og 3).

2. Flytende organopolysiloksanmateriale ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det er dannet fra en reaksjonsblanding hvor den ikke-konjugerte poly-olefiniske monomer utgjør fra 0,1 til 1,0% av vekten av den mono-olefiniske monomer.

(56) Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 806582, 860327, 869482
BRD utl. skrift nr. 1136104
U.S. patent nr. 2965593