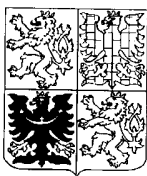


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 10.09.1998

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 22.12.1997

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1997/19757308

(33) Země priority: DE

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 17.01.2001
(Věstník č. 1/2001)

(86) PCT číslo: PCT/EP98/05777

(87) PCT číslo zveřejnění: WO99/32551

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 2367

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 G 77/18

C 08 G 77/08

C 08 K 5/521

(71) Přihlašovatel:

WACKER-CHEMIE GMBH, München, DE;

(72) Původce:

Dorsch Norman, Burghausen, DE;

Heinrich Rudolf, Emmerting, DE;

Sommer Oswin, Burghausen, DE;

Oberneder Stefan, Burghausen, DE;

Hechtl Wolfgang, Burghausen, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Organopolysiloxanové hmoty zesít'ovatelné na elastomery za odštěpení alkoholů

(57) Anotace:

Při způsobu výroby organopolysiloxanu s koncovými alkoxylovými skupinami reaguje (A) organopolysiloxan s koncovými OH-skupinami s (B) alkoxysilanem, který obsahuje nejméně tři alkoxylové skupiny a/nebo jeho dílčím hydrolyzátem v přítomnosti (C) kyselého esteru kyseliny fosforečné obecného vzorce (I) $(HO)_aOP(-O-[(CR^{12})_b-O]_c[(CR^{22})_d]_e-L-M$, kde znamená a hodnotu 1 nebo 2, R^1 a R^2 vodík, methylový nebo hydroxylový zbytek, b a d hodnotu 2 nebo 3, c celé číslo od 2 do 15, e hodnotu 0 nebo 1, L zbytek vybraný ze skupin -O-, -COO-, -OOC-, -CONR³-, -NR⁴CO- a -CO-, R^3 a R^4 vodík nebo alkylový zbytek s 1 až 10 uhlíkovými atomy a M jednosytný uhlovodíkový zbytek s 1 až 20 uhlíkovými atomy případně substituovaný hydroxylovými skupinami, fluorem, chlorem, bromem, alkoxyalkylovými skupinami s 1 až 10 uhlíkovými atomy nebo kyanovými skupinami, s tím, že zbytky R^1 a R^2 mohou na každém atomu uhlíku nést pouze jeden hydroxylový zbytek.

Ing. Miroslav Větrný
advokát
120 00 PRAHA 2, Hlávka 2

Organopolysiloxanové hmoty zesíťovatelné na elastomery za odštěpení alkoholů

Oblast techniky

Vynález se týká výroby organopolysiloxanu s koncovými alkoxyskupinami a použití těchto organopolysiloxanů jako součásti RTV-1-alkoxylových hmot.

Pojem organopolysiloxany má v rámci předloženého vynálezu zahrnovat dimerní, oligomerní a polymerní siloxany.

Dosavadní stav techniky

Organopolysiloxanové hmoty, které se za vyloučení vlhkosti mohou skladovat a za přístupu vlhkosti při teplotě místnosti zesíťují za odštěpení alkoholů, tak zvané RTV-1-alkoxylové hmoty, jsou již dlouho známé. Sestávají v podstatě z organopolysiloxanů s koncovými organoxyloxy-skupinami a z dalších složek, zesíťujícího prostředku s nejméně třemi hydrolyzovatelnými skupinami, katalyzátoru a případně aditiv. Výhodou těchto RTV-1-alkoxylových systémů je, že při procesu zesíťování se uvolňují jako štěpné produkty nepáchající, neutrální a životní prostředí nepoškozující alkoholy.

Organopolysiloxany s koncovými alkoxyskupinami se vyrábějí reakcemi organopolysiloxanů s koncovými skupinami -OH s alkoxysilany. To se popisuje příkladně v US-A 4 942 211. Nevýhodou u tohoto způsobu je, že reakce při teplotě

místnosti trvá několik hodin. Při zvýšené teplotě se sice doba reakce zkrátí, je ale stále ještě tak dlouhá, že se musí čekat, než se s vytvořenými organopolysiloxany s koncovými alkoxy skupinami a dalšími složkami mohou vyrobit RTV-1-alkoxylové hmoty.

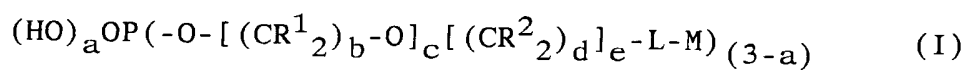
Urychlení reakce organopolysiloxanů s koncovými -OH skupinami s alkoxysilany pomocí různých katalyzátorů je známé. Příkladně se v EP-A 763 557 provádí reakce v přítomnosti kyselých esterů kyseliny dialkylfosforečné. Estery kyseliny dialkylfosforečné se po reakci musí deaktivovat báze, protože jinak organopolysiloxany s koncovými alkoxy skupinami depolymerují a jejich schopnost zesíťení se ztrácí.

Vynález si klade za úkol, vyrobit organopolysiloxan s koncovými alkoxylovými skupinami pro RTV-1-alkoxylové hmoty co možná nejjednodušším způsobem.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob výroby organopolysiloxanu s koncovými alkoxylovými skupinami, při kterém reaguje

- (A) organopolysiloxan s koncovými OH-skupinami s
- (B) alkoxysilanem, který obsahuje nejméně tři alkoxylové skupiny a/nebo jeho dílčím hydrolyzátem v přítomnosti
- (C) kyselého esteru kyseliny fosforečné obecného vzorce (I)



kde znamená

- a hodnotu 1 nebo 2,
- R^1 a R^2 vodík, methylový nebo hydroxylový zbytek,
- b a d hodnotu 2 nebo 3,
- c celé číslo od 2 do 15,
- e hodnotu 0 nebo 1,
- L zbytek vybraný ze skupin -O-, -COO-, -OOC-, -CONR³-,
-NR⁴CO- a -CO-,
- R^3 a R^4 vodík nebo alkylový zbytek s 1 až 10 uhlíkovými
atomy a
- M jednosytný uhlovodíkový zbytek s 1 až 20 uhlíkovými
atomy případně substituovaný hydroxylovými skupinami,
fluorem, chlorem, bromem, alkoxyalkylovými skupinami s
1 až 10 uhlíkovými atomy nebo kyanovými skupinami,

s tím, že zbytky R^1 a R^2 mohou na každém atomu uhlíku nést pouze jeden hydroxylový zbytek.

Proces probíhá již při teplotě místnosti selektivně s mimořádně vysokou reakční rychlostí, takže bezprostředně po smísení komponent (A), (B) a (C) se může vytvořený organopolysiloxan s koncovými alkoxylovými skupinami případně po přimíšení dalších součástí použít jako RTV-1-alkoxylová hmota.

Další výhoda tohoto způsobu spočívá v tom, že při něm neprobíhají žádné vedlejší reakce a příkladně na lineárním organopolysiloxanu nebyla pozorována tvorba T- a Q-jednotek.

Kyselé estery kyseliny fosforečné (C) se nemusí bezprostředně po reakci deaktivovat.

S výhodou znamená c celé číslo s hodnotou 2 až 10, obzvláště 2, 3, 4 nebo 5.

S výhodou znamená L zbytek -O-.

S výhodou znamená M uhlovodíkový zbytek s 1 až 20 uhlíkovými atomy případně substituovaný alkoxyalkylovými skupinami s 1 až 10 uhlíkovými atomy, obzvláště nesubstituovaný uhlovodíkový zbytek s 5 až 18 uhlíkovými atomy.

S výhodou znamenají R^1 a R^2 vodík.

S výhodou mají b a d hodnotu 2.

Jako organopolysiloxan s koncovými skupinami -OH (A) se s výhodou použijí lineární α, ω -dihydroxypoly-(diorganosiloxany obecného vzorce (II)



kde znamená

- R jednosytné uhlovodíkové zbytky s 1 až 8 uhlíkovými atomy případně substituované fluorem, chlorem, bromem, alkoxyalkylovými skupinami s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo kyanovými skupinami a
- m znamená takové hodnoty, které odpovídají viskozitě organopolysiloxanu (A) s koncovými OH- skupinami 0,05 až 1000 Pa.s.

Příklady uhlovodíkových zbytků R jsou lineární a cy-

klické nasycené a nenasycené alkylové zbytky, jako methylový zbytek, arylové zbytky jako fenylový zbytek, alkarylové zbytky jako tolylový zbytek a aralkylové zbytky jako benzylový zbytek.

Výhodné jako zbytek R jsou nesubstituované uhlovodíkové zbytky s 1 až 6 uhlíkovými atomy, přičemž methylový zbytek je obzvláště výhodný.

Organopolysiloxany (A) mají s výhodou viskozitu 100 až 700 000 mPa.s, obzvláště 20 000 až 350 000 mPa.s, vždy měřeno při teplotě 23 °C.

Alkoxysilany (B) mají s výhodou obecný vzorec (III)



kde znamená

R^5 a R^6 jednosytné uhlovodíkové zbytky s 1 až 13 uhlíkovými atomy případně substituované fluorem, chlorem, bromem, alkoxyalkylovými skupinami s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo kyanovými skupinami a

μ hodnotu 0 nebo 1.

Částečné hydrolyzáty alkoxysilanu (B) vznikají hydrolýzou a kondenzací obzvláště 2 až 4 alkoxysilanů. Částečné hydrolyzáty (B) jsou příkladně hexamethoxydisiloxan a hexaethoxydisiloxan.

S výhodou znamenají R^5 a R^6 vždy nesubstituované uhlovodíkové zbytky s 1 až 6 uhlíkovými atomy, obzvláště

methylové, ethylové a propylové zbytky.

Kyselé estery kyseliny fosforečné (C) obecného vzorce (I) stabilizují RTV-1-alkoxylové hmoty vyrobené z organopolysiloxanů s koncovými alkokyskupinami při skladování. Obzvláště zůstává téměř konstantní doba tvorby povlaku RTV-1-alkoxylových hmot a je rovněž podchyceno i zbarvování.

V obecných vzorcích (I) až (III) jsou všechny zbytky R, R^1 až R^6 a rovněž všechny indicie a, b, c, d, e, m a μ nezávisle na sobě stejné nebo rozdílné.

Ve všech vzorcích platí čtyřmocnost křemíkového atomu. Příkladně je $n + o$ nejvýše 4.

Kyselé estery kyseliny fosforečné (C) se přidávají v množství 0,1 až 50 hmotnostních dílů, obzvláště 2 až 20 hmotnostních dílů, vztaženo na 500 hmotnostních dílů organopolysiloxanu (A) s koncovými OH- skupinami.

Přídavek alkokysilanu (B) k organopolysiloxanům s koncovými OH- skupinami (A) se provádí s výhodou v přebytku z hlediska stechiometrických poměrů. Aby mohla reakce organopolysiloxanů s koncovými OH- skupinami (A) s alkokysilany (B) proběhnout pokud možno úplně, může se s výhodou použít 10 až 60 hmotnostních dílů, obzvláště 20 až 50 hmotnostních dílů alkokysilanu (B) na 500 hmotnostních dílů organopolysiloxanu (A) s koncovými OH- skupinami. Přbytek alkokysilanu (B) nezreagovaný při reakci není v organopolysiloxanu s koncovými organoxylovými skupinami ani v RTV-1-alkoxylových hmotách nevýhodný a může proto zůstat v reakčním produktu. Přbytek alkokysilanu (B) působí jako zesíťující komponenta v RTV-1-alkoxylových hmotách.

Reakce se s výhodou provádí při teplotách + 20 až + 50 °C, obzvláště při teplotě místnosti. Reakční doba činí v závislosti na použitých alkokoxysilanech (B) 1 až 20 minut.

Reakční doba se při reakci řídí jednak reaktivitou použitého alkokoxysilanu (B), jednak podle použitého kyselého esteru kyseliny fosforečné (C).

Obzvláště výhodně činí reakční doba při teplotě místnosti 2 - 5 minut, což je právě pro výrobu RTV-1-alkoxylových hmot způsobem v jednom kroku výhodné.

Vynález se týká také RTV-1-alkoxylových hmot, které obsahují reakční produkt vyrobený výše popsáním způsobem, který jako podstatnou složku obsahuje organopolysiloxan s koncovými alkokoxylovými skupinami.

Navíc k výše uvedeným složkám mohou RTV-1-alkoxylové hmoty obsahovat další známé složky.

Další složky, které se s výhodou mohou použít při přípravě RTV-1-alkoxylových hmot jsou bis(trialkokoxysilyl) alkany s 1 až 12 uhlíkovými atomy, u kterých mají alkokoxylové zbytky význam OR^6 , příkladně bis(triethoxysilyl)ethan.

Dále se pak mohou při přípravě RTV-1-alkoxylových hmot používat kondenzační katalyzátory, zpevňující plnicí látky, nezpevňující plnicí látky, pigmenty, rozpustná barviva, vonné látky, změkčovadla, jako třeba při teplotě místnosti kapalné dimethylpolysiloxany s koncovými blokačními trimethylsiloxoxylovými skupinami nebo estery kyseliny fosforečné, fungicidy, organopolysiloxany pryskyřičného druhu, včetně orga-

nopolysiloxanů sestávajících z $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}^-$ a $\text{SiO}_{4/2}^-$ jednotek, čistě organické pryskyřice, jako homopolymery nebo směsné polymery akrylonitrilu, styrenu, vinylchloridu nebo propylenu, přičemž se takové čistě organické pryskyřice, obzvláště směsné polymery styrenu a n-butylakrylátu mohou vyrábět již v přítomnosti diorganopolysiloxanů obsahujících v koncových jednotkách vždy jednu hydroxylovou skupinu vázanou Si-vazbou polymerací uvedených monomerů pomocí volných radikálů, dále inhibitory koroze, polyglykoly, které mohou být esterifikovány a/nebo etherifikovány, inhibitory oxidace, stabilizátory proti zvýšeným teplotám, rozpouštědla, prostředky k ovlivnění elektrických vlastností, jako vodivé saze, prostředky na ochranu proti plameni, prostředky na ochranu před světlem, prostředky na prodloužení doby do tvorby povrchové vrstvy, jako silany s merkaptoalkylovými zbytky vázanými vazbou SiC, a rovněž prostředky ke tvorbě buněk, příkladně azodikarbonamid. Rovněž se mohou přidávat prostředky ke zlepšení přilnavosti, s výhodou amino-alkyl-funkční silany jako *gamma*-aminopropyltriethoxysilan.

S výhodou se použijí kondenzační katalyzátory. RTV-1-alkoxylové hmoty mohou podle vynálezu obsahovat libovolné kondenzační katalyzátory, které se i dosud používají při výrobě hmot, které jsou za vyloučení vody skladovatelné, za přístupu vody při teplotě místnosti zesíťují na elastomery.

Příklady takových kondenzačních katalyzátorů jsou organické sloučeniny cínu, zinku, zirkonia, titanu a hliníku. Výhodné z těchto kondenzačních katalyzátorů jsou butyltitanáty a organické sloučeniny cínu, jako di-n-butylcindi-acetát, di-n-butylcindilaurát, a reakční produkty silanů nebo jejich oligomerů, které obsahují jako hydrolyzovatelné skupiny v molekule nejméně dva jednosytné uhlovodíkové zbytky,

případně substituované alkoxy skupinou, s diorganocíndiacyláty, přičemž v těchto reakčních produktech jsou všechny vazby atomu cínu nasyceny atomy kyslíku ve vazbě =SiOSn= , případně jednosytnými organickými zbytky, vázanými vazbou SnC- .

S výhodou obsahují RTV-1-alkoxylové hmoty plniva. Příklady plniv jsou nezpevňující plniva, tedy plniva s povrchem BET až do $50 \text{ m}^2/\text{g}$, jako křemen, infusoriová hlínka, křemičitan vápenatý, křemičitan zirkoničitý, zeolity, prášky oxidů kovů, jako oxidy hliníku, titanu, železa nebo oxid zinečnatý, případně jejich směsné oxidy, síran barnatý, uhličitan vápenatý, sádra, nitrid křemíku, karbid křemíku, nitrid boru, skelný prášek a prášek z plastických hmot, jako příkladně prášek polakrylnitrilu; zpevňující plniva, tedy plniva s povrchem BET větším než $50 \text{ m}^2/\text{g}$, jako pyrogeně vyrobená kyselina křemičitá, srážená kyselina křemičitá, saze, jako retortové saze a acetylenové saze a směsné oxidy křemík-hliník s větším povrchem BET; vláknitá plniva jako asbest a rovněž vlákna z plastických hmot.

Uvedená plniva se mohou hydrofobizovat, příkladně ošetřením organosilany případně organosiloxany nebo kyselinou stearovou nebo etherifikací hydroxylových skupin na alkoxylové skupiny. Může se použít jeden druh plniva, může se ale také použít směs nejméně dvou plniv.

Při použití kyseliny křemičité samotné jako jediného plniva se mohou vyrábět transparentní RTV-1-alkoxylové hmoty.

K zesítnění RTV-1-alkoxylových hmot postačí obvyklý obsah vody ve vzduchu. Zesítnění, pokud se požaduje, je možné provádět za vyšších nebo nižších teplot, než je

teplota místnosti, příkladně při $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ nebo při $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

RTV-1-alkoxylové hmoty podle vynálezu se výborně hodí příkladě jako těsnicí hmoty pro spáry, včetně kolmo probíhajících spár, a podobných dutin o světlé šířce příkladně 10 až 40 mm, příkladně na budovách, pozemních vozidlech, vodních a leteckých dopravních prostředcích, nebo jako lepidla nebo tmelící hmoty příkladně při zhotovování oken nebo při výrobě vitrin, rovněž také k výrobě příkladně ochranných povlaků, nebo jako elastická tvarová tělesa a rovněž pro izolaci elektrických nebo elektronických zařízení.

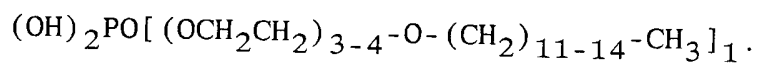
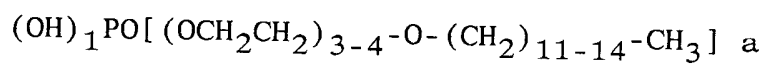
V dále popsáných příkladech se všechny údaje vztahují na díly s procentní sazbou hmotnosti, pokud není uvedeno jinak. Dále jsou všechny údaje viskozity vztaženy k teplotě $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pokud není uvedeno jinak, provádí se dále uvedené příklady při tlaku okolní atmosféry, tedy asi při 1000 hPa, a při teplotě místnosti, tedy asi při $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, při teplotě, která se ustaví po smíchání reakčních složek při teplotě místnosti bez dodatečného ohřevu nebo chlazení.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

V planetovém misiči s připojením na vakuum se za nepřístupu vody smísí 500 g dimethylpolysiloxanu, který v koncových jednotkách obsahuje vždy jednu hydroxylovou skupinu a má viskozitu 80 000 mPa.s při teplotě $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ s 350 g polydimethylsiloxanu s trimethylsiloxylými skupinami v konco-

vých jednotkách a o viskozitě $100 \text{ m}^2/\text{s}$ (23°C) a 10 g směsi alkoxylovaných esterů kyseliny fosforečné vzorců



Bezprostředně nato se najednou přidá 25 g methyltrimethoxysilanu a homogenizuje se ve vakuu po dobu 5 minut. Potom se v uvedeném pořadí přidá za dodržení podmínek techniky míchání obvyklé pro RTV-1-hmoty :

13,5 g *gama*-aminopropyltriethoxysilanu,

80,0 g pyrogenní, hydrofilní kyseliny křemičité s povrchem $150 \text{ m}^2/\text{g}$ podle BET a

5,0 g reakčního produktu, který se vyrobí šestihodinovým zahříváním směsi sestávající ze 4 dílů tetraethylsilikátu a 2,2 dílu di-n-butylcindiacetátu na teplotu 120°C při tlaku okolní atmosféry za míchání a současného oddestilování vznikajícího ethylesteru kyseliny octové.

Po homogenizaci ve vakuu se kompaund plní do obalů těsných proti pronikání vlhkosti. Po uplynutí různých časových intervalů se odebírají vzorky a stanovuje se doba tvorby povrchové vrstvy ze vzniklého elastomeru (při teplotě 25°C /50 % vlhkosti vzduchu). Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Stanovují se následující mechanické vlastnosti elastomeru :

Shore A : 10
Pevnost v tahu : $1,0 \text{ N/mm}^2$
Protažení : 560 %
Odpor proti pokračování trhliny : $2,7 \text{ N/mm}$
Hodnota napětí při 100 % protažení : $0,2 \text{ N/mm}^2$.

P ř í k l a d 2

Postupuje se analogicky jako v příkladu 1. K 600 g α, ω -dihydroxypolydimethylsiloxanu z příkladu 1 se v uvedeném pořadí přimísí následující ingredience :

280,0 g polydimethylsiloxanu s koncovými skupinami $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3-$
10,0 g alkoxylovaného esteru kyseliny fosforečné podle
příkladu 1
25,0 g vinyltrimethoxysilanu
15,0 g *gamma*-aminopropyltriethoxysilanu
70,0 g pyrogenní, hydrofilní kyseliny křemičité s povrchem
 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ podle BET a
5,0 g reakčního produktu z tetraethylsilikátu a di-n-
butylcindiacetátu podle příkladu 1.

Doba tvorby povrchové vrstvy ze vzniklého elastomeru je uvedena v tabulce 1.

P ř í k l a d 3

Postupuje se analogicky jako v příkladu 1. K 500 g α, ω -dihydroxypolydimethylsiloxanu z příkladu 1 se v uvedeném pořadí přimísí následující ingredience :

380,0 g polydimethylsiloxanu s koncovými skupinami $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3-$

- 10,0 g alkoxylovaného esteru kyseliny fosforečné podle příkladu 1
- 25,0 g methyltrimethoxysilanu
- 10,0 g 3-(2-aminoethylamino)-propyltrimethoxysilanu
- 70,0 g pyrogenní, hydrofilní kyseliny křemičité s povrchem $150 \text{ m}^2/\text{g}$ podle BET a
- 4,0 g reakčního produktu z tetraethylsilikátu a di-n-butylcindiaceátu podle příkladu 1.

Doba tvorby povrchové vrstvy ze vzniklého elastomeru je uvedena v tabulce 1.

P ř í k l a d 4

Postupuje se analogicky jako v příkladu 1. Smísí se :

- 500,0 g α, ω -dihydroxypolydimethylsiloxanu podle příkladu 1
- 380,0 g polydimethylsiloxanu s koncovými skupinami $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3-$
- 10,0 g alkoxylovaného esteru kyseliny fosforečné podle příkladu 1
- 25,0 g methyltrimethoxysilanu
- 8,0 g γ -aminopropyltriethoxysilanu
- 70,0 g pyrogenní, hydrofilní kyseliny křemičité s povrchem $150 \text{ m}^2/\text{g}$ podle BET a
- 4,0 g reakčního produktu z tetraethylsilikátu a di-n-butylcindiaceátu podle příkladu 1.

Doba tvorby povrchové vrstvy ze vzniklého elastomeru je uvedena v tabulce 1.

P ř í k l a d 5

Postupuje se analogicky jako v příkladu 1. Smísí se :

- 500,0 g α, ω -dihydroxypolydimethylsiloxanu podle příkladu 1
 380,0 g polydimethylsiloxanu s koncovými skupinami $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3-$
 10,0 g alkoxylovaného esteru kyseliny fosforečné podle
 příkladu 1
 25,0 g vinyltrimethoxysilanu
 25,0 g aminofunkčního siloxanu : ekvilibrovaný produkt z
 aminopropyltriethoxysilanu a kondenzátu/hydrolyzátu
 z methyltriethoxysilanu s aminovým číslem 2,2
 70,0 g pyrogenní, hydrofilní kyseliny křemičité s povrchem
 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ podle BET a
 5,0 g reakčního produktu z tetraethylsilikátu a di-n-
 butylcindiaceátu podle příkladu 1.

Doba tvorby povrchové vrstvy ze vzniklého elastomeru je uvedena v tabulce 1.

Tabulka 1 (doby v minutách)

Doba uložení bez pří- stupu vlhkosti	Příklad 1		Příklad 2		Příklad 3		Příklad 4		Příklad 5	
	TM	50°C	TM	50°C	TM	50°C	TM	50°C	TM	50°C
7 dní	17	20	15	20	10	10	40	42	15	25
14 dní	18	20	17	25	10	12	38	45	16	35
21 dní	20	25	18	30	14	17	35	50	15	30

TM - teplota místnosti

P ř í k l a d 6

V planetovém mísiči s připojením na vakuum se za nepřístupu vody homogeně smísí 600 g polydimethylsiloxanu, který v koncových jednotkách obsahuje vždy jednu hydroxylovou skupinu a má viskozitu 80 000 mPa.s při teplotě 23 °C, 300 g polydimethylsiloxanu s trimethylsiloxyllovými skupinami v koncových jednotkách a o viskozitě 100 m²/s při teplotě 23 °C a 10 g alkoxylovaných esterů kyseliny fosforečné podle příkladu 1.

Bezprostředně nato se přidá 35 g methyltrimethoxysilanu a homogenizuje se ve ještě po dobu 5 minut. Potom se v uvedeném pořadí přidají za dodržení podmínek techniky míchání obvyklé pro RTV-1-hmoty postupně následující ingredience :

15,0 g *gama*-aminopropyltriethoxysilanu,
70,0 g pyrogenní, hydrofilní kyseliny křemičité se specifickým povrchem 150 m²/g podle BET a
5,0 g reakčního produktu z tetraethylsilikátu a di-n-butylcindiacetátu podle příkladu 1.

Po homogenizaci za sníženého tlaku se kompaund plní do obalů těsných proti pronikání vlhkosti. Po jednodenním skladování při teplotě místnosti se stanoví doba tvorby povrchové vrstvy 10 minut (při teplotě 25 °C/50 % relativní vlhkosti vzduchu). Po dalším 7-mi denním skladování při teplotě 50 °C činí doba tvorby povrchové vrstvy 15 minut.

P ř í k l a d 7

Opakuje se příklad 6. Do předsměsi stejného složení se však následující ingredience přidají ve změněném pořadí :

70,0 g pyrogenní, hydrofilní kyseliny křemičité se specifickým povrchem $150 \text{ m}^2/\text{g}$ podle BET
15,0 g *gama*-aminopropyltriethoxysilanu
5,0 g reakčního produktu z tetraethylsilikátu a di-n-butylcíndiacetátu podle příkladu 1.

Po homogenizaci za sníženého tlaku se kompaund plní do obalů těsných proti pronikání vlhkosti. Po jednodenním skladování při teplotě místnosti se stanoví doba tvorby povrchové vrstvy 10 minut (při teplotě $25^\circ\text{C}/50\%$ relativní vlhkosti vzduchu). Po dalším 7-mi denním skladování při teplotě 50°C činí doba tvorby povrchové vrstvy 15 minut.

P ř í k l a d 8

Opakuje se příklad 6. Do předsměsi stejného složení se přidají další ingredience následovně :

70,0 g pyrogenní, hydrofilní kyseliny křemičité se specifickým povrchem $150 \text{ m}^2/\text{g}$ podle BET
5,0 g reakčního produktu z tetraethylsilikátu a di-n-butylcíndiacetátu podle příkladu 1.

Po homogenizaci za sníženého tlaku se kompaund uloží po dobu 3 hodiny za vyloučení vlhkosti a následně se přimísí 15,0 g *gama*-aminopropyltriethoxysilanu . Po opakované homogenizaci za sníženého tlaku se kompaund plní do obalů těsných proti pronikání vlhkosti. Po jednodenním skladování při teplotě místnosti se stanoví doba tvorby povrchové vrstvy 12 minut (při teplotě $23^\circ\text{C}/50\%$ relativní vlhkosti vzduchu). Po dalším 7-mi denním skladování při teplotě 50°C činí doba tvorby povrchové vrstvy 15 minut.

Příklady 6 až 8 ukazují, že pořadí přidávání látky pro zlepšení přilnavosti *gama*-aminopropyltriethoxysilanu má na dobu tvorby povrchové vrstvy zanedbatelný význam. Okamžitá neutralizace alkoxylovaných esterů kyseliny fosforečné zásadickou látkou ke zlepšení přilnavosti tak není nutná.

P ř í k l a d 9

V planetovém mísiči s připojením na vakuum se za nepřístupu vody homogeně smísí 550 g polydimethylsiloxanu s koncovými hydroxylovými skupinami a viskozitou 80 000 mPa.s při teplotě 23 °C, 325 g polydimethylsiloxanu s trimethylsiloxylovými skupinami v koncových jednotkách, 50 g methyltrimethoxysilanu a 10 g alkoxylovaného esteru kyseliny fosforečné podle příkladu 1. Asi po 10 minutách se přidají následující ingredience a promíchá se do vzniku homogení veškeré hmoty :

15,0 g *gama*-aminopropyltriethoxysilanu

73,0 g pyrogenní, hydrofilní kyseliny křemičité se specifickým povrchem 150 m²/g podle BET

5,0 g reakčního produktu z tetraethylsilikátu a di-n-butylcindiacetátu podle příkladu 1 a

200,0 g mleté křídý ošetřené kyselinou stearovou.

Po jednodenním skladování při teplotě místnosti se stanoví doba tvorby povrchové vrstvy 15 minut. Po dalším 7-mi denním skladování při teplotě 50 °C činí doba tvorby povrchové vrstvy 20 minut.

P ř í k l a d 10

Příklad 9 se opakuje, avšak s tou změnou, že se místo mleté křídý ošetřené kyselinou stearovou použije stejné množství mleté, neošetřené křídý.

Po jednodenním skladování při teplotě místnosti se stanoví doba tvorby povrchové vrstvy 20 minut, po dalším 7-mi denním skladování při teplotě 50 °C činí doba tvorby povrchové vrstvy 25 minut.

P ř í k l a d 11

Příklad 9 se opakuje, avšak s tou změnou, že se místo 73 g pyrogení, hydrofilní kyseliny křemičité se specifickým povrchem 150 m²/g podle BET přimísí jen 50 g a místo 200 g mleté křídý ošetřené kyselinou stearovou se použije stejné množství srážené křídý ošetřené kyselinou stearovou s povrchem 19 m²/g.

Po jednodenním skladování při teplotě místnosti se stanoví doba tvorby povrchové vrstvy 15 minut, po dalším 7-mi denním skladování při teplotě 50 °C činí doba tvorby povrchové vrstvy 25 minut.

P ř í k l a d 12

Postupuje se analogicky jako v příkladu 1. V následujícím pořadí se smísí :

93,0 g α,ω -dihydroxypolydimethylsiloxanu podle příkladu 1
1,2 g alkoxylovaného esteru kyseliny fosforečné podle
příkladu 1 a

3,5 g methyltrimethoxysilanu.

Měří se viskozita směsi, byly naměřeny následující hodnoty :

po 1 hodině	64 000 mPa.s
po 2 hodinách	64 400 mPa.s
po 3 hodinách	60 800 mPa.s

P ř í k l a d 13 (srovnávací příklad)

Postupuje se analogicky jako v příkladu 1. V následujícím pořadí se smísí :

95,3 g α , ω -dihydroxypolydimethylsiloxanu podle příkladu 1
1,2 g di-2-ethylhexylfosfátu (podle EP-A 763 557) a
3,5 g methyltrimethoxysilanu.

Měří se viskozita směsi, byly naměřeny následující hodnoty :

po 1 hodině	32 000 mPa.s
po 2 hodinách	12 000 mPa.s
po 3 hodinách	2 000 mPa.s

Di-2-ethylhexylfosfát depolymeruje organopolysiloxan s koncovými alkoxylovými skupinami.

2000-05-22 11:11:11
2000-05-22 11:11:11

P A T E N T O V É N Á R O K Y

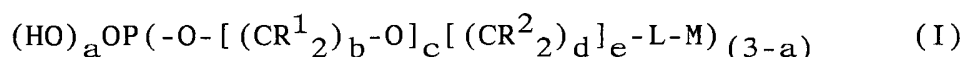
1. Způsob výroby organopolysiloxanu s koncovými organyl-
oxylovými skupinami,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se nechá reagovat

(A) organopolysiloxan s koncovými OH-skupinami s

(B) alkokysilanem, který obsahuje nejméně tři alkoxylové
skupiny a/nebo jeho dílčím hydrolyzátem v přítomnosti

(C) kyselého esteru kyseliny fosforečné obecného vzorce (I)



kde znamená

a hodnotu 1 nebo 2,

R¹ a R² vodík, methylový nebo hydroxylový zbytek,

b a d hodnotu 2 nebo 3,

c celé číslo od 2 do 15,

e hodnotu 0 nebo 1,

L zbytek vybraný ze skupin -O-, -COO-, -OOC-, -CONR³-,
-NR⁴CO- a -CO-,

R³ a R⁴ vodík nebo alkylový zbytek s 1 až 10 uhlíkovými
atomy a

M jednosytný uhlovodíkový zbytek s 1 až 20 uhlíkovými
atomy případně substituovaný hydroxylovými skupinami,
fluorem, chlorem, bromem, alkoxyalkylovými skupinami s
1 až 10 uhlíkovými atomy nebo kyanovými skupinami,

s tím, že zbytky R^1 a R^2 mohou na každém atomu uhlíku nést pouze jeden hydroxylový zbytek.

2. Způsob podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako organopolysiloxan s koncovými skupinami -OH (A) použije lineární α, ω -dihydroxypoly(diorgano)siloxany obecného vzorce (II)



kde znamená

R jednosytné uhlovodíkové zbytky s 1 až 8 uhlíkovými atomy případně substituované fluorem, chlorem, bromem, alkoxyalkylovými skupinami s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo kyanovými skupinami a

m znamená takové hodnoty, které odpovídají viskozitě organopolysiloxanu (A) s koncovými OH- skupinami 0,05 až 1000 Pa.s.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že alkoxysilany (B) mají obecný vzorec (III)



kde znamená

R^5 a R^6 jednosytné uhlovodíkové zbytky s 1 až 13 uhlíkovými atomy případně substituované fluorem, chlorem, bromem, alkoxyalkylovými skupinami s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo kyanovými skupinami a

μ hodnotu 0 nebo 1.

4. RTV-1-alkoxylové hmoty, které zahrnují reakční produkt vyrobený podle některého z nároků 1 až 3, který jako podstatnou složku obsahuje organopolysiloxan s koncovými alkoxylovými skupinami.