

650/91

1000

53.731/BE

**A** KÖZZÉTÉTELI  
PÉLDÁNY

56866-9

K I V O N A T

Szilárd, szilíciumalapú mezőgazdasági készítmények

Rhone-Poulenc Agrochimie, Lyon, Franciaország

A bejelentés napja: 1991. 02. 26.

Elsőbbsége: 1990. 02. 27. (90 02695) Franciaország

A találmány tárgya szilárd, szilíciumalapú mezőgazdasági készítmény, amely arra használható, hogy biológiai hatásánál fogva, általa a növények fejlődését elősegítsék. A készítmény túlnyomórészt szilíciumvegyületből áll. A beágyazó anyag polimer, amely lehet térhálósított vagy nem térhálósított szerkezetű, de mindenképpen átjárható a vizgőz számára, azonkívül kisebb részben valamilyen biológiailag aktív, legalább csekély mértékben vizoldható hatóanyagot, valamint valamilyen vizoldható só, ugynevezett segédanyagot tartalmaz, amelyek egyenletesen eloszlatva a szilikonalapú beágyazó anyagban, homogén diszperziót képeznek. A hatóanyagot, a beágyazó anyagot és a segédanyagot helyesen megválasztva, a hatóanyag kioldódása vízben vagy nagy nedvességtartalmu, légnemű közegben kinetikusan <sup>nulladik</sup> ~~első~~ rendű folyamat. A találmány lényege ~~tehát~~, hogy a készítményből a hatóanyag-kiáramlás szabályozottan, hosszabb időn át, egyenletesen történik.

A találmány szerinti készítmény előállítását úgy végzik, hogy a megfelelő, ismert módon előállított polimer alapanyagot a hatóanyaggal, valamint a segédanyaggal összekeverik, adott esetben töltő-, illetve vázanyagokat, továbbá katalizátort is adnak a keverékhez, majd a masszát formákba öntik vagy préselik, és kívánt esetben térhálósítják.

650/81

A

KÖZZÉTÉTELI  
PÉLDÁNY

53 600 -

S.B.G. & K.  
BUDAPESTI NEMZETKÖZI ÜGYVÉDI  
ÉS SZABADALMI IRODA  
1061 BUDAPEST, DALSZÉTHÁZ U. 10.  
TELEFON: 153 3733

53.731/BE

16205  
C08L 82/04  
A01N 25/10  
C08K 5/54  
C05G 3/00

Szilárd, szilíciumalapú mezőgazdasági készítmények

Rhone-Poulenc Agrochimie, Lyon, Franciaország

Feltalálók: PORTE Hugues, Caluire,

TORRES Ghislaine, Lyon, Franciaország

A bejelentés napja: 1991. 02. 26.

Elsőbbsége: 1990. 02. 27. (90 02695) Franciaország

A találmány tárgyát olyan szilárd, szilícium-  
alapú készítmények képezik, amelyek biológiai hatásuk  
folytán a mezőgazdaságban hasznosíthatók. A találmány

tárgya továbbá eljárás ezeknek a készítményeknek az előállítására, valamint alkalmazására a növénytermesztésben. A növények, mindenekelőtt a termesztett növények fejlődésének előmozdításához gyakran mutatkozik igény arra, hogy bizonyos biológiailag aktív hatóanyagoknak valamilyen szilárd hordozóból történő fokozatos kioldódását, és a növényhez a szükséges mennyiségben, egyenletes ütemben való eljuttatását biztosítsuk.

Számos technikát javasoltak már eddig is a fenti cél megvalósítására, amelyek mindegyikének lényege, hogy valamilyen polimer anyaggal kombinálják a hatóanyagokat, elsősorban mezőgazdasági kemikáliákat és műtrágyák hatóanyagait, azonban tény, hogy a gyakorlatban ezek a technikák kevésbé terjedtek el, nem mutatkozik kellő érdeklődés irányukban, amire nyilvánvalóan ezeknek a technikai megoldásoknak a hátrányai adnak magyarázatot. A legfőbb hátrányuk abban nyilvánul meg, hogy megoldatlan a hatóanyag-kioldódás kinetikájának a szabályozása, következésképpen szinte lehetetlen megvalósítani, hogy adott hatóanyag-tartalom esetén megbízhatóan pontosan az előre meghatározott hatást érjük el. További hátrány, hogy a polimerek nem teljesen ártalmatlanok a növényekre és a környezetre nézve, azonkívül számításba kell venni a költségeket és a kivitelezéssel felmerülő többletmunkát.

A találmány célja, hogy megszüntesse vagy csökkentse a felsorolt hátrányokat, és olyan készítmények

gyakorlati alkalmazását tegye lehetővé, amelyeknél a mezőgazdaságilag fontos hatóanyagok szabályozott módon jutnak rendeltetési helyükre, ezáltal állandó, egyenletes hatást fejtve ki, mindezt olcsón lehessen megvalósítani anélkül, hogy a növényeket vagy a környezetet károsítanánk.

Pontosabban meghatározva tehát a találmány tárgyát olyan szilárd, polimeralapú készítmények képezik, amelyek a mezőgazdaságban arra használhatók, hogy biológiai hatásuknál fogva, általuk a növények fejlődését elősegítsük, túlnyomórészt szilíciumvegyületből állnak, és ezek lehetnek térhálósított vagy nem térhálósított szerkezetűek, de mindenképpen átjárhatók a vizgőz számára, azonkívül kisebb részben valamilyen biológiailag aktív, és vízben legalább 0,5 g/liter mennyiségben oldódó hatóanyagot, valamint vízoldható segédanyagokat tartalmaznak, amelyek egyenletesen eloszlata a szilikonanyagban homogén diszperziót képeznek és nem gátolják a szilícium polimer térhálósodását, továbbá a szilikonalapú beágyazó anyag, a vízoldható hatóanyag és a segédanyag úgy vannak megválasztva, hogy a hatóanyag kioldódása a szilíciumalapú beágyazó anyagból kinetikusan zérus rendű folyamat.

A komponensek arányát illetően azt mondhatjuk, hogy a fenti típusú, találmány szerinti készítmények 100 tömegrész kiindulási szerves szilíciumvegyület mellett 5 és 50 tömegrész közötti, előnyösen 15-40 tömegrész meny-

nyiségben tartalmaznak hatóanyagot, illetve különböző segédanyagokat. Általában a hatóanyag és a felhasznált segédanyag térfogataránya 1:10 és 10:1, előnyösen 1:5 és 5:1 értékek között változhat.

A találmány értelmében a készítmény előállításához használható szilíciumvegyületeket vagy szilikon-alapanyagokat több csoportba sorolhatjuk.

Az első csoportba tartozó szilikon-alapanyag tartalmaz valamilyen szerves csoporttal diszubsztituált sziloxánpolimert, ugynevezett diorganopolisziloxán mézgat (A), valamint adalékokat (B), így valamilyen szilárd, előnyösen szilíciumalapú erősítő töltőanyagot ( $B_1$ ) és/vagy valamilyen szerves peroxidot ( $B_2$ ).

Egy megfelelő készítmény-alapanyag tehát a következő összetételű:

(A) 100 tömegrész diorganopolisziloxán mézga, amelynek a viszkozitása  $25^\circ\text{C}$ -on nagyobb mint 1 millió mPa.s; és

(B) 5-130 tömegrész szilíciumalapú, erősítő töltőanyag, ilyen például a pirogenetikus úton kapott, ugynevezett "fehér korom", illetve a kicsapással előállított kovasav.

Előnyös, ha az (A) polimer  $R_{3-a}(R'O)_aSiO(R_2SiO)_nSi(OR')_aR_{3-a}$  általános képletű, amely általános képletben az R szimbólumok jelentése azonos vagy különböző lehet, és jelenthetnek

1-8 szénatomos, helyettesítetlen, illetve halogénatomokkal vagy cianocsoportokkal helyettesített szénhidrogéncsoport, mindazonáltal az R szimbólumok szám szerint legalább 50 %-a metilcsoportot jelent; R' jelentése hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport; a értéke 0 vagy 1; és n értéke egy elegendően nagy szám ahhoz, hogy a polimer viszkozitása legalább 1 millió mPa.s legyen 25 °C-on.

Előnyös továbbá, ha az (A) polimert képező  $R_2SiO$  egységek 0,005-0,5 mól százalékára  $(CH_2=CH)(R)SiO$  és  $(CH_2=CH)R_{2-a}(R'O)_aSiO_{0,5}$  általános képletű.

A 25 °C-on legalább 1 millió, de előnyösen 2 millió mPa.s viszkozitású polimer  $R_2SiO$  egységekből épül fel, és a polimer lánc mindkét végén egy-egy  $R_{3-a}(R'O)_aSiO_{0,5}$  általános képletű egységgel végződik, megengedett azonban, hogy ezekkel kombinációban az  $R_2SiO$  és  $R_{3-a}(R'O)_aSiO_{0,5}$  egységek teljes számához viszonyítva legfeljebb 2 %-ban más, eltérő szerkezetű egységek, például  $RSiO_{1,5}$  és  $SiO_2$  képletű egységek legyenek jelen a polimerben.

Az R szimbólum jelentése, mint már szó volt róla, helyettesítetlen, illetve halogénatomokkal vagy cianocsoportokkal helyettesített, 1-8 szénatomos szénhidrogéncsoport lehet, ami alatt a következőket értjük:

1-5 szénatomos, helyettesítetlen, illetve halogénatomokkal vagy cianocsoportokkal helyettesített alkilcsoport, például metil-, etil-, propil-, izopropil-, butil-, izobutil-, pen-

til-, 3,3,3-trifluor-propil-, béta-ciano-etil- és gamma-ciano-propil-csoport;

2-4 szénatomos alkenilcsoport, így vinil-, allil- és 2-butenil-csoport;

és

6-8 szénatomos, helyettesítetlen, illetve halogénatomokkal helyettesített monociklusos arilcsoport, például fenil-, klór-fenil-, tolil- és (trifluor-metil)-fenil-csoport.

Az R' szimbólum jelentésének megfelelő 1-4 szénatomos alkilcsoport közelebbről meghatározva például a metil-, etil-, propil-, izopropil-, butil- és ezek-butil-csoportok közül kerülhet ki.

Az R szimbólumnak megfelelő csoportok közül szám szerint legalább 50 %, de előnyösen 70 % metilcsoport. Mindezekben túlmenően előnyös a vinilcsoportok megfelelő arányu jelenléte az (A) polimerben. A vinilcsoportot magában foglaló szerkezeti elemek  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})\text{SiO}$  és  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_{2-a})(\text{R}'\text{O})_a\text{SiO}_{0,5}$  általános képletűek, és ezek mennyisége az (A) polimert alkotó összes  $\text{R}_2\text{SiO}$  és  $\text{R}_{3-a}(\text{R}'\text{O})_a\text{SiO}_{0,5}$  általános képletű egységhez viszonyítva 0,005-0,5, előnyösen 0,01-0,45 mólszázalék lehet.

Az (A) polimerláncot alkotó egységekre tételes példaként a következő képleteket adhatjuk meg:

$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ ,  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$ ,  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ ,  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}$ ,  $\text{CH}_3(\text{n}-$   
 $\text{C}_3\text{H}_7)\text{SiO}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{0.5}$ ,  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{0.5}$ ,  
 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{0.5}$ ,  $\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0.5}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0.5}$ ,  
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0.5}$ ,  $\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0.5}$ ,  $\text{HO}(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)\text{SiO}_{0.5}$ .

Az (A) szilikon alapu polimer mézgák egyrészt beszerezhetők a gyártó cégektől, amelyek kereskedelmi forgalomba hoznak ilyen anyagokat, másrészt a kémiai irodalomban bőségesen tárgyalt eljárásokkal könnyen előállíthatjuk azokat.

Az esetek többségében olyan alapanyagokat használunk, amelyek vagy metil-vinil- és dimetil-polisziloxán mézgák, ahol a lánc  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  és  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SiO}$  képletű egységekből épül fel, és a lánc végein  $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{0.5}$ ,  $\text{HO}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{0.5}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{0.5}$ ,  $\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0.5}$  képletű szerkezeti elemek találhatóak; vagy dimetil-polisziloxán mézgák, és a polimer lánc mindkét végén egy a fenti, vinilcsoportot magában foglaló szerkezeti elem valamelyikével van lezárva. Ezeknek a polimereknek a viszkozitása 25 °C-on rendszerint eléri vagy meghaladja a 2 millió mPa.s értéket.

A (B<sub>1</sub>) töltőanyag - előnyösen erősítő ezilícium-dioxid - mennyisége 100 tömegrész diorganopolisziloxán mézgarára számítva rendszerint 5-130 tömegrész. A töltőanyagként,

illetve erősítő adalékként alkalmas szilícium-dioxidot égetéssel vagy kicsapással állíthatjuk elő. Ezeknek az erősítő adalékoknak a fajlagos felülete BET-módszerrel meghatározva legalább  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , előnyösen azonban  $70 \text{ m}^2/\text{g}$ , az átlagos primér szemcseméret kisebb mint  $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ , és a látszólagos sűrűségük kevesebb, mint  $200 \text{ g literenként}$ .

A szilícium-dioxid erősítő adalékot felhasználhatjuk természetes, kezeletlen formában, vagy az ilyen felhasználásnál szokásos, organoszilícium-vegyületekkel kezelt formában, amikor is a kezelést metil-polisziloxánokkal, így hexametil-disziloxánnal vagy oktametil-ciklotetrasziloxánnal; metil-poliszilazánokkal, így hexametil-diszilazánnal vagy hexametil-ciklotriszilazánnal; klór-szilánokkal, így diklór-dimetil-szilánnal, klór-trimetil-szilánnal, diklór-metil-vinil-szilánnal és klór-dimetil-vinil-szilánnal; valamint alkoxi-szilánokkal, például dimetil-dimetoxi-szilánnal, etoxi-dimetil-vinil-szilánnal és trimetil-metoxi-szilánnal végezhetjük. A kezelés hatására a szilícium-dioxid kezdeti tömege akár  $20 \%$ -kal is növekedhet, előnyösen a növekedés mintegy  $18 \%$ .

A találmány szerinti készítményeket, vagyis az első csoportba tartozó szilikon-alapanyag (A + B) és a hatóanyag (C) keverékét hidegen összegyurhatjuk és a legkülönbözőbb alakúra sajtolhatjuk. Ezeket a sajtolt formákat azután még leszabhatjuk a kívánt hosszúságúra,

szem előtt tartva, hogy ezek a szeletek azt a mennyiségű hatóanyagot tartalmazzák, amelynek kioldódását egy bizonyos időtartam alatt kívánatosnak tartjuk.

Meglepő módon azt találtuk, hogy a nem térhálósított szilikonpolimer-alapu készítmények fizikai tulajdonságai pontosan a tervezett alkalmazás kívánalmának megfelelőek, a hatóanyag-kibocsátás folyamatos és jól szabályozható.

Mindazonáltal a találmány szerint a ( $B_1$ ) adalékon kívül, vagy az helyett, szerves peroxidokat ( $B_2$ ) is adhatunk az alapanyaghoz, aminek eredményeképpen a polimer magasabb hőmérsékleten térhálósodik. A szerves peroxidok ( $B_2$ ) mennyisége 0,1-6, előnyösen 0,2-5 tömegrész lehet 100 tömegrész (A) polimerre számolva. A felhasználható szerves peroxidok jól ismertek a szakemberek előtt, de különösen alkalmasak például a benzoil-peroxid, a 2,4-diklór-benzoil-peroxid, a dikumil-peroxid, a 2,5-bisz(terc-butil-peroxi)-2,5-dimetil-hexán, a terc-butil-perbenzoát, a terc-butil- és izopropil-perkarbonát, a di(terc-butil)-peroxid és az 1,1-bisz(terc-butil-peroxi)-3,3,5-trimetil-ciklohexán. A különféle peroxidok különböző hőmérsékleten és néha eltérő sebességgel bomlanak, ezért célszerű a térhálósítás körülményeinek megfelelően megválasztani azokat.

A találmány szerinti szilikon-alapu készítmények a fentiekén kívül tartalmazhatnak még 100 rész (A) polimerre számítva 0,1-6 rész vázanyagot (D) is, amely vala-

milyen fluor-organikus polimer lehet, elporított formában. Ezek a fluor-organikus polimerek (D), amelyek mennyisége mint mondottuk 100 rész diorganosziloxán mézgára (A) számítva 0,1-6, előnyösen 0,15-5 részt tesz ki, jól ismertek az érdekelt szakemberek előtt. Előállításuk a kiválasztott monomer, például tetrafluor-etilén, trifluor-klór-etilén, vinilidén-difluorid és hexafluor-propén polimerizálásával, illetve kopolimerizációjával történhet. A megfelelő, fenti monomer egységekből álló polimerek vagy kopolimerek tehát a következők: poli(tetrafluor-etilén); poli(tetrafluor-etilén/béta-fluor-propén) vagy vinilidén-fluorid/hexafluor-propén típusu binér kopolimerek; és vinilidén-difluorid/hexafluor-propén/tetrafluor-etilén típusu terner kopolimerek. Ezeket a polimereket a találmány szerinti készítményekhez por alakjában adjuk, amelynek részecskéi átlagosan  $100\text{ }\mu\text{m}$ -nél kisebb átmérőjűek, például a szemcsék átmérője a 25 és  $65\text{ }\mu\text{m}$  közötti tartományba eshet.

Ha térhálósító adalékot ( $B_2$ ) alkalmazunk, akkor előnyös, ha az erősítő vázanyagként szolgáló szilícium-dioxidot ( $B_1$ ), akár 90 tömegszázalékban is,  $0,1\text{ }\mu\text{m}$ -nél nagyobb szemcsékből álló, félig erősítő vagy tömörítőanyaggal, például őrölt kvarccal, égetett agyaggal vagy kovafölddel helyettesítjük.

A szilikon-alapanyag ugyancsak tartalmazhat 100 rész (A) polimerre számítva 1-10 rész, szilanolban

végződő láncokból álló dimetil-polisziloxán olajat (E), amelynek viszkozitása 25 °C-on 10 és 5000 mPa.s, előnyösen 30 és 1000 mPa.s között van. Különösen akkor ajánlatos ilyen olajat alkalmazni, ha az erősítő vázanyag (B<sub>1</sub>) aránya nagyon magas.

A találmány szerinti készítmények előállítását ismert és általánosan alkalmazott készülékekkel, ilyenek például a dagasztógép, a dobkeverő vagy a csigakeverő, végezhetjük. A különböző alkotórészek adagolása ezekbe a készülékekbe önkényes sorrendben is történhet, azonban ajánlatos először betölteni a mézgát (A), azután a kovasav töltőanyagot (B<sub>1</sub>) és a hatóanyagot (C), valamint adott esetben az (E) adalékot, végül a (D) polimert és a (B<sub>2</sub>) peroxidot.

Az így kapott készítmények tárolás közben stabilnak bizonyultak, azonkívül könnyen formába önthetők és préselhetők, miáltal a legkülönbözőbb alakban kerülhetnek felhasználásra. Azok a készítmények, amelyek összetevői között peroxidokat (B<sub>2</sub>) is találunk, hőkezeléssel térhálósíthatók. A hőkezelés ideje nyilvánvalóan az alkalmazott hőmérséklettől, a nyomástól, valamint a térhálósító szer tulajdonságaitól függően változhat. Általában azt mondhatjuk, hogy nagyságrendileg ez az időtartam néhány perc 150 és 250 °C közötti hőmérsékleten, és néhány másodperc a 250 és 350 °C közé eső hőmérséklet-tartományban. A megfelelő formájú alakított rugalmas anyagot, ugynevezett elasztomert,

ezt követően, ha szükséges, utóhőkezelésnek vethetjük alá. Erre különösen akkor kerülhet sor, ha a formálást öntéssel végeztük, és ilyenkor a teljes térhálósításhoz 190 és 270 °C közötti hőmérsékleten legalább 1 óra szükséges. Mindazonáltal tisztában kell lennünk azzal is, hogy az első térhálósítási fokozat után, azaz az utóhőkezelést megelőzően ezeknek a rugalmas anyagoknak a fizikai tulajdonságai megfelelőek a tervezett felhasználáshoz.

Az adott esetben térhálósított szerkezetű, szilikon alapú készítmények rendkívül előnyösen alkalmazhatók különböző szilárd formában. A hatóanyag mennyiségét és a kioldódást időtartamát megszabja a készítmény kikészítése is.

A találmány szerinti készítményekhez használt szilikon-alapanyagok második csoportját a vulkanizálható, előnyösen melegen vulkanizálható szilíciumvegyületek alkotják, amelyek összetétele a következő:

- (A) diorganopolisziloxán mézga, amelynek minden egyes molekulájában legalább két, szilíciumatomhoz kapcsolódó vinilcsoport található, és viszkozitása eléri vagy meghaladja az 500 000 mPa.s értéket;
- (B) legalább egy hidrogén-organopolisziloxán, amelynek minden egyes molekulájában a szilíciumato-

mokhoz kapcsolódó hidrogénatomok száma legalább három;

- (C) erősítő töltőanyag; és
- (D) a kívánt katalitikus hatás eléréséhez elegendő mennyiségű, a platinacsoportba tartozó valamely fémkatalizátor, illetve fémvegyület.

Pontosabban meghatározva a találmány szerinti készítmények szilikon-alapanyaga az alábbi összetevőket tartalmazza:

- (A) 100 rész diorganopolisziloxán mézga, amely molekulánként legalább két, szilíciumatomhoz kötődő vinilcsoportot tartalmaz, és a viszkozitása 25 °C-on eléri vagy meghaladja az 500 000 mPa.s értéket;
- (B) legalább egy hidrogén-organopolisziloxán, amely molekulánként legalább három, szilíciumatomhoz kötődő hidrogénatomot tartalmaz, és amelynek a mennyiségét úgy határozzuk meg, hogy a hidrid funkciók számának az (A) komponensben található vinilcsoportok számához viszonyított aránya 0,4 és 10 között legyen;
- (C) 5-130 rész, előnyösen szilikonalapu erősítő vázanyag, amely lehet pirogenetikus vagy kicsapásos úton előállított termék; és
- (D) a kívánt katalitikus hatás eléréséhez elegendő mennyiségű, a platinacsoportba tartozó valamely

fémkatalizátor, illetve fémvegyület.

A (B) komponensben előforduló, szilíciumatomokhoz kötődő hidrogénatomok, azaz a hidrid funkciók számának az (A) komponens vinilcsoportjainak a számához viszonyított aránya nagyon különböző lehet, rendszerint 0,4 és 10, e-lőnyösen 1,1 és 4 közötti értékek adódnak.

Az (A) diorganopolisziloxán mézga szerkezete közelebbről meghatározva az  $R_{3-a}(R'O)_aSiO(R_2SiO)_nSi(OR')_aR_{3-a}$  általános képlettel adható meg, amely általános képletben az R szimbólumok azonos vagy különböző jelentésűek lehetnek, és jelenthetnek 1-8 szénatomos, telített vagy telítetlen, szubsztituálatlan, illetve halogénatomokkal vagy cianocsoportokkal szubsztituált szénhidrogéneket de szám szerint az R szimbólumok legalább 50 %-a metilcsoportot jelent; R' jelentése hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport; a értéke 0 vagy 1; és n értéke egy elegendően nagy szám ahhoz, hogy a polimer viszkozitása 25 °C-on elérje vagy meghaladja az 500 000 mPa.s értéket. Előnyös továbbá, ha az (A) polimer mézgat képező egységek 0,005-0,5 mólszázaléka  $(CH_2=CH)(R)SiO$  és/vagy  $(CH_2=CH)R_{2-a}(R'O)_aSiO_{0,5}$  általános képletű.

A 25 °C-on legalább 500 000, de előnyösen legalább 1 millió mPa.s viszkozitású polimer  $R_2SiO$  egységekből épül fel, és a lánc mindkét végén egy-egy  $R_{3-a}(R'O)_aSiO_{0,5}$  általános képletű egység található, megengedett azonban, hogy ezekkel keverten, az  $R_2SiO$  és  $R_{3-a}(R'O)_aSiO_{0,5}$  egységek

teljes számához viszonyítva legfeljebb 2 %-ban más, eltérő szerkezetű egységek, például  $\text{RSiO}_{1,5}$  és  $\text{SiO}_2$  képletű egységek legyenek jelen a polimerben. Az R szimbólum jelentése helyettesítetlen, illetve halogénatomokkal vagy cianocsoportokkal helyettesített 1-8 szénatomos szénhidrogén-csoport lehet, ami alatt pontosabban meghatározva a következőket értjük: 1-5 szénatomos, helyettesítetlen, illetve halogénatomokkal vagy cianocsoportokkal helyettesített alkilcsoport, például metil-, etil-, propil-, izopropil-, butil-, izobutil-, pentil-, 3,3,3-trifluor-propil-, béta-ciano-etil- és gamma-ciano-propil-csoport; 2-4 szénatomos alkenilcsoport, így vinil-, allil- és 2-butenil-csoport; és 6-8 szénatomos, helyettesítetlen, illetve halogénatomokkal helyettesített monociklusos arilcsoport, például fenil-, tolil-, klór-fenil- és trifluor-metil -fenil-csoport.

Az R' szimbólum jelentésének megfelelő 1-4 szénatomos alkilcsoport közelebbi meghatározásaként említhetjük a metil-, etil-, propil-, izopropil-, butil- és szek-butil-csoportokat.

Az R szimbólumnak megfelelő csoportok közül szám szerint legalább 50 %, de előnyösen legalább 70 % metilcsoport. Mindezekben tulmenően előnyös a vinilcsoportok megfelelő arányu jelenléte az (A) polimerben. A vinilcsoportot magában foglaló szerkezeti elem  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})\text{SiO}$  vagy  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_{2-a})(\text{R}'\text{O})_a\text{SiO}_{0,5}$  általános képletű, és az ilyen.

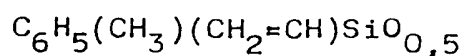
képletű elemek mennyisége az (A) polimert alkotó összes  $R_2SiO$  és  $R_{3-a}(R'O)_aSiO_{0,5}$  általános képletű egységhez viszonyítva 0,005-0,5, előnyösen 0,01-0,45 mólszázalék lehet.

Az (A) polimer mézgát alkotó egységekre jellemző példaként az alábbi képleteket adhatjuk meg:

$(CH_3)_2SiO$ ,  $CH_3(CH_2=CH)SiO$ ,  $CH_3(C_6H_5)SiO$ ,  
 $(C_6H_5)_2SiO$ ,  $CH_3(C_2H_5)SiO$ ,  $CH_3CH_2-CH_2(CH_3)SiO$ ,  $CH_3(n-$   
 $C_3H_7)SiO$ ,  $(CH_3)_3SiO_{0,5}$ ,  $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO_{0,5}$ ,  $CH_3(C_6H_5)_2SiO_{0,5}$ ,  
 $CH_3(C_6H_5)(CH_2=CH)SiO_{0,5}$ ,  $HO(CH_3)_2SiO_{0,5}$ ,  $CH_3O(CH_3)_2SiO_{0,5}$ ,  
 $C_2H_5O(CH_3)_2SiO_{0,5}$ ,  $n-C_3H_7O(CH_3)_2SiO_{0,5}$  and  
 $HO(CH_2=CH)(CH_3)SiO_{0,5}$ .

Az (A) szilikon alapú polimer mézgak megvásárolhatóak azoktól a cégektől, amelyek ilyenek gyártásával foglalkoznak, másrészt viszont könnyen elő is állíthatjuk azokat a szakirodalomban bőszegesen tárgyalt eljárások alkalmazásával.

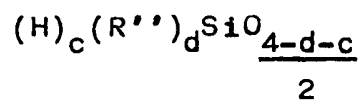
A legtöbb esetben a felhasználásra kerülő alapanyag vagy metil-vinil- és dimetil-polisziloxán polimer, ahol a lánct tehát  $(CH_3)_2SiO$  és  $CH_2=CH(CH_3)SiO$  képletű egységekből épül fel, és a lánct végein  $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO_{0,5}$ ,  $HO(CH_3)(CH_2=CH)SiO_{0,5}$ ,  $(CH_3)_3SiO_{0,5}$ ,  $HO(CH_3)_2SiO_{0,5}$  és



képletű szerkezeti elemek találhatók; vagy

dimetil-polisziloxán polimer mézgák, és a polimer lánc mindkét végén egy a fenti, vinilcsoportot magában foglaló valamely elemmel van lezárva. Ezeknek a polimereknek a viszkozitása 25 °C-on általában eléri vagy meghaladja a 2 millió mPa.s értéket.

A (B) hidrogén-organopolisziloxánt felépítő sziloxán egység a következő általános képlettel adható meg:



Az általános képletben R'' jelentése metil-, fenil- vagy vinilcsoport lehet, de az összes R'' legalább 50 %-a metilcsoportot jelent; c értéke 0,01-től 1-ig terjedően bármilyen szám; és d értéke bármely szám 0,01 és 2 között.

A (B) hidrogén-organopolisziloxánok lehetnek egyes vagy elágazó láncuak, továbbá ciklusos polimerek, amelyek az alábbi általános képletű elemekből épülhetnek fel: R''<sub>2</sub>SiO, H(R'')SiO, H(R'')<sub>2</sub>SiO<sub>0,5</sub>, HSiO<sub>1,5</sub>, R''SiO<sub>0,5</sub> és R''siO<sub>1,5</sub>SiO<sub>2</sub>.

A (B) hidrogén-organopolisziloxánok egyaránt lehetnek folyadékok, kaucsokok vagy gyantás képződmények. Lényeges tulajdonságuk, hogy minden egyes molekulájuk legalább három SiH képletű egységet tartalmaz. A (B) polimerekre bőségesen találunk részletes leírásokat és speci-

ális példákat a kémiai irodalomban, így például az US-A-3 220 972, US-A-3 284 406, US-A-3 436 366 és US-A-3 697 473 számú, nyilvánosságra hozott szabadalmi bejelentésekben, valamint az ott idézett publikációkban.

A (C) töltőanyag, amelynek a mennyisége 100 rész (A) diorganopolisziloxánra számítva 5 és 130 rész között lehet, előnyösen vázanyagként vagy erősítő anyagként alkalmas, égetéssel vagy kicsapással előállított szilícium-dioxid. Az ilyen célra használatos anyagok fajlagos felülete BET-módszerrel meghatározva legalább  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , azonban kívánatos, hogy meghaladja a  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  értéket, a primér részecskék átlagos mérete  $0,1 \mu\text{m}$  alatt marad, és látszólagos sűrűségük kevesebb mint  $200 \text{ g/liter}$ .

Ezeket a szilíciumalapú vázanyagokat felhasználhatjuk természetes formában, vagy az ilyen felhasználásnál szokásos, organoszilícium-vegyületekkel kezelt formában, amikor is a kezelést metil-polisziloxánokkal, így hexametil-disziloxánnal vagy oktametil-ciklotetrasziloxánnal; metil-poliszilazánokkal, így hexametil-diszilazánnal vagy hexametil-ciklotriszilazánnal; klór-szilánokkal, így diklór-dimetil-szilánnal, klór-trimetil-szilánnal, diklór-metil-vinil-szilánnal vagy klór-dimetil-vinil-szilánnal; valamint alkoxi-szilánokkal, például dimetil-dimetoxi-szilánnal, etoxi-dimetil-vinil-szilánnal és trimetil-metoxi-szilánnal végezhetjük. A kezelés következtében a szilícium-

-dioxid eredeti tömege akár 20 %-kal is növekedhet, előnyösen a növekedés 18 %.

Szükséges továbbá, hogy a katalitikus hatás kifejtéséhez elegendő mennyiségű hidroszililező katalizátort (D) adjunk a szilikonpolimer-alapanyaghoz. Katalizátorként a platinacsoportba tartozó fémek, elsősorban a platina vegyületeit használhatjuk, a katalizátor mennyisége az (A) polimerre és a (B) hidrogén-organopolisziloxánra vonatkoztatva rendszerint 0,001 és 1 % között, előnyösen 0,05 és 0,5 % között van, amikor is a katalizátor mennyisége alatt a tiszta fém tömegét értjük.

Az irodalom bőségesen tárgyalja az ugynevezett hidroszililező platinakatalizátorokat, ezek mindegyike használható a mi esetünkben is, de különösen alkalmasak a hidrogén-[hexakloro-platinát(IV)], valamint annak alkoholokkal, éterekkel vagy aldehidekkel adott reakciótermékei (US-A-3 220 972 számú nyilvánosságra hozott szabadalmi bejelentés); továbbá a hidrogén-[hexakloro-platinát(IV)]vinil-polisziloxánokkal adott reakciótermékei akár változatlan formában, akár valamilyen alkilező reagenssel reagáltatva és így legalábbis részlegesen eltávolítva a klóratomokat (US-A-3 419 593, US-A-3 775 452 és US-A-3 814 730 számú, nyilvánosságra hozott szabadalmi bejelentések).

A (C) erősítő szilícium-dioxid vázanyag akár 90 %-ban is helyettesíthető olyan félig-erősítő vagy tömörítőanyagokkal, például őrölt kvarccal, égetett agyaggal

vagy kovafölddel, amelyek részecskéinek átmérője 0,1  $\mu$ m-nél nagyobb.

A szilikon-alapanyag ugyancsak tartalmazhat 100 rész (A) polimer mézgarára számítva 1-10 rész dimetil-polisziloxán olajat (F), amelynek polimer láncai szilanolban végződnek, és amelynek viszkozitása 25 °C-on 10 és 5000, előnyösen 30 és 1000 mPa.s között van. Különösen akkor célszerű ilyen olajat alkalmazni, ha az erősítő vázanyag (C) aránya nagyon magas.

A találmány szerinti készítmények előállítása során használható gépi berendezések széles körben ismertek, ilyenek például a dagasztókeverők, a dobkeverők vagy a csigakeverők. Az összetevők beadagolását a keverőkészülékbe tetszés szerinti sorrendben végezhetjük, azonban célszerű először betölteni az (A) mézgat, azután egymás után sorban a (C) szilícium-dioxid vázanyagot, az (E) hatóanyagot, az (F) adalékot, majd végül a (D) katalizátort.

Ha a polimer-alapanyagot sajtolás és/vagy öntés előtt tárolnunk kell, akkor szükséges lehet valamilyen inhibitorot is a masszához adni, amely gátolja a platina katalitikus hatását, viszont hevítés hatására, magasabb hőmérsékleten, a vulkanizálás közben eliminálódik. Ilyen, a célnak megfelelő inhibitorok elsősorban a szerves aminok, a szilazánok, a szerves oximok, dikarbonsavak diészterei, az etinil-keetonok és a metil-vinil-ciklopolisziloxánok.

Ilásd mindenekelőtt az US-A-3 445 420 és US-A-3 989 667 számú, nyilvánosságra hozott szabadalmi bejelentéseketl. Az inhibitor mennyiségét általában úgy választjuk meg, hogy 100 rész (A) összetevőre számítva 0,005 és 5 közötti, előnyösen 0,01-3 rész jusson.

A fenti módon elkészített készítmények könnyen formába önthetők vagy sajtolhatók, miáltal azok a legkülönbözőbb alakot vehetik fel. Azonkívül nyomás alatt, illetve légköri nyomáson, 100 és 350 °C közötti hőmérsékleten vulkanizálva elasztomerekké alakíthatjuk a masszát. A hevítés ideje nyilvánvalóan változik a hőmérséklettől, a nyomástól, valamint a térhálósító adaléktól függően, általában azonban azt mondhatjuk, hogy 150-250 °C-on néhány perc, 250-350 °C körüli hőmérsékleten pedig néhány másodperc a megfelelő időtartam.

Ha szükséges, a megfelelően kialakított elasztomereket, elsősorban azokat, amelyek formába öntéssel készültek, utóhevítésnek vethetjük alá a teljes térhálósítás céljából, ami 190 és 270 °C hőmérsékleten legkevesebb 1 órát vesz igénybe. Mindazonáltal megjegyezzük, hogy az első térhálósítási fokozat után, azaz bármilyen utólagos hőkezelés nélkül is, a kapott elasztomerek fizikai jellemzői pontosan megfelelnek annak, amit a tervezett felhasználás céljára alkalmas anyagoktól elvárunk.

Azt mondhatjuk tehát, hogy a találmány szerinti készítmények előállítása során az alkotórészek összedol-

gozása hidegen történhet, a masszát azután a kívánt alakúra sajtoljuk és/vagy formába öntjük, majd ezt követően vulkanizáljuk, miáltal rendkívül változatos alakzatokhoz juthatunk.

A találmány szerinti készítmények előállításához alkalmas szilikon-alapanyagok harmadik csoportját azok a diorganopolisziloxánok alkotják, amelyek polikondenzációs reakciókkal szilikongumivá, azaz elasztomerekké alakíthatók, és amelyek összetevői a következők:

- (A) legalább egy diorganopolisziloxán olaj, ahol a lánc végein minimum 2, kondenzációra képes vagy hidrolizálható csoport, illetve egyetlen hidroxilcsoport található;
- (B) az olaj polikondenzációját elősegítő katalizátor;
- (C) valamely szilíciumvegyület, amelyben legalább három, kondenzációra képes vagy hidrolizálható csoport található, ha az (A) olajat képező láncok végein hidroxilcsoportok vannak.

Közbevetőleg megjegyezzük, hogy a leírás további részében, mint ahogy az előző részekben is, hacsak az ellenkezőjét nem állítjuk, százalék, illetve rész alatt mindig tömegszázalékot, illetve tömegrészt értünk.

Az (A) diorganopolisziloxán olajok, amelyeket a találmány szerinti készítmények előállításához alkalmasak,

közelebről meghatározva (1) általános képletűek, vagyis a következő általános képlettel írhatók le:  $Y_n Si_{3-n} O(SiR_2 O)_x SiR_{3-n} Y_n$ . Az (1) általános képletű R azonos vagy különböző, egyértékű szénhidrogéncsoportokat jelent; Y jelentése azonos vagy különböző, hidrolizálható vagy kondenzációra képes, illetve hidroxilcsoport; n értéke 1, 2 vagy 3, de mindenképpen 1, ha Y hidroxilcsoportot jelent; és x jelentése egynél nagyobb egész szám, előnyösen x értéke nagyobb, mint 10.

Az (1) általános képletű olajok viszkozitása 25 °C-on 50 és  $10^6$  mPa.s között van. R jelentésére példaképpen az alábbi csoportokat adhatjuk meg: 1-8 szénatomos alkilcsoport, így metil-, etil-, propil-, butil-, hexil-, és oktilcsoport, valamint vinil- és fenilcsoport. Ha R valamilyen szubsztituált csoportot jelent, akkor jelentése például 3,3,3-trifluor-propil-, klór-fenil- vagy béta-ciano-etil-csoport lehet. Az iparban általában használatos (1) általános képletű olajok képletében az R szimbólumok legalább 60 %-a metilcsoport, míg a többi rendszerint fenil- és/vagy vinilcsoport.

Az Y jelentésének megfelelő hidrolizálható csoportra példaként említhetjük az amino-, az acil-amino-, és az amino-oxi-csoportot, a ketonok és aldehidek oximjaiból származtatható, nem teljesen szabályosan itt ketimin-oxi- vagy aldimin-oxi-csoportoknak nevezett szubsztituenseket, az enolokból eredeztethető enoxi-, továbbá

az alkoxi-, alkoxi-alkoxi- és acil-oxi-csoportokat, valamint a foszforsavésztereket. Tovább részletezve, ha Y aminocsoportot jelent, akkor például a következők közül kerülhet ki: butil-amino-, szek-butil-amino- és ciklohexil-amino-csoport; az N-szubsztituált aminocsoportokra például szolgálhatnak az acil-amino-csoportok, így a benzil-amino-csoport, valamint az amino-oxi-csoportok, így a (dimetil-amino)-oxi-, a (diethyl-amino)-oxi-, a (dioktil-amino)-oxi- és (difenil-amino)-oxi-csoport; míg az aldimin-oxi- és ketimin-oxi-csoportok alatt elsősorban az acetofenon-oximból, aceton-oximból, benzofenon-oximból, etil-metil-ke-ton-oximból, diizopropil-ke-ton-oximból és klór-ciklohexanon-oximból származtatható csoportokat értjük.

Az Y jelentésének megfelelő alkoxics csoportok közül említhetjük az 1-8 szénatomos alkoxics csoportokat, így a metoxi-, propoxi-, izopropoxi-, butoxi-, hexil-oxi- és oktil-oxi-csoportot, azzal a megjegyzéssel, hogy Y alkoxi-alkoxi-csoportot, például metoxi-etoxi-csoportot is jelenthet.

Ha Y acil-oxi-csoportot jelent, akkor az 1-8 szénatomos acil-oxi-csoportok közül válogathatunk, ilyen például a formil-oxi-, az acetoxi- a propionil-oxi- és a 2-etil-hexanoil-oxi-csoport.

Végül Y jelenthet az (1) általános képletben fosfortartalmu csoportot, vagyis olyan foszforsavésztert ké-

pezhet, ahol a foszforsavnak megfelelő molekularész dimetil-foszfátból, dietil-foszfátból vagy dibutil-foszfátból származtatható.

Y jelentésének megfelelő, kondenzációra képes csoportként például a hidrogénatomot, illetve a halogénatomokat, elsősorban a klóratomot említhetjük.

Ha az (1) általános képletben Y hidroxilcsoportot jelent, és  $\underline{n}$  értéke 1, akkor ahhoz, hogy az (1) általános képletű polimerekből poliorganoszilán elasztomereket kapjunk, a kondenzációs katalizátorokon kívül valamilyen, az előbbieken már említett (D) térhálósító adalékanyag, mégpedig egy (2) általános képletű szilán is szükséges. A (2) általános képlet a következő:  $R_{4-a}SiY'_a$ , és a képletben R jelentése megegyezik az (1) általános képlettel kapcsolatban megadottakkal; Y' azonos vagy különböző, hidrolizálható vagy kondenzációra képes csoportot jelent; és  $\underline{a}$  értéke 3 vagy 4. Az Y jelentéseként megadott csoportok megfelelnek Y' jelentéseként is.

Különösen akkor kívánatos egy (2) általános képletű adalékanyag alkalmazása, ha az (A) szilikonolaj képletében Y jelentése hidroxilcsoporttól különböző, és ez esetben célszerű, ha az (A) olaj képletében Y jelentése azonos a (D) szilán képletében található Y' szimbólum jelentésével.

Az (1) általános képletű alfa,omega-dihidroxidiorganopolisziloxánok általában olajok, viszkozitásuk

25 °C-on 500 mPa.s és 500 000 mPa.s között lehet, előnyösen 800-400 000 mPa.s ami azt jelenti, hogy ezek egyenes láncu polimerek, és lényegében  $R_2SiO$  képletű diorganosziloxi egységekből épülnek fel. Mindazonáltal nem kizárt, hogy eltérő képletű elemek - ezeket általában szennyezéseknek tekintjük -, így  $RSiO_{3/2}$ ,  $RSiO_{1/2}$  és  $SiO_{4/2}$  egységek is jelen legyenek a polimerben, a diorganosziloxi egységek számához viszonyítva legfeljebb 1 % mennyiségben.

A szilíciumatomokhoz kapcsolódó szerves csoportokat az alappolimer olaj képletében R szimbólummal jelöltük, és ezek jelentése 1-3 szénatomos alkilcsoport, így metil-, etil- vagy propilcsoport, továbbá vinilcsoport, fenilcsoport, 3,3,3-trifluor-propil-csoport vagy béta-ciano-propilcsoport lehet, azonban legalább 60 %-a az összes R szimbólummal jelölt csoportnak metilcsoport, legfeljebb 1 % vinilcsoport mellett.

Az  $R_2SiO$  képletű elemekre illusztrációként például a következő képleteket írhatjuk fel:  $(CH_3)_2SiO$ ,  $CH_3(CH_2=CH)SiO$ ,  $CH_3(C_6H_5)SiO$ ,  $NC-CH_2(C_6H_5)SiO$ ,  $CF_3CH_2CH_2(CH_3)SiO$  és  $NC-CH_2CH_2(CH_3)SiO$ .

Ezeket az ugynevezett alapolajokat, vagy legalábbis ezek túlnyomó többségét a szilikoniparkereskedelmi forgalomban árusítja, másrészt azonban ezek előállítására jól ismert, és ilyen eljárások leírását találjuk például az alábbi, franciaországi, nyilvánosságra hozott szabadalmi bejelentés-

sekben: FR-A-1 134 005, FR-A-1 198 749 és FR-A-1 226 745.

A következőket említhetjük példaképpen a (2) általános képletű (D) szilán monomerekre: poli(acil-oxi)-szilánok, polialkoxi-szilánok, poli(ketimin-oxi)-szilánok és poli(amino-oxi)-szilánok. Ezek közül néhány különösen említésre érdemes vegyület képlete:  $\text{CH}_3\text{Si}=\text{OCOCH}_3)_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Si})\text{OCOCH}_3)_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2\text{ClSi}(\text{OCOCH}_2\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{ON}=\text{C})\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  és  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{ON}=\text{CH}-\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ .

A fenti (D) szilánok az (1) általános képletű alfa,omega-dihidroxi-poliorganosziloxánokkal egykomponensű készítmény formájában használható fel, ezek levegő távollétében stabilak. Az ugyancsak (2) általános képletű szilán monomerek, amelyek azonban az (1) általános képletű alfa,omega-dihidroxi-polidiorganosziloxánokkal előnyösen kétkomponensű készítmények formájában használhatók, az alábbi képletekkel jellemezhetők:

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Si}(\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Si}(\text{O}-\text{izoC}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  és  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ .

A fent tárgyalt szilán monomerek teljesen vagy részben felcserélhetők polialkoxi-poliszilánokkal, amelyek minden egyes molekulájában legalább 2, de előnyösen 3, az Y' szimbólumnak megfelelő helyettesítő található, míg a szilícium többi vegyértéke SiO vagy SiR képleteknek meg-

felelő sziloxán-kötést képez. Ilyen térhálósító adalék-  
ra példaként az etil-poliszilikátot említhetjük.

Általában az (1) általános képletű polimer 100  
tömegrésznyi mennyiségére 0,1-20 tömegrész térhálósító  
adalékot kell számolnunk.

A fenti típusu, elasztomerekké vulkanizálható po-  
liorganosziloxán kompozíciók 100 tömegrész (1) általános  
képletű polisziloxánra számítva 0,001-10, előnyösen 0,05-3  
tömegrész (C) kondenzációs katalitátort tartalmaznak. Az  
egykomponensű készítményeknél alkalmazott kondenzációs ka-  
talizátor mennyisége rendszerint jóval kisebb, mint a két-  
komponensű készítmények esetében, azaz 100 tömegrész (2)  
általános képletű polisziloxánra számolva általában 0,001 és  
0,05 tömegrész közötti mennyiség jut belőlük.

A (2) általános képletű, (D) térhálósító adalékok,  
amelyek mind egykomponensű, mind kétkomponensű készítmények  
előállításához használhatók, beszerezhetők a kereskedelem-  
ből, sőt olyanokat is ismerünk, amelyek közönséges hőmér-  
sékleten, ugynevezett hideg vulkanizáláshoz használhatók.  
Ezekről elsősorban az alábbi, nyilvánosságra hozott, fran-  
ciaországi találmányi bejelentésekben találunk adatokat:  
FR-A-1 126 411, FR-A-1 179 969, FR-A-1 189 216, FR-A-1 198 749,  
FR-A-1 248 862, FR-A-1 314-649, FR-A-1 423 477, FR-A-1 432 799  
és FR-A-2 067 636.

A találmány szerint ezek a készítmények ugyancsak tartalmazhatnak erősítő, félig-erősítő, illetve tömörítő töltőanyagokat (E), amelyek előnyösen szilíciumalapúak, ilyen például az égetéssel vagy kicsapással előállított szilícium-dioxid. Ez utóbbi a vázanyagnak a BET-módszerrel meghatározott fajlagos felülete legalább  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , előnyösen azonban meghaladja a  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  értéket, a primér szemcseméret átlagosan kisebb  $0,1 \mu\text{m}$ -nél, továbbá látszólagos sűrűsége alatta marad a  $200 \text{ g/liter}$  értéknek. A szilícium-dioxid erősítő vázanyagokat alkalmazhatjuk természetes formájukban, azaz kezeletlen formában, illetve az ilyen felhasználásnál szokásos, organoszilícium-vegyületekkel kezelt formában, amikor is a kezelést metil-polisziloxánokkal, így hexametil-disziloxánnal vagy oktametil-ciklotetrasziloxánnal; metil-poliszilazánokkal, így hexametil-diszilazánnal vagy hexametil-ciklotriészilazánnal; klór-szilánokkal, például diklór-dimetil-szilánnal, klór-trimetil-szilánnal, diklór-metil-vinil-szilánnal és klór-dimetil-vinil-szilánnal; valamint alkoxi-szilánokkal, így dimetil-dimetoxi-szilánnal, etoxi-dimetil-vinil-szilánnal és trimetil-metoxi-szilánnal végezhetjük. A kezelés következtében a szilícium-dioxid vázanyag eredeti tömege akár 20%-kal is megnőhet, előnyösen a növekedés 18 %.

A félig-erősítő vagy tömörítő töltőanyagok részecskéinek átmérője meghaladja a  $0,1 \mu\text{m}$ -t, ilyen célra őrlött kvarcot, égetett agyagot vagy kovaföldet használhatunk.

Az (E) töltőanyag mennyisége általában 0-100 tömegrész, előnyösen 5-50 tömegrész lehet 100 tömegrész (A) olajra vonatkoztatva.

A fent leírt szilikon-alapanyagok általában a szakterület művelői előtt jól ismertek. Bőségesen foglalkozik ezekkel az anyagokkal a szakirodalom is, elsősorban számos szabadalom, és legtöbbjük kereskedelmi forgalomban beszerezhető.

Ezek a készítmények nedvesség jelenlétében - ez lehet a levegő nedvességtartalma és/vagy a készítmény összetevője - közönséges hőmérsékleten térhálósodnak. A készítményeket alapvetően két nagy csoportba sorolhatjuk. Az első csoportot képezik az egykomponensű készítmények, vagy helyesebben egyetlen göngyölegben kiszerezelt készítmények, amelyek tárolás közben, a levegő nedvességének kizárása mellett stabilak, viszont a levegő nedvességének hatására elasztomerekké térhálósodnak. A kondenzációs katalizátor ezeknél a készítményeknél valamilyen fémvegyület, előnyösen ón-, titán- vagy cirkóniumvegyület.

A kondenzációra képes vagy hidrolizálható csoporttól függően ezek a készítmények lehetnek savak, valamint semleges vagy bázisos készítmények. Savas készítményeket írnak le például az alábbi, amerikai egyesült államokbeli, nyilvánosságra hozott szabadalmi bejelentésekben:  
US-A-3 035 016, US-A-3 077 465, US-A-3 133 891,  
US-A-3 409 573, US-A-3 438 930, US-A-3 647 917 és

US-A-3 886 118. A neutrális készítményekkel foglalkozó irodalomra az alábbi, nyilvánosságra hozott szabadalmi bejelentéseket adhatjuk meg: US-A-3 065 194, US-A-3 542 901, US-A-3 689 454, US-A-3 779 986, GB-A-2 052 540, US-A-4 417 042 és EP-A-69 256; és végül a találmány szerint alkalmazható bázisos készítményeket írnak le az US-A-3 378 520, US-A-3 364 160, US-A-3 417 047, US-A-3 464 951, US-A-3 742 004 és US-A-3 758 441 számú, amerikai egyesült államokbeli, nyilvánosságra hozott szabadalmi bejelentésekben.

A találmány egyik előnyös változata szerint ugyszintén alkalmazhatunk folyós, egykomponensű készítményeket, ilyenek leírását találjuk például és US-A-3 922 246, US-A-3 956 280 és US-A-4 143 088 számú, amerikai egyesült államokbeli, nyilvánosságra hozott szabadalmi bejelentésekben.

A másik, és a találmány értelmében előnyösebbnek ítélt csoportba soroljuk azokat a kétkomponensű, illetve két külön göngyölegbe kiszerezelt összetevőből álló készítményeket, amelyek alkotórészei a következők: egy alfa,omega-dihidroxidiorganopolisziloxán (A), egy szilán (D) vagy egy ilyen szilán részleges hidrolizise által képződő termék és valamilyen katalizátor (C), amely valamilyen fémvegyület, előnyösen ónvegyület és/vagy valamilyen amin lehet.

Ilyen készítmények leírását találjuk például az US-A-3 678 002, US-A-3 888 815, US-A-3 393 729, US-A-4 064 096 és GB-A-2 032 936 számú, nyilvánosságra hozott szabadalmi bejelentésekben. Ezek közül a kétkomponensű készítmények közül kiváltképpen azok előnyösek, amelyek az alábbi összetételűek:

(A) 100 rész alfa,omega-dihidroxidiorganopolisziloxán olaj, amelynek a viszkozitása 50 és 300 000 mPa.s között van, és amelyeknél a szerves csoportok a metil-, etil-, vinil-, fenil- és 3,3,3-trifluor-propil-csoport közül kerülnek ki, éspedig az összes szerves csoport számát tekintve, azok legalább 60 %-a metilcsoport, a fenilcsoportok mennyisége elérheti a 20 %-ot, és legfeljebb 2 %-ot tesznek ki a vinilcsoportok;

(C) 0,01-1 rész katalizátorként működő ónvegyület, ahol a mennyiség meghatározásánál a fémön tömegét vesszük alapul;

(D) 0,5-15 rész polialkoxi-szilán vagy polialkoxi-sziloxán; és

(E) 0-100 rész, előnyösen 5-50 rész szilícium-alapu, szervetlen töltőanyag.

A (C) ónkatalizátorokkal a fent már idézett szakirodalom nagy terjedelemben foglalkozik. Katalizátorként elsősorban mono- és dikarbonsavak ónsói alkalmasak, amelyek különösen részletes leírását találjuk Noll köz-

leményében (Chemistry and Technology of Silicones, 337. oldal, Academic Press, 1968, 2. kiadás). Jelentősebbek ezek közül a dibutil-ón-naftoát, -oleát, -oktanoát, -butirát és -dilaaurát, valamint a dibutil-ón-diacetát. A katalizátor-ként használatos ónvegyület a fentiekén kívül lehet valamilyen ónsó, kiváltképpen valamilyen ón-dikarboxilát és egy etil-poliszilikát reakciójával kapott termék is, amint azt leírják az US-A-3 186 963 számú, nyilvánosságra hozott amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentésben. Egy másik hasonló reakcióterméket, amelyet ugyancsak katalizátor-ként használhatunk, az US-A-3 862 919 számú, nyilvánosságra hozott amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentésben írnak le, ezt dialkil-dialkoxi-szilán és valamilyen ón-karboxilát reagáltatásával kapják. Ugyancsak katalizátor-ként alkalmazhatók az alkil-szilikátok vagy alkil-trialkoxi-szilánok és dibutil-ón-diacetát reakciójának termékei, amint azt a BE-A-824 305 számú, nyilvánosságra hozott belgiumi szabadalmi bejelentésből megismerhetjük.

A (D) térhálósító adalékok közül elsősorban azok az alkil-trialkoxi-szilánok, alkil-szilikátok és alkil-poliszilikátok alkalmazhatók előnyösen, amelyeknél a szerves csoportok 1-4 szénatomosak. Ilyen alkil-szilikát például a metil-szilikát, az etil-szilikát, az izopropil-szilikát és a propil-szilikát, továbbá azok a poliszilikátok, amelyek ezeknek a szilikátoknak a részleges hidrolízise során keletkeznek. Ezek tehát polimerek, amelyek jelentős arányban

tartalmaznak  $(R^4O)_3SiO_{0,5}$ ,  $R^4OSiO_{1,5}$  és  $(R^4O)_2SiO$  általános képletű, illetve  $SiO_2$  képletű szerkezeti egységeket, ahol az általános képletekben  $R^4$  jelentése metil-, etil-, izopropil- vagy propilcsoport. Ezen vegyületek jellemzése a szokásos módon, szilícium-dioxid-tartalom alapján történik, amelynek meghatározását a minta hidrolizistermékének elemzésével végzik. Különösen jól alkalmazható poliszilikát például az Union Carbide Corporation által "Ethyl Silicate-40" márkanéven forgalomba hozott, részlegesen hidrolizált etil-szilikát, illetve a részlegesen hidrolizált propil-szilikát.

A találmány szerinti készítmények különböző alakúra formálhatók, illetve sajtolhatók, ámde elsősorban különböző formákba önthetők, amelyek azután a környezet hőmérsékletén a levegő nedvességének vagy víz hozzáadásának hatására elasztomerekké alakulnak át. Ezt az átalakulást enyhe, 20 és 150 °C közötti hőmérsékletre történő melegítéssel meggyorsíthatjuk. Meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy ezeknek a térhálósított szilikonkészítményeknek a fizikai jellemzői pontosan megfelelnek a felhasználás szempontjai által támasztott követelményeknek.

A találmány szerinti készítményekhez használható szilikon-alapanyagok negyedik csoportját tulajdonképpen a poliaddíciós szilikonkészítmények képezik, amelyek hioszilezés néven ismert reakcióval alakíthatók elasztomerekké, és a következő alkotórészekből állnak:

- (A) legalább egy organopolisziloxán, amely molekulánként legalább 2, szilíciumatomhoz kapcsolódó vinilcsoportot tartalmaz;
- (B) legalább egy organopolisziloxán, amely molekulánként legalább 3, szilíciumatomhoz kapcsolódó hidrogénatomot foglal magában; és
- (C) a katalitikus hatás kifejtéséhez elegendő mennyiségű katalizátor, amely valamilyen fémvegyület, ahol a fém a platinacsoportba tartozik.

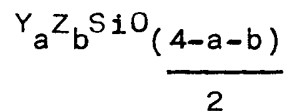
Közbevetőleg megjegyezzük, hogy a leírás itt következő részében, csakugy mint az előzőekben, ellenkező állítás hiányában százalék, illetve rész alatt tömegszázalékot, illetve tömegrészt értünk.

Az (A) és (B) komponensek mennyiségét általában úgy választjuk meg, hogy a (B) komponensben található, szilíciumatomhoz kapcsolódó hidrogénatomok és az (A) komponens szilíciumatomhoz kapcsolódó vinilcsoportjainak mólaris arányát kifejező szám rendszeres körülmények között 0,4 és 10 közötti, előnyösen 0,6 és 6 közötti érték legyen. A vinilcsoportok az (A) komponensben, illetve a hidrogénatomok a (B) komponensben rendszerint különböző szilikonatomokhoz kapcsolódnak.

Ezek a készítmények addíciós reakció, vagy másképpen hidroszililezés néven ismert reakció által térhálósodnak, amely reakciót fémvegyületek, és pedig a platinacsoportba tartozó fémek vegyületei katalizálják. A reakció

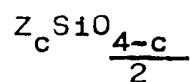
során az (A) organopolisziloxán vinilcsoportjai és a (B) organopolisziloxán hidrid funkciója részvételével megy végbe az addíció.

A vinilcsoportokat tartalmazó (A) organopolisziloxán molekuláiban a (3) általános képletű, azaz az alábbi sziloxi egységek találhatók:



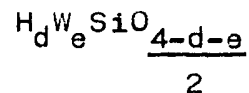
A (3) általános képletben Y vinilcsoportot jelent, és Z jelentése valamilyen egyértékű szénhidrogéncsoport, amely nem befolyásolja hátrányosan a katalizátor aktivitását. Z jelentése általában 1-8 szénatomos alkilcsoport, így metil-, etil-, propil- és 3,3,3-trifluor-propil-csoport, továbbá valamilyen arilcsoport, például xilil-, tolil- és fenilcsoport lehet, a értéke 1 vagy 2, b értéke 0, 1 vagy 2, de a és b értékének összege egy szám 1 és 3 között.

Adott esetben a polimer láncot alkotó többi egység (4) általános képletű szerkezeti elem, vagyis a képlet a következő:



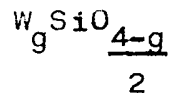
A (4) általános képletben Z jelentése a fent megadottakkal azonos, és c értéke 0 és 3 közötti szám.

A (B) organopolisziloxán lehet egy hidrogén-organopolisziloxán, amely (5) általános képletű sziloxi egységeket foglal magában. Az (5) általános képletű a következő:



Az (5) általános képletben W olyan egyértékű szénhidrogéncsoportokat jelenthet, amelyek nem befolyásolják hátrányosan a katalizátor aktivitását, vagyis lényegében W jelentése megegyezik a fentebb Z jelentéseként megadottakkal, d értéke 1 vagy 2, e értéke 0, 1 vagy 2, de d és e értékének összege egy szám 1 és 3 között.

Adott esetben a (B) polimer további elemei a (6) általános képletű, azaz az alábbi egységek lehetnek:



A (6) általános képletben W jelentése a fenti meghatározás során megadottakkal azonos, és g értéke egy szám 0 és 3 között.

Az a, b, c, d, e és g szimbólumokra megadott határértékek értelemszerűen azok a számok, amelyek még beleértendők ezen szimbólumok jelentésébe.

Az (A) organopolisziloxán állhat tisztán (3) általános képletű egységekből, illetve tartalmazhat (4) általános képletű egységeket is, azonkívül lehet egyenes vagy elágazó láncu, továbbá ciklusos vagy hálós

szerkezetű. A polimerizáció foka 2 vagy annál nagyobb, és általában 5000 alatt marad. Ha az (A) organopolisziloxán egyenes láncu, akkor azt még a viszkozitással is jellemezhetjük, amely 25 °C-on kisebb, mint 500 000 mPa.s. Z jelentése általában metil-, etil- és fenilcsoport, de legalább 60 mólszázaléka a Z szimbólummal jelölt csoportoknak metilcsoport.

Mind az (A), mind a (B) komponensként használatos organopolisziloxánok jól ismert anyagok, ilyenek leírását megtaláljuk például az US-A-3 220 972, US-A-3 284 406, US\_A-3 436 366, US-A-3 697 473 és US-A-4 340 709 számú, nyilvánosságra hozott amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentésekben.

A (3) általános képletű sziloxi egységekre példaként az alábbiakat adjuk meg: dimetil-vinil-sziloxi-, fenil-metil-vinil-sziloxi-, vinil-sziloxi- és metil-vinil-sziloxi-csoport.

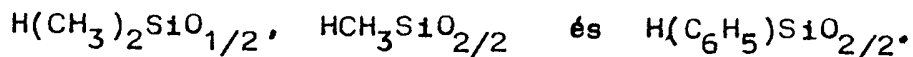
A (4) általános képletű sziloxi egységekre ugyancsak szolgálhatunk példával, ezek:  $\text{SiO}_{4/2}$ , dimetil-sziloxán, fenil-metil-sziloxán, difenil-sziloxán, metil-sziloxán és fenil-sziloxán.

Az (A) organopolisziloxánok lehetnek például dimetil-polisziloxánok, ahol a lánc végén dimetil-vinil-sziloxi-csoport található; metil-vinil- és dimetil-sziloxán kopolimerek, amelyeknél a lánc végén trimetil-sziloxi-

-csoport helyezkedik el; metil-vinil- és dimetil-polisziloxán kopolimerek dimetil-vinil-sziloxi-csoport láncvégződésekkkel; valamint ciklusos metil-vinil-polisziloxánok.

A (B) organopolisziloxán alkotóelemei lehetnek tisztán (5) általános képletű egységek, illetve a polimer tartalmazhat még azokon kívül (6) általános képletű egységeket is, továbbá lehet egyenes láncu, valamint ciklusos vagy hálós szerkezetű. A polimerizáció foka 2 vagy annál nagyobb, általában azonban 5000 alatti érték. Az általános képletekben W jelentése megegyezik a Z szimbólum fentebb már megadott jelentésével.

Az (5) általános képletű egységre példaképpen az alábbi képleteket adhatjuk meg:



A (6) általános képletű egységekre ugyanazokat adhatjuk meg példaként, amelyek nevét a (4) általános képlettel kapcsolatban már felsoroltuk.

A (B) organopolisziloxánok lehetnek például dimetil-polisziloxánok, ahol a láncvégeken hidrogén-dimetil-szilil-csoportok állnak; dimetil- és hidrogén-metil-polisziloxán kopolimerek, amelyeknél a lánc végein trimetil-sziloxi-csoport helyezkedik el; dimetil- és hidrogén-metil-polisziloxán kopolimerek, amelyek láncai hidrogén-dimetil-sziloxi-csoporttal végződnek; hidrogén-metil-polisziloxánok trimetil-sziloxi-csoport láncvégződéssel;

és ciklusos metil-vinil-polisziloxánok.

A (B) organopolisziloxánok molekuláiban található, szilíciumatomhoz kötött hidrogénatomok száma az (A) organopolisziloxánban előforduló telítetlen kötést hordozó csoportok számához úgy aránylik, hogy a viszonyszám 0,4 és 10, előnyösen 0,6 és 5 közötti érték, azonban 2 és 5 közötti érték is lehet, ha elasztomer habot kívánunk előállítani.

Az (A) organopolisziloxánok és/vagy a (B) organopolisziloxánok egyaránt hígíthatók nem toxikus, a szilikonokkal összeférő, szerves oldószerekkel.

Azokat az (A) és (B) organopolisziloxánokat, amelyek hálós szerkezetűek, rendszerint szilikongyantáknak nevezik.

A poliaddíció szilikon-alapanyagok állhatnak csupán egyenes, (3) és (4) általános képletű egységekből felépülő organopolisziloxán láncokból, ilyeneket irnak le az előzőekben már hivatkozásként megadott, nyilvánosságra hozott amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentésekben, például: US-A 3220 972, US-A-3 697 473 és US-A-4 340 709, vagy egyidejűleg tartalmazhatnak (A) és (B) organopolisziloxánokat, amelyek elágazó láncu vagy hálós szerkezetűek, ilyenek leírását találjuk például az US-A-3 284 406 és US-A-3 436 366 számú, nyilvánosságra hozott amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentésekben, amelyekre szintén történt már hivatkozás a leírásban.

A (C) katalizátorok ugyancsak jól ismertek, ezek közül elsősorban a platina- és ródiumvegyületek előnyösek. Kiváltképpen szerves vegyületek platinakomplexeinek alkalmazására nyílik lehetőség, ilyen leírásokat találunk az US-A-3 159 601, US-A-3 159 602 és US-A-3 220 972 számú, amerikai egyesült államokbeli, valamint az EP-A- 57 459, EP-A-188 978 és EP-A-190 530 számú, európai, nyilvánosságra hozott szabadalmi bejelentésekben, de alkalmas katalizátorok a vinilcsoportokat tartalmazó organopolisziloxánok platinakomplexei is, amelyekről az US-A-3 419 593, US-A-3 715 334, US-A-3 377 432 és US-A-3 814 730 számú, nyilvánosságra hozott amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentésekből szerezhettünk tudomást. Ródiumkomplexek alkalmazásáról is van tudomásunk, ezeket a GB-A-1 421 136 és GB-A-1 419 769 számú, nyilvánosságra hozott nagy-britanniai szabadalmi bejelentésekben irták le.

A leginkább előnyösnek tartott katalizátor többnyire a platina. Ez esetben a mennyiséget tekintve azt mondhatjuk, hogy a platinafém tömegét alapul véve, az (A) és (B) organopolisziloxán együttes tömegére vonatkoztatva a (C) katalizátor részaránya általában 2 és 600, előnyösen 5 és 200 ppm között van. A találmány szerinti készítmények előállításához alkalmazható polimer alapanyagok egyik előnyös változata a következő összetevőket tartalmazza:

(A) 100 rész diorganopolisziloxán olaj, amelynél a polimer láncok végein vinil-diorganosziloxi egységek helyez-

kednek el, a szilíciumatomokhoz szerves csoportként metil-, etil- és fenilcsoportok kapcsolódnak, azonban ezen csoportok legalább 60 mólszázaléka metilcsoport, és amely olaj viszkozitása 25 °C-on a 100 és 500 000, előnyösen az 1000 és 200 000 mPa.s közötti tartományba esik;

(B) legalább egy hidrogén-organopolisziloxán, amely halmazállapotát tekintve folyadék, lehet homopolimer vagy kopolimer, továbbá egyenes láncu vagy hálós szerkezetű, molekulánként legalább 3, szilíciumatomhoz kapcsolódó hidrogénatomot tartalmaz, a szilíciumatomok szerves csoportként metil- vagy etilcsoportot viselnek, de ezen csoportok legalább 60 %-a metilcsoport, és a (B) komponens mennyisége úgy van meghatározva, hogy a hidridként kötött hidrogénatomok és vinilcsoportok molaránya 1,1 és 4 közötti értéket adjon;

(C) megfelelő katalitikus hatás kifejtéséhez elegendő mennyiségű platinakatalizátor.

Még előnyösebb összetételű termékhez jutunk, ha az (A) polimert 50 tömegszázalékot meg nem haladó mennyiségben olyan hálós szerkezetű kopolimerrel helyettesítjük, amelynek szerkezeti elemei között trimetil-sziloxi- és metil-vinil-sziloxi-csoportok, valamint  $\text{SiO}_{4/2}$  képletű egységek találhatóak, és amelyeknél a szilíciumatomok 2,5-10 mólszázaléka vinilcsoportot hordoz, továbbá a trimetil-sziloxi-csoportoknak az  $\text{SiO}_{4/2}$  képletű csoportokhoz viszonyított molaránya 0,5 és 1 közötti értéknek adódik.

A találmány szerinti készítmények előállításához

használatos kompozíciók tartalmazhatnak - előnyösen szilíciumalapú - erősítő vázanyagokat, illetve félig-erősítő vagy tömörítő töltőanyagokat (E) is.

Az erősítő vázanyag égetéssel vagy kicsapással előállított szilícium-dioxid, amelynek a BET-módszerral meghatározott fajlagos felülete legalább  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , előnyös esetben azonban meghaladja a  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  értéket, a primér részecskék átlagos mérete  $0,1 \mu\text{m}$ -nél kisebb, a látszólagos sűrűség kisebb, mint  $200 \text{ g/liter}$ .

Ezeket a szilícium-dioxid vázanyagokat felhasználhatjuk természetes formában, illetve az ilyen felhasználásnál szokásos, organoszilícium-vegyületekkel kezelt formában, amikor is a kezelést metil-polisziloxánokkal, így hexametil-disziloxánnal vagy oktametil-ciklotetrasziloxánnal; metil-poliszilazánokkal, így hexametil-diszilazánnal vagy hexametil-ciklotriszilazánnal; klór-szilánokkal, így diklór-dimetil-szilánnal, klór-trimetil-szilánnal, diklór-metil-vinil-szilánnal vagy klór-dimetil-vinil-szilánnal; valamint alkoxi-szilánokkal, például dimetil-dimetoxi-szilánnal, etoxi-dimetil-vinil-szilánnal és trimetil-metoxi-szilánnal végezhetjük. A kezelés következtében a szilícium-dioxid eredeti tömege akár 20 %-kal is megnövekedhet, előnyös esetben a növekedés 18 %.

A félig-erősítő vagy tömörítő töltőanyagok részecskéinek átmérője nagyobb, mint  $0,1 \mu\text{m}$ , célszerű ilyen célra

őrölt kvarcot, égetett anyagot vagy kovaföldet alkalmazni.

100 rész együttesen számított (A) és (B) organopolisziloxánra vonatkoztatva rendszerint 5-100, előnyösen 5-50 rész (E) töltőanyagot használhatunk.

A poliaddíciós készítményeket általában két külön göngyölegbe kiszerezve tároljuk, ezek valójában akkor kezdenek térhálósodni, amikor a komponenseket összekeverjük. Kivánt esetben a hatóanyag jobb homogenizálása érdekében késleltethetjük a térhálósodást oly módon, hogy inhibitorokat adva a rendszerhez, megakadályozzuk a platina katalitikus hatásának megnyilvánulását. Ilyen inhibitorok jól ismertek a szakterület művelői előtt, de különösen alkalmasak például a szerves aminok, a szilazánok, a szerves oximok, dikarbonsavak diészterei, az etinil-alkoholok és etinil-ketonok vagy a metil-vinil-ciklopolisziloxánok [lásd például: US-A-3 445 420 és US-A-3 989 667 számú, nyilvánosságra hozott amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentések]. Az inhibitorok szokásos mennyisége 100 rész (A) komponensre vonatkoztatva 0,005-5, előnyösen 0,01-3 rész.

A hatóanyag minél tökéletesebb eloszlatása végett szükséges, hogy a szilikonmassza viszkozitása egy meghatározott tartományba essék, amely előnyösen 5000 és 30 000 mP.s között van 25 °C-on. Ilyen viszkozitású polimert úgy kaphatunk, hogy a keveréket előtérhálósításnak vetjük alá,

és a kívánt viszkozitás elérésekor adjuk az elegyhez az inhibitor, leállítva ezáltal a további polimerizációt. Így elegendő idő áll rendelkezésünkre, hogy a hatóanyagot kellőképpen homogenizáljuk a szilikonmasszában. Ezt követően a térhálósodást úgy tesszük teljessé, hogy a masszát olyan hőmérsékletre melegítjük, amelynél az inhibitor már nem gátolja a platina katalizátorként való működését. A találmány szerint az így kapott keveréket, vagyis magát a készítményt miután hidegen összegyurtuk, a legkülönbözőbb alakura formázhatjuk, elsősorban formába öntéssel.

A találmány szerinti készítmények összetevői között vizoldható segédanyagokat is találunk, amelyekből a jó vizoldhatóságon kívül a hatóanyaggal és a szilikon alapu beágyazó anyaggal szemben mutatott semlegességet is meg kell követelnünk. Bár ezek a segédanyagok szervetlen és szerves sók egyaránt lehetnek, előnyben részesítjük a szervetlen sókat, elsősorban az alkálifémek és alkáliföldfémek erős savakkal, például kénsavval, hidrogén-halogenidekkel vagy széltromsavval képzett sóit. Példaképpen említhetjük ezek közül az alkálifém-, kiváltképpen a nátrium- és kálium-, valamint az ammónium-kloridot, -jodidot, -szulfátot vagy -nitrátot.

A fent ismertetett, 4 csoportba sorolt szilikon-alapanyagok azonos tulajdonságaik, ami alatt azt kell érteni,

hogy amennyiben valamilyen hatóanyagot és megfelelő segédanyagot - a segédanyagként használatos sókat ugyancsak tárgyaltuk az előzőekben - tartalmaznak, amelyek egyenletesen vannak a polimerben diszpergálva, akkor ezekből a készítményekből a hatóanyag kioldódása valamilyen vizes közeg vagy a környezet nedvességtartalma által, illetve a hatóanyag bejutása az ilyen módon hosszabb időszakon keresztül kezelni kívánt növénybe, szabályozott módon megy végbe.

Ezeket a készítményeket a találmány szerint úgy állítjuk elő, hogy a polisziloxán alapanyagot a vizoldható - és előnyösen szilárd - hatóanyaggal alaposan összekeverjük, majd ezt a keveréket az előzőekben leírt módon töltőanyagokkal erősített elasztomerekké alakítjuk. Ezt a technikai megoldást tartjuk a legelőnyösebbnek, mindazonáltal bármely más módon is előállíthatjuk a találmány szerinti készítményeket.

Az elmondottaknak megfelelően előállított beágyazó anyag különleges előnye mindenekelőtt abban nyilvánul meg, hogy a hatóanyag mintegy 10-15 %-ának kioldódása és ennek mérése után, rendkívül könnyen meghatározhatjuk extrapolációval a folyamatos hatóanyag-kiáramlás sebességét, mivel - amint tudjuk - ez a folyamat kinetikusan zérus rend szerint megy végbe a teljes hatóanyag-mennyiség legalább 80 %-ának a kioldódásáig.

A találmány szerinti készítmények, amelyek tehát szilikon alapú beágyazó anyagban tartalmazzák a hatóanyagot és a segédanyagként használatos sókat, lehetnek merev, illetve

kisebb vagy nagyobb mértékben rugalmas, szilárd termékek. A tervezett felhasználástól függően a legváltozatosabb alakzatban állíthatjuk elő ezeket a készítményeket, különös tekintettel a hatóanyagra, a kezelendő növény alakjára, valamint a megoldandó problémára. Itt elsősorban lemez, szalag vagy csik alakú megjelenési formákra gondolunk, amelyek az alkalmazás során a növény bármely kezelendő részével szorosán érintkezhetnek, vagy attól bizonyos távolságra lehetnek elhelyezve, továbbá használhatjuk ezeket a készítményeket légnemű közegben, mindenekelőtt a levegő nedvességtartalmára bízva a kioldást, illetve vizes közegben.

Előnyös lehet a találmány szerinti készítményeket különböző kis kiterjedésű mértani test, például kocka, paralelepipedon, így téglatest, henger vagy gömb alakúra formálni, és ilyen alakzatok formájában alkalmazni. Az így kapott készítmény alapvető tulajdonságait meghatározó paraméterek a következők: a hatóanyag mibenléte; ha a hatóanyag szilárd halmazállapotú - amint az előnyös -, szemcséinek átlagos átmérője, vagyis a részecskék mérete =  $p$ ; a hatóanyag koncentrációja a beágyazó anyagban =  $c$ ; az alakzatok felületének és torfogatának aránya =  $r$ ; és általánosságban a rendszer geometriai jellemzői.

A hatóanyag mibenléte és a részecskék mérete meghatározza a hatóanyag diffúzióját ( $R$ ) a beágyazó anyagban. Minél kisebb a  $p$  értéke, annál lassabb a diffúzió ( $R$ ), és megfordítva. Minél nagyobb a koncentráció, vagyis  $c$  értéke,

annál több hatóanyag áramlik ki, és megfordítva. Minél nagyobb a  $r$  értéke, annál gyorsabb a hatóanyag kioldódása, és megfordítva.

Gyakorlott személy számára nem jelenthet nehézséget sablonos kísérletekkel megállapítani a paramétereket, és extrapolációval meghatározni az elméleti kioldódási időt, amely viszont azonos a hatóanyag kioldódásának tényleges idejével.

A mezőgazdaságban használatos, biológiailag aktív hatóanyagok közül emlithetünk ismert agrokémiai szereket, amelyek vízben oldhatatlanok vagy vízoldhatóak, és hatásukat tekintve például gombaölő és baktériumölő szerek, algák és puhatestűek elleni szerek, rovarölők, fonálféregirtó és gyomirtó szerek, továbbá növekedésszabályozó, valamint hozamnövelő és trágyázó szerek. Az agrokémiai hatóanyagok közül példának okáért emlithetjük a gombaölő szereket, így a nátrium-(*O*-etil-foszfónát)-ot, a kalcium-bisz(*O*-etil-foszfónát)-ot vagy az alumínium-trisz(*O*-etil-foszfónát)-ot (Phosethyl-Al), és a foszforsav sóit, kiváltképpen az alkálifém- és alkáliföldfém-sókat; a növekedésszabályozó, illetve gyomirtó szereket, így a szubsztituált fenoxi-ecetsavakat és fenoxi-propionsavakat, például a (2,4-diklór-fenoxi)-ecetsavat (2,4-D), a (2-klór-4-metil-fenoxi)-ecetsavat (MCPA), a 2-(2,4-diklór-fenoxi)-propionsavat (2,4-DP) és a 2-(2-klór-4-metil-fenoxi)-propionsavat (MCPA vagy mekoprop), valamint mindezek alkálifém- vagy alkáliföldfém-sóit, továbbá aminokkal vagy hidroxii-

-alkil-aminokkal képzett sóit, különböző szervetlen alkálifém-, alkáliföldfém- vagy ammóniumsókat, az N-(foszfonil-metil)-glicin hidroxil-alkil-aminokkal képzett sóit (glifoszfát), valamint a bipyridildilium-halogenideket (diquat és paraquat); és a rovarölő szerek köréből például az aldoxikarb hatóanyagot.

Az alábbiakban a találmány szerinti készítményeket, valamint azok alkalmazását példákon mutatjuk be, azonban ezek a példák semmiképpen nem lehetnek korlátozó érvényűek a találmány oltalmi körére nézve.

#### 1. példa

##### A készítmény előállítása

Egy gyuró-keverőgép segítségével alaposan összekeverjük az alábbi összetevőket:

100 rész dimetil-(metil-vinil-polisziloxán mézga (A), amelynél a polimer láncok mindkét vége trimetil-sziloxi-csoportokkal zárul, magát a láncot 99,8 mól-százalékban dimetil-sziloxi, 0,2 mól-százalékban pedig metil-vinil-sziloxi egységek alkotják, és a mézga viszkozitása 25 °C-on 10 millió mPa.s;

43,5 rész töltőanyag (B), amely égetéssel előállított, kezelt szilícium-dioxid (D4, oktametil-ciklotetrasilán), a BET-módszerrel meghatározott fajlagos



vízet tartalmazó edénybe. A víz hőmérsékletét termosztáttal  $20^{\circ}\text{C}$ -ra állítjuk be és a kísérlet ideje alatt ezen az értéken tartjuk. Az edényt ellátjuk mágneses keverővel, és lassu ütemben, percenként 100 fordulattal forgatva a keverőt, biztosítjuk az oldat homogenitását, végül az egész rendszert lefedjük, hogy a párolgási veszteséget a minimumra csökkentsük.

Az első szakaszban naponta, majd 15 nap után hetente veszünk 1 ml-es mintákat, atomabszorpciós spektrofometriás módszerrel meghatározzuk a minták alumínium-tartalmát, és az adatokból kiszámítjuk az alumínium-trisz-(O-etil-foszfónát) koncentrációját az oldatban.

A hatóanyag kioldódásának kinetikájával kapcsolatos vizsgálat eredményét az 1. táblázatban foglaltuk össze, a kioldódási görbét, amely a kioldódás szabályozott voltára utal, a mellékletben található 1. ábrán mutatjuk be.

1. táblázat

Az eltelt idő (nap)	Q/Q <sub>0</sub> (%)
0,3	0,8
2	5,5
6	11,74
9	15,72
13	20,63
30	25,08
42	44,57

Kísérleti leírás a nagy nedvességtartalmu atmoszférában történő kioldódás kinetikájának meghatározására:

Annak bizonyítására, hogy a készítmény az elasztomerbe ágyazott hatóanyagot képes átadni a nagy nedvességtartalmu környezetnek, a következő kísérletet végeztük:

Saválló acélból készült csónakba helyezük a készítményből kivágott mintadarabot, és a csónakot egy edényben felfüggesztjük. Az edény alsó részébe vizet teszünk, így a vizes fázis felett a levegő relatív nedvességtartalma 100 %. A hatóanyag kioldódását a vizes fázis (100 ml) alumíniumtartalmának mérésével követjük. A kioldódás kinetikáját mutató eredményeket a 2. táblázatban foglaljuk össze.

2. táblázat

Az eltelt idő (nap)	Q/Q <sub>0</sub> (%)
42	2,55
55	5,05
79	13,17
84	13,66
91	14,06

Amint látható, a hatóanyag kioldódásának kezdetét egy 42 napos látens periódus előzi meg.

2. példaA készítmény előállítása

Egy gyuró-keverőgép segítségével alaposan összekeverjük az alábbi összetevőket:

100 rész dimetil-/metil-vinil-polisziloxán mézga (A), amelynél a polimer láncok mindkét végén trimetil-sziloxi-csoportok a záróelemek, magát a láncot 99,8 mólszázalékban dimetil-sziloxi, 0,2 mólszázalékban pedig metil-vinil-sziloxi egységek alkotják, és a mézga viszkozitása 25 °C-on 10 millió mPa.s;

43,5 rész töltőanyag (B), amely égetéssel előállított, kezelt szilícium-dioxid (D4, oktametil-ciklotetrasziloxán) és amelynek a fajlagos felülete BET-módszerrel meghatározva 300 m<sup>2</sup>/g;

1 rész egyenes láncu dimetil-polisziloxán, amelynél a polimer láncok végcsoportja a lánc mindkét végén hidroxil-dimetil-sziloxi-csoport, és amelynek a viszkozitása 50 mPa.s;

0,2 rész oktametil-tetraciklosziloxán;

44,4 rész mikronizált alumínium-trisz(O-ethyl-foszfónát) (C); és

33,3 rész ammónium-szulfát, amelynek a szemcsemérete 50 µm-nél kisebb.

A keverést a szilícium-dioxid beadagolását követően 30 perc múlva leállítjuk, kiürítjük a készüléket, és az így kapott homogén keveréket, amelynek a neve előkeverék, átvisszük egy hengerkeverőbe, ahol 100 rész előkeveréket 0,5 rész 2,5-bisz(terc-butyl-peroxi)-2,5-dimetil-hexánnal összedolgozunk. Ezután a katalizátort is tartalmazó keveréket, amely a keverő hengereiről könnyen leválasztható, mintegy 35 és 140 MPa közötti nyomással 20 x 20 x 0,2 cm méretű öntőformákba préseljük. A térhálósítást 150 °C-on végezzük, időtartama néhány perc.

Az in vitro kioldódási vizsgálatokhoz a kapott lemezből 5 cm hosszú és 2,5 cm széles csíkokat vágunk. Az in vitro kioldódási vizsgálatok két részből állnak, úgy mint kioldódás vízben, valamint kioldódás nagy nedvességtartalmu atmoszférában.

A vízben történő kioldódás kinetikája

A kísérlet kivitelezése során az 1. példában leírtak szerint járunk el, az eredményeket a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat

Az eltelt idő (nap)	Q/Q <sub>0</sub> (%)
1	3,31
2	7,72
3	7,87
4	8,25
7	11,79
10	34,11
14	51,52
17	60,20
21	69,55

A kioldódási görbét, amely a kioldódás szabályozott voltára utal, a mellékelt 1. ábrán láthatjuk.

Nagy nedvességtartalmu atmoszférában történő kioldódás kinetikája

A kísérlet kivitelezése során az 1. példában leírtak szerint járunk el, az eredményeket a 4. táblázat adatai mutatják. Látható, hogy a látens periódus lényegében csökkent.

4. táblázat

Az eltelt idő (nap)	Q/Q <sub>0</sub> (%)
1	0,00
2	0,42
3	0,51
4	0,6
7	2,66
10	5,59
14	7,35
17	8,2
21	9,54
24	11,95
25	12,77
31	13,46
38	14,56
51	26,64
59	30,41

A megfelelő kioldódási görbét a 2. ábra mutatja.

3. példaA készítmény előállítása

Egy gyuró-keverőgép segítségével alaposan összekeverjük az alábbi összetevőket:

100 rész dimetil/metil-vinil-polisziloxán mézga (A), amelynél a polimer láncok mindkét végén trimetil-sziloxi-csoport a záróelem, magát a láncot alkotó elemek 99,8 mólszázaléka dimetil-sziloxi, 0,2 mólszázaléka pedig metil-vinil-sziloxi egység, és a polimer viszkozitása 25 °C-on 10 millió mPa.s;

43,5 rész töltőanyag (B), amely égetéssel előállított, kezelt szilícium-dioxid (D4, oktametil-ciklotetra-sziloxán), a fajlagos felülete BET-módszerrel meghatározva 300 m<sup>2</sup>/g;

1 rész egyenes láncu dimetil-polisziloxán, amelynél a polimer láncok mindkét végcsoportja hidroxidimetil-sziloxi-csoport, és amelynek a viszkozitása 50 mPa.s;

0,2 rész oktametil-tetracikloszioxán;

48,1 rész mikronizált alumínium-trisz(O-etil-foszfónát) (C); és

48,1 rész, 50 μm-nél kisebb szemcseméretű ammónium-szulfát.

A szilícium-dioxid beadagolása után, 30 perc múlva leállítjuk a keverést, kiürítjük a készüléket, és az így kapott homogén keveréket, az ugynevezett előkeveréket átvisezzük egy hengerkeverőbe, ahol 100 rész előkeveréket összedolgozunk 0,5 rész 2,5-bisz(terc-butyl-peroxi)-2,5-dimetil-hexánnal. Akárcsak a 2. példában, az in vitro kioldódási vizsgálatokhoz a készítményt 5 cm hosszú és 2,5 cm széles csik formájában készítjük elő. Az in vitro ki-

oldódási vizsgálatok két részből állnak, ugymint kioldódás vízben, valamint kioldódás nagy nedvességtartalmu atmoszférában.

A vízben történő kioldódás kinetikája

A vizsgálatot az 1.példában leírtak szerint végeztük, az 5. táblázatban foglaltuk össze a vizsgálat eredményét.

5. táblázat

Az eltelt idő (nap)	Q/Q <sub>0</sub> (%)
1	3,30
2	7,84
3	7,76
4	14,72
7	25,55
10	38,24
14	59,54
17	65,46
21	72,85

A kioldódási görbe, amely a kioldódás szabályozott voltára utal, a mellékletben, az 1. ábrán látható.

Nagy nedvességtartalmu atmoszférában történő kioldódás kinetikája

A viztsgálatot az 1. példában leirtak szerint végeztük. A 6. táblázat összefoglalva tartalmazza a vizsgálat eredményét, amelyből kiderül, hogy gyakorlatilag a kioldódásnak nincs látens periódusa.

6. táblázat

Az eltelt idő (nap)	Q/Q <sub>0</sub> (%)
1	0,00
2	0,57
3	0,89
4	1,52
7	4,57
10	7,49
14	7,93
17	10,43
21	9,90
24	10,42
29	13,49
51	25,52
59	32,56

A megfelelő kioldódási görbe a 2. ábrán látható.

4. példa

A készítmény előállítása pontosan a 3. példában leírtaknak megfelelően történik, azzal a különbséggel, hogy 48,1 rész ammónium-szulfát helyett 48,1 rész, 50 $\mu$ m-nél kisebb szemcseméretű kálium-szulfátot adunk a keverékhez.

A vízben történő kioldódás kinetikája

A vizsgálatot az 1. példában leírtak szerint végeztük, az eredményeket a 7. táblázatban foglaltuk össze.

7. táblázat

Az eltelt idő (nap)	Q/Q <sub>0</sub> (%)
1	4,13
2	8,61
3	11,93
4	15,61
7	20,46
10	23,14
14	32,5
17	34,98
21	39,21

A kioldódási görbét, amely a kioldódás szabályozott volta utal, a melléklet 1. ábráján mutatjuk be.

Nagy nedvességtartalmu atmoszférában történő  
kioldódás kinetikája

A vizsgálat kivitelezése során az 1. példában leírtak szerint járunk el. Az eredményeket összefoglalva tartalmazza a 8. táblázat, és az adatokból jól látható, hogy a látens periódus valamicskét hosszabb, mint az ammónium-szulfátot tartalmazó készítmény esetében.

8. táblázat

Az eltelt idő (nap)	Q/Q <sub>0</sub> (%)
1	0,00
2	0,00
3	0,00
4	0,00
7	2,09
10	4,44
14	5,91
17	8,77
21	11,95
24	13,04
29	18,28
31	18,17
38	23,24
51	30,26
56	33,88

A megfelelő kioldódási görbe a 2. ábrán látható.

5. ábraAz A komponens előállítása

Egy gyuró-keverő készülékben, szobahőmérsékleten homogén keveréket készítünk az alábbi összetevőkből:

a) 25 rész szilikongyanta, amely 40 mólszázalékban  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  képletű egységekből, 6 mólszázalékban  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{2/2}$  képletű egységekből és 53,5 mólszázalékban  $\text{SiO}_{4/12}$  képletű egységekből áll;

b) 75 rész dimetil-polisziloxán olaj, amelynél a láncok mindkét vége egy-egy  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$  képletű egységgel zárul, és amelynek a viszkozitása  $25^\circ\text{C}$ -on  $3500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ;

c) tömegrészben kifejezve 40 ppm platinafém, amelyet 0,25 %-os hidrogén-[hexakloro-platinát]-oldat formájában adunk a keverékhez. Az oldatot úgy készítjük, hogy 0,6 rész hidrogén-[hexakloro-platinát]-ot, 10 rész izopropil-alkoholt, 55 rész xilolt és 6 rész 1,1,3,3-tetrametil-1,3-divinil-disziloxánt szobahőmérsékleten kevertetünk.

A B komponens előállítása

Egy gyuró-keverő készülékben, szobahőmérsékleten homogén keveréket készítünk az alábbi összetevőkből:

d) 45 rész folyékony, hidrogénezett szilikongyanta, amelyet úgy állítunk elő, hogy toluolos oldatban etil-szilikátot és  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$  képletű vegyületet hidrolizálunk, 1 mól  $\text{SiO}$  képletű vegyületre 2 mól  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$  képletű vegyületet számítva, amikor is a  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$  képletű egységek elméleti mólaránya 2, míg a tényleges mólarány 2,23;

e) 12,5 rész, az A komponensnél tárgyalt, a) pont szerinti gyanta; és

f) 37,5 rész, az A komponens b) pontja alatt részletezett, vinilcsoportokat tartalmazó olaj.

Az elastomer-alapanyagot úgy kapjuk, hogy 10 rész A komponens 1 rész B komponenssel összekeverünk.

#### Az 5. példa szerinti készítmény előállítása

100 rész fenti, elastomer-alapanyaghoz 25 rész, 50 $\mu$ m-nél kisebb átlagos szemcseméretű aldoxikarb hatóanyagot adunk, a masszát a gázok eltávolítása végett 15 percen át vákuumban keverjük, majd a kívánt méretű és alakú - esetünkben 5 x 2,5 x 0,2 cm-es téglalap - formákba öntjük, végül 60 °C-ra melegítjük és 1 óra hosszáig ezen a hőmérsékleten tartjuk.

A készítménnyel kétféle kioldódási vizsgálatot végzünk, ugymint kioldódás vízben, valamint kioldódás nagy nedvességtartalmu atmoszférában.

#### A vízben történő kioldódás kinetikája

A vizsgálat során az 1. példában megadottak szerint járunk el. A hatóanyag kioldódását az aldoxikarb folyadék-kromatográfiás meghatározásával követjük. A kioldódás kinetikáját mutató eredményeket a 9. táblázatban foglaltuk össze.

9. táblázat

Az eltelt idő (nap)	Q/Q <sub>0</sub> (%)
1	0,6
2	0,78
3	0,98
4	1,12
7	1,46
11	1,89
21	2,68
31	3,5
37	3,86
43	4,25

Amint a táblázatból kitűnik, a kioldódás nagyon lassu.

Nagy nedvességtartalmu atmoszférában történő  
kioldódás kinetikája

A vizsgálatot az 1. példában leirt módon végezve, és folyadékkromatográfiás anailizissel mérve a vizes fázis hatóanyagtartalmát, azt állapítottuk meg, hogy ilyen körülmények között nyomokban sem lehet hatóanyagot kimutatni a vizes fázisban.

6. példa

100 rész, az 6. példában leírtak szerint elő-  
állított elasztomer-alapanyaghoz 28,6 rész, 50 $\mu$ m-nél  
kisebb szemcsméretű aldoxikarb hatóanyagot és 14,3 rész,  
50 $\mu$ m-nél kisebb szemcseméretű nátrium-kloridot adunk. A  
masszát az 5. példában megadottaknak megfelelően feldolgoz-  
va, a kapott 5 x 2,5 x 0,2 cm méretű mintadarabokkal elvé-  
gezzük a kioldódási vizsgálatot vízben, valamint nagy ned-  
vességtartalmu atmoszférában.

A vízben történő kioldódás kinetikája

Az eredményeket a 10. táblázatban foglaltuk össze.

10. táblázat

Az eltelt idő (nap)	Q/Q <sub>0</sub> (%)
1	1,4
4	3,39
8	7,6
12	12,2
15	15,7
19	18,9
22	21,0
25	22,2
29	24,3
35	27,0

Rá kell mutatnunk arra a tényre, hogy a nátrium-klorid jelenléte nagymértékben meggyorsítja a hatóanyag kioldódását, a szorzótényező megközelíti a 7-es értéket.

Nagy nedvességtartalmu atmoszférában történő kioldódás kinetikája

Só jelenlétében az aldoxikarb kioldódása nagy nedvességtartalmu atmoszférában végbemegy ugyan, azonban négynapos látens periódus figyelhető meg. Az adatokat a 11. táblázat tartalmazza, és ezekből látható, hogy a hatóanyag kioldódása nagyon lassu.

11. táblázat

Az eltelt idő (nap)	$Q/Q_0$ (%)
1	0,0
4	0,04
8	0,09
12	0,08
15	0,34
19	0,4
22	0,4
25	0,38
29	0,77
35	3,1

7. példa

100 rész, az 5. példában leírtak szerint előállított elasztomer-alapanyaghoz 33,3 rész, 50 $\mu$ m-nél kisebb szemcseméretű aldoxikarb hatóanyagot és 33,3 rész, 50 $\mu$ m-nél kisebb szemcseméretű nátrium-kloridot adunk. A masszát az 5. példában leírtaknak megfelelően feldolgozzuk, és a kapott 5 x 2,5 x 0,2 cm méretű mintadarabokkal elvégezzük a kioldódási vizsgálatokat vízben, valamint nagy nedvességtartalmu atmoszférában.

A vízben történő kioldódás kinetikája

Az eredményeket a 12. táblázatban foglaltuk össze.

12. táblázat

Az eltelt idő (nap)	Q/Q <sub>0</sub> (%)
1	1,6
4	6,1
8	12,5
12	17,2
15	20,3
19	22,7

8. példaA biológiai hatékonyság vizsgálata növényeken

A 2. példában leírtak szerint 55,5 rész hatóanyag és 33,3 rész ammónium-szulfát hozzáadásával előállított

szilikon alapu készítményből 60 cm kerületű, 2,75 cm széles és 0,2 cm vastag, 40 g tömegű gyűrűket formálunk. A készítmény hatóanyag-tartalma 25 %, a segédanyagként jelenlévő só tartalom 15 %, így tehát egy-egy gyűrű 10 g alumínium-trisz(0-etil-foszfónát)-ot és 6 g ammónium-szulfátot tartalmaz. Ezeket a gyűrűket gallérszerűen felhelyezzük 10 db magtalan mandarin-fára az oltás magasságában - másik 10 fát, amelyek nem részesülnek a fenti kezelésben, kontrollént vonunk be a kísérletbe -, és a felhelyezés időpontját elnevezzük T1 időpontnak. Egy-egy fán egymásra helyezve 6 darab gyűrűt rögzítünk, ilyen módon 60 g hatóanyagban állapítva meg az egy fára szánt dózist.

15 nappal később - ezt az időpontot I1 időpontnak nevezzük, tehát  $I1 = T1 + 15 \text{ nap}$  -, egy-egy fánál összesen 3-5 helyen, a nagyobb ágak kéreg alatti részeit bekentjük *Phytophthora citrophthora* micéliumának törmelékével, ilyen módon mesterségesen gombafertőzést idézve elő ezeken a fákon. A patogén gombák szaporodását azután I1 + 2 hónap, valamint I1 + 5 hónap időpontokban megvizsgáljuk. A kiértékelés úgy történik, hogy megmérjük a kéregfoltosodás előrehaladásának hosszát. Az eredményeket 10 fa átlagára számítva, cm-ben kifejezve adjuk meg mindkét tizes csoportra. A 13. táblázat összefoglalva mutatja kísérlet eredményét.

13. táblázat

Hatékonyság	A kéregfoltosodás előrehaladásának átlagos hossza (cm)	
	I1 + 60 nap	I1 + 150 nap
<u>Befertőzés:</u> I1 = T1 + 15 nap		
Kontrollként megfigyelt fák (10 darab)	7,9	10
A találmány szerint kezelt fák (10 darab)	4,3	4,9

A kéregfoltosodást okozó gombával történt fertőzés mértékében kimutatható csökkenést jelzi az első hónapok után elvégzett kiértékelés eredménye, itt a szorzófaktor a kontrollhoz képest 2, míg a gombafertőzés terjedésének feltartóztatására utal a hosszabb időtartamu kísérlet eredménye, a szorzótényező itt is 2.

A találmány szerinti készítménnyel végzett kezelés hatékonynak bizonyult az azonnali hatást tekintve csakugy, mint hosszabb távon, így meggyőződhattünk arról, hogy a hatóanyag kiáramlása időben elnyújtott, szabályozott és folyamatos.

Az elnyújtott hatóanyag-kiáramlást bizonyítani lehetett azáltal is, hogy mértük a hatóanyag, valamint metabolitjainak nyomait a fák leveleiben. A mérés eredménye is igazolta, hogy a hatóanyag bejut a fa élő szövetébe.

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Szilárd, polimeralapú készítmény, amely a mezőgazdaságban arra használható, hogy biológiai hatásánál fogva, általa a növények fejlődését elősegítsük, és amely tulnyomórészt nem térhálósított vagy legalábbis részlegesen térhálósított, de a vizgőz számára mindenképpen átjárható polimer szilíciumvegyületből áll, másrészt viszont a szilíciumalapú beágyazó anyagban egyenletesen elosztatva tartalmaz valamilyen biológiailag aktív, a mezőgazdaságban használatos hatóanyagot, amely hatóanyag kevésbé vízoldható és nem gátolja a szilikon-alapanyag térhálósodását, amellet a szilikonalapú beágyazó anyag és a hatóanyag vízoldható formája úgy van megválasztva, hogy a hatóanyag kiáramlása egy másik, adott esetben különálló szilárd közegbe, illetve a környező légnemű közegbe lényegében kinetikusan zérus rendű folyamat; továbbá készítmény, amely legalább 0,5 g/liter mértékben vízoldható hatóanyagot tartalmaz, és amellet ugyancsak a szilíciumalapú beágyazó anyagban egyenletesen elosztatva tartalmaz még valamilyen vízben oldódó segédanyagot, amely nem gátolja a szilikon-alapanyag térhálósodását, viszont elősegíti a hatóanyag kiáramlását a szilíciumalapú beágyazó anyagból valamilyen másik, adott esetben különálló szilárd közegbe, illetve a környező légnemű közegbe, és a hatóanyag-kiáramlás lényegében kinetikusan zérus rend szerint megy végbe.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmény, amelynél 100 rész organopolisziloxán kiindulási anyagra számítva a hatóanyag és a segédanyag mennyisége egyenként 5-50 rész.

3. Az 1. igénypont szerinti készítmény, amely 100 tömegrész organopolisziloxánba ágyazva 15-40 tömegrész hatóanyagot tartalmaz.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amelynél a hatóanyag és a segédanyag egymáshoz viszonyított aránya  $1/10$  és  $10/1$  között van.

5. A 4. igénypont szerinti készítmény, amelynél a hatóanyag és a segédanyag egymáshoz viszonyított aránya  $1/5$  és  $5/1$  között van.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amelynél a szilikon alapú beágyazó anyag összetétele a következő: diorganopolisziloxán mézga (A), erősítő töltőanyag ( $B_1$ ) és/vagy valamilyen szerves peroxid ( $B_2$ ).

7. A 6. igénypont szerinti készítmény, amelynél a ( $B_1$ ) összetevő valamilyen szilícium alapú erősítő töltőanyag.

8. A 6. és 7. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amelynek összetevő: (A) 100 tömegrész diorganopolisziloxán mézga, amely mézganak a viszkozitása  $25^\circ\text{C}$ -on meghaladja az 1 millió mPa.s értéket; és (B) 5-130 tömegrész szilícium alapú erősítő töltőanyag

(B<sub>1</sub>), amely pirogenetikus uton vagy kicsapással előállított szilícium-dioxid.

9. A 6-8. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amelynek az összetevői közül az (A) mézga  $R_{3-a}(R'O)_aSiO(R_2SiO)_nSi(OR')_aR_{3-a}$  általános képletű, ahol a képletben az R szimbólumok jelentése azonos vagy különböző lehet, és jelenthetnek helyettesítetlen vagy halogénatomokkal, illetve cianocsoportokkal helyettesített, 1-8 szénatomos szénhidrogéncsoportokat, de az R szimbólumok szám szerint legalább 50 %-a metilcsoportot jelent; R' jelentése hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport; a értéke 0 vagy 1; és n értéke egy elegendően nagy szám ahhoz, hogy a polimer viszkozitása 25 °C-on legalább 1 millió mPa.s legyen.

10. A 9. igénypont szerinti készítmény, amelynél az (A) mézgat képező polimer szerkezeti egységeinek előnyösen 0,005-0,5 mólszázaléka  $(CH_2=CH)(R)SiO$  vagy  $(CH_2=CH)R_{2-a}(R'O)_aSiO_{0,5}$  általános képletű.

11. A 6-10. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amely még 0,1 - 6 rész vázanyagot (D) - ez valamilyen fluor-organikus polimer elporított formában - is tartalmaz.

12. A 6-11. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amely az erősítő töltőanyag (B<sub>1</sub>) kívül még 0,1 - 6 rész, valamilyen szerves peroxidot (B<sub>2</sub>) is tartalmaz.

13. A 12. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy az erősítő töltőanyagként alkalmazott szilíciumvegyületet ( $B_1$ ) akár 90 tömegszázalékban is félig-erősítő vagy tömörítő töltőanyaggal helyettesítjük.

14. A 6., 12. és 13. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy meleg vulkanizálással alakítjuk ki az elasztomert.

15. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amelynél a szilikon beágyazó anyag magasabb hőmérsékleten vulkanizálható, szilíciumalapú keverék, és összetétele a következő: diorganopolisziloxán mézga (A), amely molekulánként legalább két, szilíciumatomhoz kapcsolódó vinilcsoportot tartalmaz, és amelynek a viszkozitása  $25^{\circ}\text{C}$ -on eléri vagy meghaladja az  $500\ 000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$  értéket; legalább egy hidrogén-organopolisziloxán (B), amely molekulánként legalább három, szilíciumatomhoz kapcsolódó hidrogénatomot foglal magában; erősítő töltőanyag (C); és a megfelelő katalitikus hatás eléréséhez elegendő mennyiségű, a platinacsoportba tartozó valamely fémkatalizátor, illetve fémvegyület.

16. A 15. igénypont szerinti készítmény, amelynél a (C) töltőanyag valamilyen szilíciumalapú erősítő vázanyag.

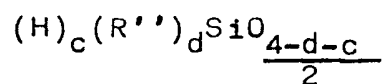
17. A 15. és 16. igénypontok szerinti készítmény, amelynek összetevői: (A) 100 tömegrész diorganopolisziloxán mézga, amely molekulánként legalább két,

szilíciumatomhoz kapcsolódó vinilcsoportot tartalmaz, és a viszkozitása 25 °C-on eléri vagy meghaladja az 500 000 mPa.s értéket; (B) legalább egy hidrogén-organopolisziloxán, amely molekulánként legalább három, szilíciumatomhoz kapcsolódó hidrogénatomot tartalmaz, és amelynek a mennyiségét úgy állapítjuk meg, hogy a hidrid funkciók számának az (A) komponensben található vinilcsoportok számához viszonyított aránya 0,4 és 10 között legyen; (C) 5-130 tömegrész előnyösen szilíciumalapú erősítő vázanyag, azaz pirogenetikus vagy kicsapásos úton előállított szilícium-dioxid; és (D) a kívánt katalitikus hatás eléréséhez elegendő mennyiségű, a platinacsoportba tartozó valamely fémkatalizátor, illetve fémvegyület.

18. A 15-17. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amelynek összetevői közül az (A) mézga  $R_{3-a}(R'O)_aSiO(R_2SiO)_nSi(OR')_aR_{3-a}$  általános képletű, ahol az általános képletben az R szimbólumok jelentése azonos vagy különböző lehet, és jelenthetnek helyettesítetlen vagy halogénatomokkal, illetve cianocsoportokkal helyettesített, 1-8 szénatomos szénhidrogéncsoportokat, de az R szimbólumok szám szerint legalább 50 %-a metilcsoportot jelent; R' jelentése hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport; a értéke 0 vagy 1; és n értéke egy elegendően nagy szám ahhoz, hogy a polimer viszkozitása 25 °C-on elérje vagy meghaladja az 1 millió mPa.s értéket.

19. A 18. igénypont szerinti készítmény, amelynél az (A) mézgat képező polimer szerkezeti egységeinek előnyösen 0,005-0,5 mólszázaléka  $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{R})\text{SiO}$  vagy  $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{R}_{2-a}(\text{R}'\text{O})_a\text{SiO}_{0,5}$  általános képletű.

20. A 15-19. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy 0,1-6 rész hidrogén-organopolisziloxánt (B) tartalmaz, amelynek az építőelemként szolgáló sziloxán egységei az alábbi általános képletek:



ahol az általános képletben  $\text{R}''$  jelentése metil-, fenil- vagy vinilcsoport lehet, de az összes  $\text{R}''$  legalább 50 %-a metilcsoportot jelent;  $c$  érték 0,01-től 1-ig terjedően bármilyen szám; és  $d$  értéke bármely szám 0,01 és 2 között, beleértve mindkét esetben a megadott határértékeket is.

21. A 15-20. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amelynél a hidrogén-organopolisziloxán egyenes vagy elágazó láncu, illetve ciklusos polimer, és ezek a polimerek  $\text{R}''_2\text{SiO}$ ,  $\text{H}(\text{R}'')\text{SiO}$ ,  $\text{H}(\text{R}'')_2\text{SiO}_{0,5}$ ,  $\text{HSiO}_{1,5}$ ,  $\text{R}''\text{SiO}_{0,5}$  vagy  $\text{R}''\text{SiO}_{1,5}\text{SiO}_2$  általános képletű egységekből épülnek fel, továbbá a hidrogén-organopolisziloxán (B) mennyiségét a készítményben úgy állapítjuk meg, hogy a hidrid funkciók számának az (A) komponensben található vinilcsoportok számához viszonyított aránya 1,1 és 4 között legyen.

22. A 15-21. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy az erősítő töltőanyagként alkalmazott szilíciumvegyületet (C) akár 90 tömegszázalékban is félig-erősítő vagy tömörítő töltőanyaggal helyettesítjük.

23. A 15-22. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy meleg vulkanizálással alakítjuk ki az elasztomert.

24. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amelynél a beágyazó anyag polikondenzációs reakció által szilikonkaucsukká vulkanizálható diorganopolisziloxán keverék, és összetétele a következő:

(A) legalább egy diorganopolisziloxán olaj, ahol a láncok végein legkevesebb 2, kondenzációra képes vagy hidrolizálható csoport, illetve egyetlen hidroxil-csoport található;  
 (B) az olaj polikondenzációját elősegítő katalizátor; és  
 (C) valamely szilíciumvegyület, amelyben legalább három, kondenzációra képes vagy hidrolizálható csoport található, ha az (A) olajat képező láncok végein hidroxilcsoportok állnak.

25. A 24. igénypont szerinti készítmény, amelynek az (A) diorganopolisziloxán összetevője  $Y_n Si_{3-n} O(SiR_2)_x - SiR_{3-n} Y_n$  általános képletű, és az általános képletben R azonos vagy különböző, egyértékű szénhidrogéncsoportokat jelent; Y jelentése azonos vagy különböző, hidrolizálható vagy kondenzációra képes csoport, illetve hidroxilcsoport;

n értéke 1, 2 vagy 3, de mindenképpen 1, ha Y hidroxilcsoportot jelent; és x jelentése egynél nagyobb egész szám, előnyösen x értéke nagyobb, mint 10.

26. A 25. igénypont szerinti készítmény, ahol az általános képletben R jelentése 1-8 szénatomos alkilcsoport, vinil-, fenil- vagy 3,3,3-trifluor-propil-csoport, de szám szerint az R szimbólumok legalább 60 %-a metilcsoportot jelent.

27. A 25. és 26. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, ahol az általános képletben Y jelentése amino-, acil-amino- vagy amino-oxi-csoport, ketonok vagy aldehidek oximjaiból származtatható, nem teljesen szabályosan itt ketimin-oxi- vagy aldimin-oxi-csoportnak nevezett szubsztituens, enolokból eredeztethető enoxicssoport, továbbá alkoxi-, alkoxi-alkoxi- vagy acil-oxi-csoport, valamint egy foszforsavészter acilcsoportja.

28. A 24-27. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amely ha a hidrolizálható vagy kondenzációra képes csoport hidroxilcsoporttól különböző, még egy szilíciumvegyületet (D) is tartalmaz, amely szilíciumvegyület  $R_{4-a}SiY'_a$  általános képletű, és az általános képletben R egyértékű szénhidrogéncsoportot jelent; Y' jelentése azonos vagy különböző, hidrolizálható vagy kondenzációra képes csoport; és a értéke 3 vagy 4.

29. A 24-28. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy egykomponensű.

30. A 24-28. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy kétkomponensű.

31. A 30. igénypont szerinti készítmény, amelynek összetevői a következők:

(A) 100 tömegrész alfa,omega-dihidroxid-organopolisziloxán olaj, amelynek a viszkozitása 50 és 300 000 mPa.s között van, és amelynél a szerves csoportok a metil-, etil-, vinil-, fenil- és 3,3,3-trifluor-propil-csoportok közül kerülnek ki, és pedig az összes szerves csoport számát tekintve, azok legalább 60 %-a metilcsoport, a fenilcsoportok száma elérheti a 20 %-ot, és legfeljebb 2 %-ot tesznek ki a vinilcsoportok;

(B) 0,01-1 tömegrész katalizátorként működő ónvegyület, ahol a mennyiség meghatározásánál a fémön tömegét vesszük alapul;

(C) 0,5-15 tömegrész polialkoxi-szilán vagy polialkoxi-sziloxán; és

(D) 0-100 tömegrész, előnyösen 5-50 tömegrész szilícium-alapu, szervetlen töltőanyag.

32. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amelynél a beágyazó anyag hidroszililezés által szilikonkaucsukká vulkanizálható, poliaddíciós szilícium-alapu keverék, és összetétele a következő:

(A) legalább egy organopolisziloxán, amely molekulánként

legkevesebb 2, szilíciumatomhoz kapcsolódó vinilcsoportot tartalmaz;

(B) legalább egy organopolisziloxán, amely molekulánként legkevesebb 3, szilíciumatomhoz kapcsolódó hidrogénatomot foglal magában; és

(C) a katalitikus hatás kifejtéséhez elegendő mennyiségű katalizátor; amely valamilyen fémvegyület, ahol a fém a platinacsoportba tartozik.

33. A 32. igénypont szerinti készítmény, amelyben az (A) és (B) komponensek mennyisége úgy van megválasztva, hogy a (B) komponensben található, szilíciumatomhoz kapcsolódó hidrogénatomok és az (A) komponensben található, szilíciumatomhoz kapcsolódó vinilcsoportok moláris arányát kifejező szám általában 0,4 és 10 közötti érték legyen.

34. A 32. és 33. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amelynek összetevői:

(A) legalább egy,  $Y_a Z_b \frac{SiO_{(4-a-b)}}{2}$  általános képletű poli-

sziloxi egységeket magában foglaló organopolisziloxán, ahol az általános képletben Y jelentése vinilcsoport, Z egyértékű szinhidrogéncsoportot jelent, amely nem befolyásolja hátrányosan a katalizátor aktivitását, a értéke 1 vagy 2, b értéke 0, 1 vagy 2, de a és b értékének összege egy szám 1 és 3 között; továbbá adott esetben a polimer láncot alkotó többi egység  $Z_c \frac{SiO_{4-c}}{2}$  általános képletű, ahol az

általános képletben  $Z$  jelentése a fenti, és  $c$  értéke egy szám 0 és 3 között;

(B) legalább egy,  $H_d W_e SiO_{\frac{4-d-e}{2}}$  általános képletű sziloxi

egységeket magában foglaló organopolisziloxán, ahol az általános képletben  $W$  jelentése a fent  $Z$ -re megadottal azonos,  $d$  értéke 1 vagy 2,  $e$  értéke 0, 1 vagy 2, de  $d$  és  $e$  értékének összege egy szám 1 és 3 között; továbbá adott esetben a polimer láncot alkotó többi egység  $W_g SiO_{\frac{4-g}{2}}$  általános képletű, ahol  $W$  jelentése a fenti, és  $g$  értéke egy szám 0 és 3 között; és

(C) a megfelelő katalitikus hatás kifejtéséhez elegendő mennyiségű platinavegyület.

35. A 32-34. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amelynek összetevői:

(A) 100 rész diorganopolisziloxán olaj, amelynél a polimer láncok végein vinil-diorganosziloxi egységek helyezkednek el, a szilíciumatomokhoz szerves csoportként metil-, etil- és fenilcsoportok kapcsolódnak, azonban ezen csoportok legalább 60 mólszázaléka metilcsoport, és amely olaj viszkozitása 25 °C-on a 100 és 500 000 mPa.s közötti tartományba esik;

(B) legalább egy hidrogén-organopolisziloxán, amely halmazállapotát tekintve folyadék, lehet homopolimer vagy kopolimer, továbbá egyenes láncu vagy hálós szerkezetű, molekulánként legkevesebb 3, különböző szilíciumatomokhoz kapcsolódó hidrogénatomot tartalmaz, a szilíciumatomokhoz szer-

ves csoportként metil- vagy etilcsoportok kapcsolódnak, de ezen csoportok legalább 60 mólszázaléka metilcsoport, és a (B) komponens mennyisége úgy van megállapítva, hogy a hidridként kötött hidrogénatomok és a vinilcsoportok molaránya 1,1 és 4 közötti érték legyen;

(C) megfelelő katalitikus hatás kifejtéséhez elegendő mennyiségű platinakatalizátor.

36. A 35. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy az (A) polimer 50 tömegszázaléknyi mennyiségét olyan hálós szerkezetű kopolimerrel helyettesítjük, amelynek szerkezeti elemei között trimetil-sziloxi és metil-vinil-sziloxi egységek, valamint  $\text{SiO}_{4/2}$  képletű egységek találhatóak, és amelyeknél a szilíciumatomok 2,5-10 mólszázaléka vinilcsoportot hordoz, továbbá a trimetil-sziloxi-csoportoknak az  $\text{SiO}_{4/2}$  képletű csoportokhoz viszonyított molaránya 0,5 és 1 közötti értéknek adódik.

37. A 32-36. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amely még 5-100 rész erősítő vagy félig-erősítő, szilikon alapú töltőanyagot is tartalmaz 100 rész (A) és (B) organopolisziloxán együttes tömegére számítva.

38. A 32-37. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy a keveréket előzőleg kaucsukká vulkanizáljuk.

39. Az 1-38. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amely hatóanyagként valamilyen gombaölő szert tartalmaz.

40. Az 1-38. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amely hatóanyagként valamilyen baktériumölő szert tartalmaz.

41. Az 1-38. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amely hatóanyagként valamilyen rovarirtó szert tartalmaz.

42. Az 1-38. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amely hatóanyagként valamilyen gyomirtó szert tartalmaz.

43. Az 1-38. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amely hatóanyagként valamilyen, a növények növekedését szabályozó szert tartalmaz.

44. Az 1-38. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amely hatóanyagként valamilyen műtrágyát tartalmaz.

45. A 39. igénypont szerinti készítmény, amely hatóanyagként alumínium-trisz(0-etil-foszfónát)-ot tartalmaz.

46. Az 1-45. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amely segédanyagként valamilyen vízoldható só tartalmaz.

47. A 46. igénypont szerinti készítmény, amely segédanyagként valamilyen szervesetlen só tartalmaz.

48. A 47. igénypont szerinti készítmény, ahol a szervesetlen só valamely alkálifémnek vagy alkáliföldfémnek egy

erős szervesetlen savval képzett sója.

49. Eljárás növények valamilyen biológiailag aktív, a mezőgazdaságban használatos anyaggal történő kezelésére, azzal jellemezve, hogy a kezelést az 1-48. igénypontok bármelyike szerinti készítménnyel végezzük.

50. A 49. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kezelést a megfelelő készítménnyel az egész növényre vagy annak egy részére kiterjedően annyi ideig alkalmazzuk, amely elegendő a hatóanyag hatékony mennyiségének kioldódásához.

51. A 49. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a készítményt a kezelendő növény közelségébe helyezzük annyi időre, amely elegendő a hatóanyag hatékony mennyiségének kioldódásához.

52. Az 51. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a készítmény és a kezelendő növény vagy a növénynek a kezelendő része légnemű közegben helyezkedik el.

53. Az 51. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a készítmény és a kezelendő növény vagy a növénynek a kezelendő része nagy nedvességtartalmu atmoszférában helyezkedik el.

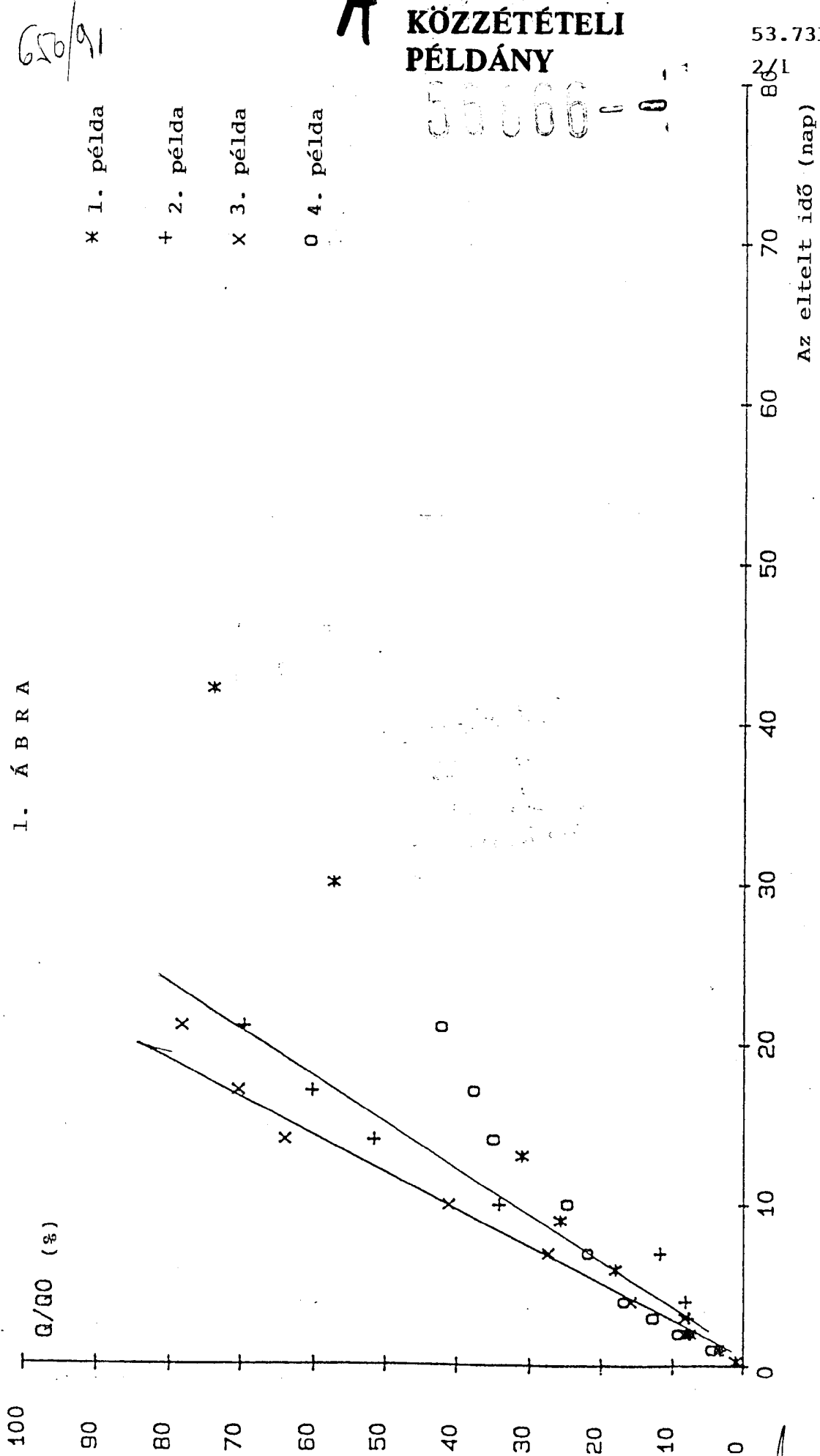
54. Az 51. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a készítmény és a kezelendő növény különálló, szilárd közegben, előnyösen a talajban helyezkedik el.

A meghatalmazott

2 oldal  
[Handwritten signature]

[Handwritten signature]  
S.B.G. & K.  
BUDAPESTI NEMZETKÖZI ÖGYVÉDI  
ÉS SZABADALMI ROVA  
1061 BUDAPEST, DÁLEZNYHÁZ U. 10.  
TELEFON: 151 3733

1. ÁBRA



$G/G_0$  (%)

Az eltelt idő (nap)

Kioldódás vízben

650/91  
\* 1. példa  
+ 2. példa  
x 3. példa  
o 4. példa

10031

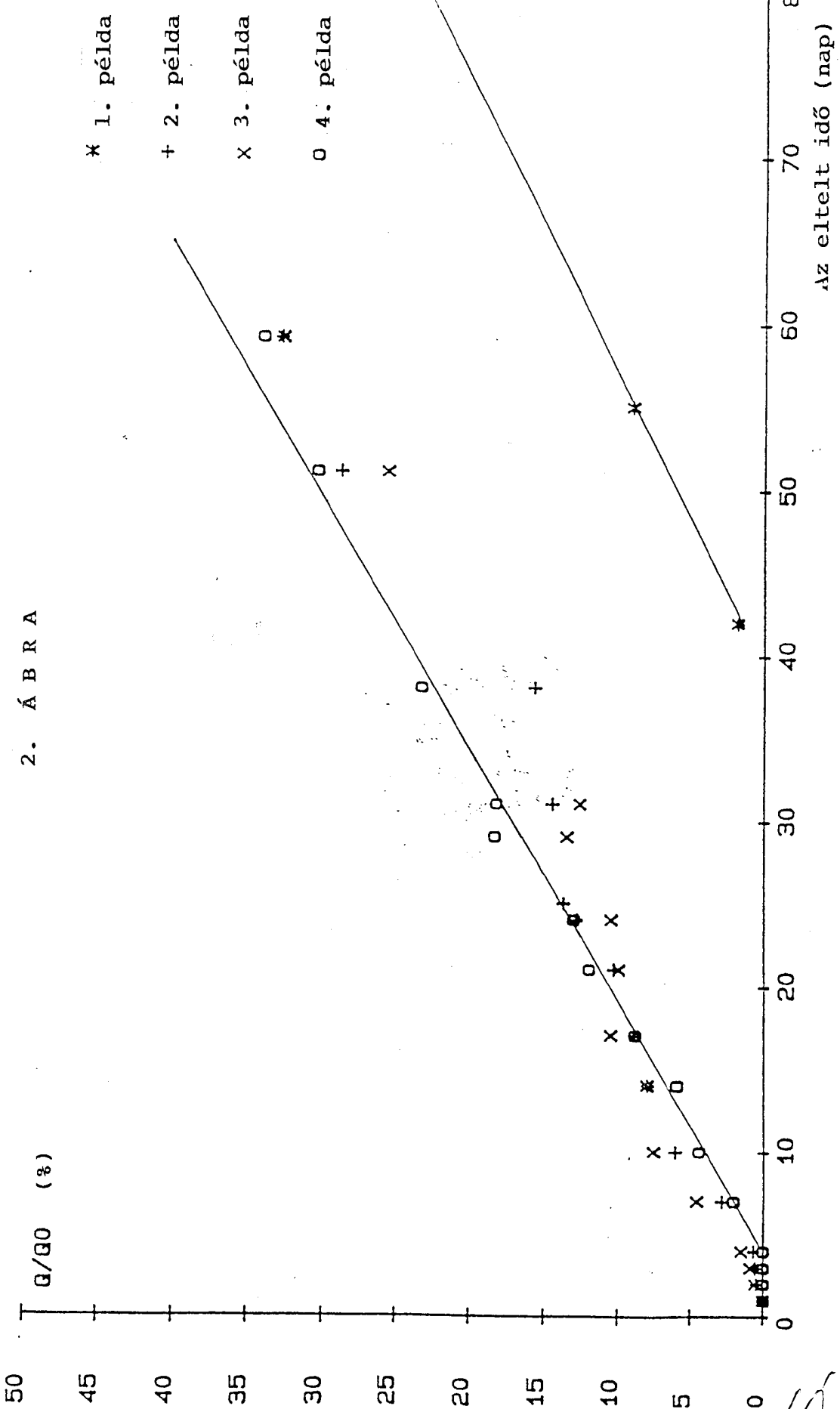
A

KÖZZÉTÉTELI  
PÉLDÁNY

500000 - 0

53.731/BE

2/1



Kioldódás nagy nedvességtartalmu atmoszférában