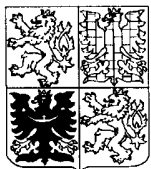


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 17.12.1997

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 30.12.1996

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1996/19654690

(33) Země priority: DE

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 16.08.2000
(Věstník č. 8/2000)

(86) PCT číslo: PCT/EP97/07084

(87) PCT číslo zveřejnění: WO98/29497

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 2386

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 83/04

C 08 K 5/526

(71) Přihlašovatel:

GE BAYER SILICONES GMBH & CO. KG, Erkrath,
DE;

(72) Původce:

Haselhorst Rolf, Leverkusen, DE;
Box Emile, Dormagen, DE;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

Zesít'ovatelné směsi a způsob jejich výroby

(57) Anotace:

Zesít'ovatelné směsi obsahují nejméně jeden polysiloxan, který má nejméně dvě olefinicky nebo acetylenicky nenasycené vícenásobné vazby; nejméně jeden polyhydrogensiloxan, který má nejméně dva atomy vodíku přímo vázané na křemík; nejméně jednu látku, katalyzující zesíťení, nejméně jednu sloučeninu fosforu obecného vzorce $P(OR)_3$, ve kterém R = alkylarylová kupina se 7 až 31 atomy uhlíku; a případně další pomocné látky. Při způsobu výroby se smísí polysiloxan a polyhydrogensiloxan s látkou katalyzující zesíťení, a nakonec se přidá sloučenina obsahující fosfor.

INSTITUT VÝZKUMŮ
PRAHA
120 00 PRAHA 2, HROŠOVÁ 7

Zesíťovatelné směsi a způsob jejich výroby

Oblast techniky

Tento vynález se týká zesíťovatelných směsí a způsobu jejich výroby.

Dosavadní stav techniky

Při používání adičně zesíťovatelných systémů silikonového kaučuku se vynořuje obecný problém v tom, že již vyrobená reaktivní směs má konečnou rychlost vytvrzování i při pokojové teplotě. To se projevuje rušivě zejména tehdy, když se stroje na delší čas zastaví z důvodu technické poruchy, nebo z jiných příčin. V takovém případě se může reaktivní směs silikonového kaučuku, která je ve strojích, zesíťovat i při teplotě místnosti, což má před obnovením provozu za následek velmi nákladné čisticí práce.

Z tohoto důvodu je již na trhu delší dobu potřeba adičně zesíťovatelných systémů silikonového kaučuku, které by se v ideálním případě při teplotě místnosti vůbec nevytvrzovaly a které by za podmínek zpracování měly co největší reakční rychlost.

K realizaci tohoto cíle se obvykle do kaučukových systémů přidávají takzvané inhibitory. Jednou skupinou inhibitorů jsou organické sloučeniny fosforu. Tak je například v DE-A-3 635 236 popisováno použití cyklických kovových komplexů fosforitanů platiny pro zvýšení sklado-

vatelnosti při teplotě místnosti. Komplexy inhibitor-katalyzátor, tam zmíněné, zvyšují dobu zpracovatelnosti, mají však nevýhodu v tom, že se nákladně vyrábějí, což je spojeno s dodatečnými náklady výroby. V EP-A-662 490 se obecně popisují organické fosforové sloučeniny jako inhibitory v adičně zesíťovatelných silikonových systémech. Zde uváděné alifatické a aromatické fosfiny však mají nevýhodu v tom, že při podmínkách zpracování ($T = 120$ až 170 °C) vyvolávají znatelné zpomalení reakční rychlosti. V DE-P 19532316.5 se popisují adičně zesíťovatelné směsi, které obsahují vedle hydrosilylačního katalyzátoru organickou sloučeninu fosforu a inhibitor. Tam popisované zaměření na dvousložkový systém je však nákladné. Směsi, které vykazují plnou inhibici při teplotě místnosti a naprosté neovlivnění reakční rychlosti za podmínek vytvrzování pomocí přísady, nejsou dosud známy.

Vzniká tedy úkol, poskytnout vhodnou směs, které by i v rychlých, adičně zesíťovatelných silikonových systémech aktivitu katalyzátoru při teplotě místnosti snižovaly, aniž by prodlužovaly doby vytvrzování za reakčních podmínek.

Navíc by směs měla být co nejjednodušší, tj. měla by být sestavena z co nejméně složek.

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že se problémy adičně zesíťovatelných polysiloxanových směsí mohou vyřešit tím, že tyto obsahují sloučeniny platiny, nebo elementární platinu, nebo jinou hydrosilylaci katalyzující látku a nejméně jeden stericky náročně substituovaný trialkylfosforitan typu,

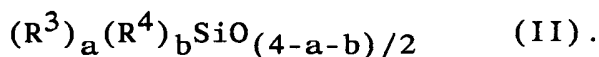
který bude níže dále specifikován. Účinnost organických sloučenin fosforu jako inhibitoru se při tom přibližuje ideálnímu inhibitoru (spouštěcí funkce, prahová charakteristika) tím více, čím je stericky náročnější aromatický zbytek R.

Předmětem vynálezu jsou proto zesíťovatelné směsi, které jako složky obsahují:

- a) nejméně jeden polysiloxan, který má nejméně dvě olefinicky, nebo acetylenicky nenasycené vícenásobné vazby,
- b) nejméně jeden polyhydrogensiloxan, který má nejméně dva atomy vodíku přímo vázané na křemík,
- c) nejméně jednu látku, katalyzující hydrosilylaci,
- d) nejméně jednu sloučeninu fosforu o obecném vzorci (I):

$$P(OR)_3$$
 , kde je R = alkylaryl se 7 až 31 atomy uhlíku, přičemž R může mít v molekule rozdílný význam, a
- e) případně další pomocné látky.

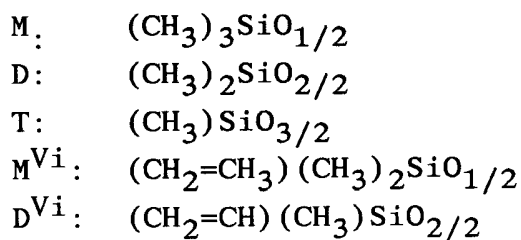
Složka a) ve smyslu vynálezu je výhodně cyklický, lineární nebo rozvětvený polysiloxan, který je tvořen jednotkami o obecném vzorci (II)



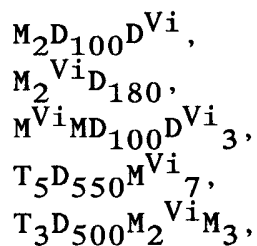
Zde R^3 znamená alkylenovou skupinu se 2 až 8 atomy uhlíku, například skupinu vinylovou, allylovou, 1-butenylovou, 1-hexenylovou a podobně. Alkylenové radikály mohou být vázá-

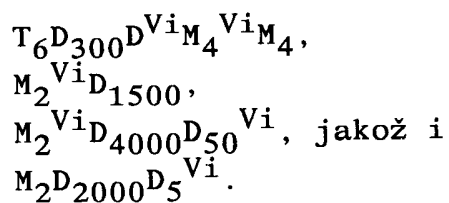
ny na atomy křemíku uvnitř řetězce nebo na jeho konci. R^4 je jednomocný nasycený uhlovodíkový zbytek s až 10 atomy uhlíku ze skupiny substituovaných a nesubstituovaných alkylových, arylových a arylalkylových radikálů. Příkladem jednomocných skupin R^4 jsou skupiny methylová, ethylová, propylová, isopropylová, butylové, oktylové a podobně, skupiny cyklobutylová, cyklopentylová, cyklohexylová a podobně, skupiny fenyllová, tolylové, xylylové, naftylové a podobně, skupiny benzylová, fenylethylová a fenylpropylová. Pro celá čísla a a b platí $0 \leq a \leq 3$, případně $0 \leq b \leq 3$ a $0 \leq a+b \leq 4$. Výhodně je a rovno 0 nebo 1. Ve skupinách R^4 podle předloženého vynálezu mohou být některé nebo všechny atomy vodíku nahrazeny atomy fluoru, a/nebo chloru, bromu, případně jodu, nebo kyanovými radikály. To znamená, že R^4 může být například též chlormethylová, trifluorpropylová, chlorofenyllová, dibromfenyllová, kyanoethylová nebo kyano-propylová skupina.

Pomocí pro odborníky obvyklé nomenklatury



je možné uvést pro složku a) tyto příklady:

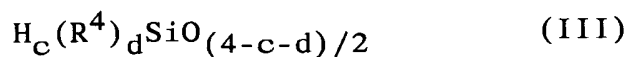




Molární podíl nenasycených zbytků typu R^3 se může volit libovolně.

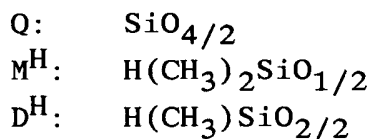
Ve složce a) by měl činit molární podíl nenasycených zbytků typu R^3 mezi 10^{-3} a 10 mmol na gram. Pojem "mezi" zahrnuje zde, jakož i dále, vždy odpovídající uvedené mezní hodnoty. Viskozita složky a) je výhodně mezi 10^{-3} a 1 000 000 Pa.s při 25°C .

Složka b) ve smyslu předloženého vynálezu je polysiloxan, který je složen z jednotek o obecném vzorci (III)

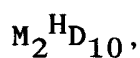


kdy R^4 již bylo výše definováno a R^4 též může případně mít význam R^3 . Stechiometrické indexy c a d jsou celá čísla, přičemž $0 \leq d \leq 3$ a $0 \leq c \leq 2$, jakož i $0 \leq c+d \leq 4$, výhodné je $0 \leq c \leq 1$.

Pomocí pro odborníky známé nomenklatury



je možné uvést pro složku a) tyto příklady:



$M_2D_{10}D_{10}^H$,
 $M_2^M D_{20}D_{10}^H$,
 $M_{21}^{Vi} D_{11}^H$,
 $M_2 D_{31}^{Vi} D_8^H$, jakož i
 $QM_{1,3-1,8}^H D_{0,1}$, (M, D, M^{Vi} a D^{Vi} jsou definovány jako u složky a).

Molární podíl vodíkových atomů, přímo vázaných na atom křemíku, ve složce b), může být zvolen libovolně.

Ve složce b) činí molární podíl vodíkových atomů, přímo vázaných na atom křemíku, mezi 0,01 a 17 mmol, výhodně mezi 0,1 a 17 mmol a obzvláště mezi 1 a 17 mmol na gram složky b).

V popsané celkové směsi mají být složky a) a b) zastoupeny v takovém poměru množství, aby molární poměr vodíkových atomů, přímo vázaných na atom křemíku (SiH) ve složce b) k nenasyceným zbytkům (Si-vinyl) ve složce a) ležel mezi 0,05 a 20, výhodně mezi 0,5 a 10 a obzvláště mezi 1 a 5.

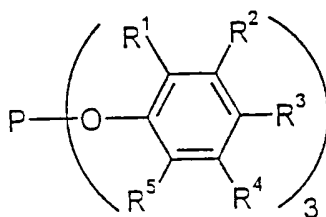
Složka c) ve smyslu vynálezu výhodně zahrnuje prvky platinu, rhodium, iridium, nikl, ruthenium a/nebo palladium, v elementární formě na nosiči, nebo ve formě jejich sloučenin. Výhodné jsou sloučeniny platiny nebo komplexy platiny, jako je například H_2PtCl_6 , komplexy platiny s olefiny, komplexy platiny s alkoholáty, komplexy platiny s vinylsiloxany nebo též elementární platina na nosiči, jako je například aktivní uhlí, Al_2O_3 , nebo SiO_2 . Obzvláště výhodnou složkou c) je komplex platiny s vinylsiloxanem. Vinylsiloxanové komplexy platiny mají výhodně v siloxanu nejméně 2 olefinicky nenasycené dvojné vazby, viz například

US-A 3 715 334.

Pod pojem siloxan spadají též polysiloxany, to znamená například také vinylpolysiloxany. Podíl složky c) v celkové směsi má činit výhodně 1 až 1000 ppm, obzvláště mezi 1 a 500 ppm, a obzvláště výhodně mezi 1 a 100 ppm.

Složkou d) ve smyslu tohoto vynálezu je organická sloučenina fosforu typu $P(OR)_3$. Uvnitř molekuly může mít R různý význam.

Při tom je výhodná sloučenina o vzorci:



ve kterém

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 = H, C_nH_{2n+1}$ a $n = 1 - 15$, C_aH_{2a-1}
 $a = 3 - 15$, a/nebo C_nF_{2n+1} ,

kde R^1, R^2, R^3, R^4 a R^5 mohou být stejné nebo různé a ne všechny zbytky R_1, R_2, R_3, R_4 a R_5 značí vodíkový atom.

Uvedené alifatické zbytky mohou být lineární, nebo rozvětvené, případně mohou být v nich obsažené atomy vodíku nahrazeny skupinami jako $-NH_2$, $-COOH$, $-F$, $-Br$, $-Cl$, $-CN$, $-C_6H_5$, $-C_6H_5(CH_3)$.

Stericky náročné zbytky ve smyslu předloženého vynálezu jsou též substituované nebo nesubstituované heteroaromáty, jakož i substituované nebo nesubstituované polyaromáty, jakož i heteropolyaromáty.

Složka d) podle předloženého vynálezu se výhodně přidává v podílu od 1 ppm do 50 000 ppm, vztaženo na celkovou hmotnost směsi, obzvláště 10 ppm až 10 000 ppm a obzvláště výhodně mezi 20 a 2 000 ppm.

Složky d) je možné vyrobit například postupy, uvedenými v *Methoden der organ. Chemie, Huben-Weil, Band XII/2, 1965, 4. Aufl., S. 59-61.*

Pomocnými látkami (složka e) ve smyslu předloženého vynálezu jsou například polysiloxanové pryskyřice, tvořené ze skupin o obecném vzorci (II) a (III), plnidla, která kladně ovlivňují mechanické a elektrické vlastnosti vytvrzené směsi podle vynálezu, jako jsou například pyrogenní a srážená kyselina křemičitá s povrchem BET od 50 do 500 m²/g. Taková plnidla mohou být povrchově modifikována, například organickými sloučeninami křemíku. Modifikace se může dosáhnout též během vpravování do polymeru přidavkem například alfa,omega- koncově ukončených oligosiloxanů, případně polysiloxanů, nebo hexamethyldisilazanu, nebo 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazanu ze přidání vody.

Dále se jako plnidla mohou použít látky, jako je například infusoriová hlinka, jemnozrnná křemičitá moučka, amorfni kyselina křemičitá, nebo saze, jakož i Al(OH)₃, keramické oxidy a jiné.

V další formě provedení obsahují směsi podle vynálezu dodatečně vodu, nebo organické rozpouštědlo.

Ve výhodné formě provedení vynálezu jsou složky a) a b) v takovém poměru, že

poměr SiH : Si-vinyl leží mezi 0,1 a 10,
obsah složky c) leží mezi 1 a 1 000 ppm,
obsah složky d) leží mezi 0,0001 až 5 %,

přičemž se údaje o množství vždy vztahují na celkovou hmotnost směsi.

Předmětem předloženého vynálezu je také způsob výroby zesíťovatelných směsí podle vynálezu. Při tom se výhodně smísí složky a) a b), pak se přidá složka c) a nakonec se přidá složka d). Rovněž je možná výroba směsi z a) a b), přidáváním b) a nakonec c). Přidání složky c) zajišťuje (vedle složení) snížení reakční rychlosti.

Předmětem vynálezu je navíc použití sloučenin fosforu vzorce I jako inhibitoru, jakož i použití směsi z nejméně jedné sloučeniny fosforu vzorce I a jedné sloučeniny platiny nebo elementární platiny k řízení rychlosti zesíťování v adičně zesíťovatelných silikonových systémech.

Následující příklady slouží k osvětlení vynálezu, vynález však na tyto příklady není omezen.

Příklady provedení vynálezu

V následujících příkladech se všechny hmotnostní díly

a procentové údaje vztahují na hmotnost celé směsi, pokud není uvedeno jinak.

Použité sloučeniny je možné definovat následovně:

Označení	Chemické složení	Viskozita	Obsah Si-Vi	Obsah Si-H
Poly-siloxan A	$M^{Vi}_2D_n$	1000 Pa s	0,005 mmol/g	-
Poly-siloxan B	$M_2D_nD^{Vi}_m$	1150 Pa s	0,024 mmol/g	-
Poly-siloxan C	$M_2D_nD^H_m$	35 mPa s	-	4,3 mmol/g
Poly-siloxan D	$M^{Vi}_2D_n$	10 Pa s	0,05 mmol/g	-

Použitá základní směs byla tvořena

55 % hmotnostních polysiloxanu A

19 % hmotnostních polysiloxanu B a

26 % hmotnostních povrchově modifikované pyrogenní kyseliny
křemičité

Použitá předsměs inhibitoru měla toto složení:

99,915 % hmotnostních základní směsi a

0,085 % hmotnostních organické sloučeniny fosforu typu
 $P(OR)_3$ a

použitá předsměs katalyzátoru byla tvořena:

99,88 % hmotnostních polysiloxanu D a

0,22 % hmotnostních Pt (ve formě vinylsiloxanového komplexu)

P ř í k l a d 1

K dílům základní směsi, uvedeným v tabulce 1, se přidala níže uvedená množství předsměsi inhibitoru a předsměsi katalyzátoru. Množství předsměsi katalyzátoru se volilo tak, aby obsah kovové Pt činil ve všech směsích 10 ppm, vztaženo na hmotnost celkové směsi. Množství předsměsi inhibitoru se volilo tak, aby molární poměr organické sloučeniny fosforu ke komplexu Pt ve všech směsích činil 2:1.

Nakonec se přidalo 1,3 g polysiloxanu C. Molární poměr vinylových skupin, přímo vázaných na atom Si, k atomům H, přímo vázaným na atom Si, činil ve všech směsích 1:2,5.

Tabulka 1: Použitá množství, uvedená v hmotnostních dílech

Navážka	R = fenyl	R = 4-terc.butyl-fenyl	R = 2,4-diterc.-butylfenyl
Základní směs	95,6	93,5	91,2
Předsměs inhibit.	4,2	6,5	8,8
Předsměs katalyz.	0,5	0,5	0,5

Všechny směsi měly při teplotě místnosti skladovatelnost více než čtyři týdny.

U těchto směsí byly na měřiči vulkanizace snímány

křivky při teplotě $T = 140^{\circ} \text{C}$ a byly stanoveny časy t_{60} .

V následující tabulce 2 je uvedeno chemické složení R v organické sloučenině fosforu typu P(OR)_3 , jakož je uveden i čas t_{60} při $T = 140^{\circ} \text{C}$.

Tabulka 2

R =	t_{60} při $T = 140^{\circ} \text{C}$
Fenyl	19,73
4-terc.-butylfenyl	9,69
2,4-diterc.butylfenyl	1,22

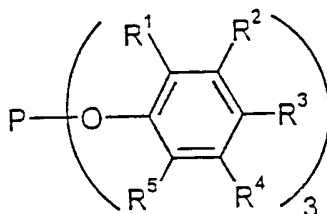
Systémy byly o to rychlejší, čím byl stericky náročnější zbytek R v organické sloučenině fosforu typu P(OR)_3 .

ING. MAREK MATEJKA
advokát
120 00 PRAHA 2, HROBČOVA 2

Patentové nároky

1. Zesíťovatelná směs,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje jako složky:
 - a) nejméně jeden polysiloxan, který má nejméně dvě olefinicky, nebo acetylenicky nenasycené vícenásobné vazby,
 - b) nejméně jeden polyhydrogensiloxan, který má nejméně dva atomy vodíku přímo vázané na křemík,
 - c) nejméně jednu látku, katalyzující hydrosilylaci,
 - d) nejméně jednu sloučeninu fosforu obecného vzorce (I):
$$\text{P(OR)}_3$$
ve kterém R = alkylarylová skupina se 7 až 31 atomy uhlíku, přičemž R může mít v molekule rozdílný význam, a
 - e) případně další pomocné látky.
2. Zesíťovatelná směs podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že složkou c) je sloučenina platiny nebo komplex platiny, nebo elementární platina na nosiči.
3. Zesíťovatelná směs podle nároku 1 nebo 2,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že složkou c) je komplex platiny s vinylsiloxanem, v němž siloxan má nejméně dvě olefinicky nenasycené dvojné vazby.
4. Zesíťovatelné směsi podle jednoho nebo několika nároků

1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že složkou d) je sloučenina typu



ve kterém

R^1, R^2, R^3, R^4 a $R^5 = H, C_nH_{2n+1}$ a $n = 1 - 15, C_aH_{2a-1}$ a $a = 3 - 15$, a/nebo C_nF_{2n+1} ,

kde R^1, R^2, R^3, R^4 a R^5 mohou být stejné nebo různé a ne všechny zbytky R_1, R_2, R_3, R_4 a R_5 značí vodíkový atom.

5. Zesíťovatelná směs podle jednoho nebo několika nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že může dodatečně obsahovat vodu.

6. Zesíťovatelná směs podle jednoho nebo několika nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že může dodatečně obsahovat organické rozpouštědlo.

7. Zesíťovatelná směs podle jednoho nebo několika nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že složky a) a b) jsou v takovém poměru množství, že poměr SiH : Si-vinyl leží mezi 0,1 a 300, že obsah složky c) leží mezi 1 a 1 000 ppm, že obsah složky d) leží mezi 0,0001 až 5 %, přičemž se údaje o množství vždy vztahují na celkovou

hmotnost směsi.

8. Způsob výroby zesíťovatelné směsi podle jednoho nebo více nároků 1 až 8,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se smísí složky a)
a b), pak se přidá složka c) a nakonec se přidá složka d).