

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningsskrift nr. 123724

Int. Cl. C 08 g 47/02 Kl. 39b⁵-47/02

Patentsøknad nr. 169.572 Inngitt 31.8.1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 3.1.1972

Prioritet begjært fra: 1.9.1966 USA,
nr. 576.528

Stauffer-Wacker Silicone Corporation,
3901 Sutton Road, Adrian, Mich., USA.

Oppfinner: Gerald Bradley Swanson, 328 Riverside Drive,
Apartment 9, Adrian, Mich., USA.

Fullmektig: A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg.

Organopolysiloksanblandinger.

Nærværende oppfinnelse vedrører organopolysiloksanblandinger som generelt betegnes herdende eller vulkaniserende blandinger.

Som eksempler på slike blandinger kan det henvises til US patent nr. 2.843.555 og US patent nr. 3.035.016. Disse patenter beskriver et ved romtemperatur vulkaniserende (RTV)-system, betegner henholdsvis et "to-komponent"- og et "en-komponent"-system. Disse systemene utmerker seg ved at en-komponent-systemet er forskjellig fra to-komponent-systemet og ikke krever tilsetning av en katalysator på arbeidsstedet for å bringe det til herdning. I begge tilfelle er blandingen basert på en organopolysiloksanvæske med linjær struktur med

Kfr. kl. 39b⁵-51/14

123724

2

hydroksylgrupper i endestilling, av hvilke hver er bundet til et silisiumatom.

Blandingen etter patent nr. 2.843.555 inneholder som en nødvendig komponent et kryssbindende middel, særlig etylsilikat, som ved tilsetning av katalysatoren reagerer med hydroksygruppene i endestilling og danner reaksjonsdyktige stillinger som fører til kondensasjon og kryssbinding av organopolysiloksanmolekylene - dette er mekanismen for herdningen. Patent nr. 3.035.016 på den annen side omdanner hydroksygruppene i endestilling i silikonmaterialet til asyloksyradikaler som ved bruk av blandingen hydrolyserer fra innvirkningen av omgivende fuktighet og skaper slike stillinger.

Videre skal det nevnes at metallsalter av fettsyrer er kjent brukt som herdekatalysatorer i mengder på opptil 10 vekts-% for upodede siloksanpolymere med OH-ende-grupper fra de ovennevnte patenter, samt at metallsaltene som imidlertid angis i nærværende oppfinnelse ville dog ikke virke som herdekatalysatorer for polymerene på tross av det man skulle vente på grunnlag av den kjente teknikk.

Vanligvis anvendes to-komponent- eller to-pakke-systemet i industrien, hvor nøyaktig målingsutstyr er tilgjengelig og tilstrekkelig kontroll over behandlingsprosesser er mulig. En-komponent-systemet er særlig anvendelig der hvor betydelig variasjon i herdningstiden er tillatelig. Det er også meget fordelaktig i situasjoner, hvor den tilgjengelige arbeidskraft er ufaglært og veinings- og blandingsoperasjoner helst skal unngås.

Blandingene som er angitt foran, blir forsterket med utvalgte uorganiske fyllstoffer, og fyllstoffet består normalt av eller omfatter spesielt behandlet, finfordelt silisiumoksyd. Etter forsterkning har de vært anvendt industrielt på forskjellige områder. Således er de blitt anvendt for tetning og for fremstilling av støpeformer. De er også funnet anvendelige ved isoleringen av elektriske deler ved innkapsling og ved fremstillingen av dielektrisk kurvmateriale og dempningsanordninger.

Dessuten har de vært anvendt som dilatasjonsmateriale for skjöter meller tilstötende seksjoner av betongveier, og deres gummilignende karakter i den herdede form gjør dem egnet for ekspansjonen og kontraksjonen av slike seksjoner som inntrer ved plutselige ekstreme temperaturer. Ved denne veibyggningsanvendelse tilsettes det forsterkede dilatasjonsmateriale i stedet for direkte å tilføres til skjöten, til en fibrös bærer som vanligvis har form som et rep som tvinges inn mellom de tilstötende betongseksjoner.

Blandingene i nærværende oppfinnelse skiller seg fra de tidligere kjente ved at organopolysiloksanmaterialet på hvilket de er basert, i tillegg til å omfatte OH-grupper i endestilling eller grupper i endestilling som lar seg hydrolysere ved omgivende fuktighet, bærer i det minste en organisk gruppe som er bundet til organopolysiloksanskjelettet gjennom et alifatisk karbonatom som danner en del av et slikt skjelett.

Denne organiske gruppen kan være avledet ved en egnet sampolymeriserende behandling fra en enkel, umettet forbindelse eller fra en flerhet av slike forbindelser.

Blandingene ifølge oppfinnelsen skiller seg ytterligere ut ved at de er helt eller delvis fylt med et materiale av organisk i motsetning til uorganisk opprinnelse.

Disse blandinger tilfredsstiller fullstendig oppfinnelsens hovedformål som er å fremskaffe blandinger som oppviser forbedrede flyteegenskaper og mindre tendens til å migrere eller synke sammen etter nedlegning, med utviklingen av områder av uensartet tverrsnitt.

Fyllstoffene som er blitt funnet å ha disse forbedringer, er de vannoppløselige metallsalter av "fettsyrene", hvormed forståes de syrer som forekommer hyppigst i fettstoffer som glyserolestere, dvs. palmitin-, stearin- og oljesyrer.

Det vil forstås at en blanding ifølge nærværende oppfinnelse

123724

4

består av 100 vektdeler av et organopolysiloksan av den art som er beskrevet foran, og som er forsterket med et fyllstoff som består av eller overveiende omfatter 5-25 vektdeler et vannuoppløselig metallsalt av stearin-, palmitin- eller oleinsyre.

Det skal forstås at en blanding som foran definert, når den samme inneholder hydroksylgrupper i endestilling, er bestemt for anvendelse med en katalysator, mens ingen katalysator er forutsatt hvis gruppene i endestilling i seg selv er hydrolyserbare ved omgivende fuktighet.

Sampolymeriseringsbehandlingen som gir basismaterialet som anvendes her, utføres lettest ved å anvende en friradikal initiator, normalt et peroksyd. Så lite som 0,05 % av de mer aktive peroksydinitiatorene (basert på vekten av reaktantene) er tilstrekkelig i de fleste tilfelle. Større mengder øker reaksjonshastigheten, og så mye som 2 % eller enda mer av initiatoren kan noen ganger anvendes. Imidlertid er tilrådelig som en generell regel ikke å overstige 1,0 %, da høyere konsentrasjoner har tendens til å fremme koplingsreaksjoner som uønsket øker viskositeten for reaksjonsblandingen.

Ved bruk av en friradikal initiator foregår reaksjonen vanligvis når den utføres, satsvis med tilfredsstillende hastighet hvis temperaturen holdes innen området 60 - 130°C. Hvis en kontinuerlig prosess anvendes, eller hvis reaksjonen utføres satsvis uten en friradikal initiator, kan vesentlig høyere temperaturer, dvs. over 190°C, være fordelaktige.

De fleste egnede peroksydinitiatorene er de, i hvilke minst et av peroksydoksygenene er bundet til et tertiært karbonatom. Som eksempler på disse kan nevnes: dialkylperoksyder, slik som di-t-butyl- og dicumylperoksyd; hydroperoksyder, slik som t-butylhydroperoksyd, cumenhydroperoksyd og dekalinhydroperoksyd; cykliske peroksyder slik som ascaridol og 1,5-dimetylheksan-1,5-peroksyd; og perestere slik som t-butylperbenzoat, t-butylperoksyisopropylkarbonat og t-butylperoktoat. Ketonperoksyder slik som acetonperoksyd og cykloheksanonperoksyd er

også anvendelige.

Asylperoksyder og peracider kan brukes for fremstilling av basismaterialet, men vanligvis resulterer de i mindre sampolymerisasjon, f.eks. dårligere utbytte av slike sampolymeriserte produkter. Forskjellen antas å ligge i naturen for radikalene som fremkommer. Således har f.eks. tertiære alkoksyradikaler fra ditertiærbutylperoksyd en sterk tendens til å trekke til seg hydrogenatomer, og dette er et nødvendig trekk i sampolymerisasjonen. På den annen side, asyloksyradikaler som fremstilles fra et asylperoksyd, f.eks. benzoylperoksyd, skjönt effektive polymerisasjonsinitiatorer er relativt ineffektive hydrogenabstrakterer.

Skjönt det kan være mulig å utføre sampolymerisasjonen ved anvendelse av organopolysiloksanmateriale fritt for hydroksygrupper i endestilling eller grupper som lar seg hydrolysere ved omgivende fuktighet og deretter behandle sampolymeren for å innarbeide slike grupper, er det foretrukket for sampolymeriseringsoperasjonen å begynne med et organopolysiloksan med hydroksygrupper i endestilling. Ved å følge denne fremgangsmåte, hvor en en-komponent-RTV-blanding er ønsket, behandles sampolymeren som følger etter sampolymerisasjonen, hensiktsmessig for å omdanne hydroksylgruppene til grupper som lar seg hydrolysere ved omgivende fuktighet.

I motsetning til angivelser som er gjort i litteraturen, er det blitt funnet at hydroksylgrupper, i det minste når de er i endestilling, forblir upåvirket av sampolymeriseringsreaksjonen.

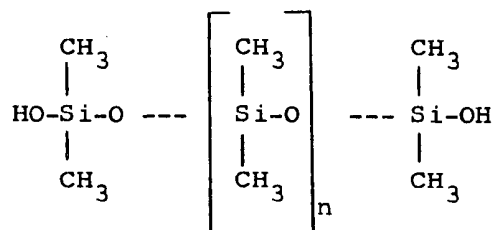
Hydroksyorganopolysiloksanmaterialet som anvendes ved sampolymeriseringsoperasjonen, kan inneholde mindre mengder molekyler som bare har en hydroksylgruppe, eller der kan være til stede et lite antall molekyler som bærer mer enn to hydroksylgrupper. Det foretrekkes imidlertid at hydroksyorganopolysiloksanmaterialet i gjennomsnitt har fra 1,75 - 2,25 hydroksylgrupper pr. molekyl.

123724

6

Kjedelengden for siloksanet er viktig, skjönt sampolymerisasjon er blitt funnet å inntreffe med siloksaner med enhver lengde. Hvis siloksanmaterialet overveiende har molekyler med kort kjedelengde, kan mange av disse forbli uomsatt. På den annen side resulterer et meget langt kjedemateriale i et sampolymerisert produkt som er ytterst viskøst og vanskelig å tilpasse noen anvendelse. Vanligvis anbefales hydroksypolysiloksaner med en grad av polymerisasjon mellom 100 og 1000. Dette er ekvivalent til en viskositet mellom ca. 100 og 30.000 enheter. Mest foretrukket ligger viskositeten for hydroksylsiloksanmaterialet innen et område fra 200 - 4.000 enheter. Hvor et lett hellbart sampolymerisert produkt er ønsket, slik som for en tetningsanvendelse, oppnås optimale resultater vanligvis i den nedre del av dette området, f.eks. fra 300 - 500 enheter.

Hydroksyorganopolysiloksanene som foretrekkes for anvendelse ved fremstillingen av basismaterialet, representeres ved formelen



hvor n, som angitt foran, har en verdi mellom 100 og 1.000.

Oppfinnelsen kan selvfølgelig bringes til utførelse ved anvendelse av et basisk materiale som inneholder alifatiske grupper med lav molekylvekt forskjellig fra metyl. I ethvert tilfelle kan materialet inneholde arylgrupper opp til et maksimum på 25 %. I realiteten kan i noen tilfelle nærværet av aromatiske grupper være fordelaktig.

Mengden av organiske monomer eller monomerer som anvendes ved sampolymeriseringsreaksjonen, kan varieres innen vide grenser.

Imidlertid er de mer viktige forbedringer i fysiske egenskaper overfor de tidligere kjente blandinger blitt oppnådd der hvor reaksjonsblandingen har bestått av fra 25 - 75 vekts-% organisk monomer eller monomerer. Mest foretrukket utgjør den organiske monomermengden en del fra 40 - 65 % av reaktantenes totale vekt.

Organiske monomerer som er anvendelige for fremstilling av den sampolymeriserte hydrokxyorganopolysiloksan-base, er mange og varierte. De omfatter vinylhalogenider som vinylklorid og vinylfluorid; vinylestere av organiske syrer som vinylacetat, styren, ringsubstituerte styrener og andre vinylaromatiske stoffer slik som vinylpyridin og vinylnaftalin; akrylsyre og derivatene av akrylsyre inklusive saltene, esterene, amidene og akrylsyrenitrilet; N-vinylforbindelser slik som vinylkarbazol, N-vinylpyrrolidon og N-vinylkaprolaktam; og vinylsilisiumforbindelser slik som vinyltrietoksysilan.

Disubstituerte etylener av typen $\text{CH}_2=\text{CX}_2$ kan også brukes inklusive vinylidenfluorid, isopropenylacetat, vinylidencyanid, vinylidenklorid og forbindelser avledet fra eller beslektet med metakrylsyre inklusive saltene, esterene og amidene så vel som metakrolein og metakrylonitril.

Anvendelige disubstituerte etylener av typen $\text{CHX}=\text{CHX}$ omfatter vinylenkarbonat og forskjellige monomere som polymeriserer best i nærvær av andre monomere, f.eks. maleinanhydrid, stilben, inden og kumaron.

Som foran anført kan monomerene anvendes enkeltvis eller i kombinasjoner på to eller tre eller enda flere. Egenskapene for det sampolymeriserte produkt avhenger selvfølgelig av monomermaterialets art og identitet såvel som av mengdene som anvendes i forhold til hydrokxy-organopolysiloksanet. Monomerer som gir elastomere homopolymerer, gir vanligvis elastomere sampolymeriserte produkter, mens de som gir plastiske homopolymerer, har tendens til å gi sampolymeriserte produkter som er mindre elastiske. Ved å bruke minst en monomer fra hver klasse kan sampolymeriserte produkter oppnås som tilfredsstill-

ler krav som tidligere blandinger ikke kan oppfylle. Særlig fremragende resultater er blitt oppnådd i denne forbindelse ved anvendelse av styren og substituerte styrener i forbindelse med akrylater og metakrylater. Det følgende er eksempler på styrenakrylatkombinasjoner som med hell er blitt sampolymerisert med hydroksyavsluttede polydimetylsiloksaner:

Styren-butylakrylat
Styren-butylmetakrylat
Styren-butylakrylat-akrylonitril
Styren-akrylsyre
Styren-2-etylheksylakrylat
Styren-2-etylheksylakrylat-butylakrylat
Styren-etylmetakrylat
Styren-butylakrylat-akrylamid
Styren-butylakrylat-maleinanhydrid
Styren-butylakrylat-akrylsyre
Styren-isobutylmetakrylat.

Hvor en kombinasjon av monomere som angitt foran anvendes, er den relative del av hver monomer selvfølgelig bestemt som tidligere angitt, av egenskapene som ønskes i den herdede blandingen. Vanligvis resulterer blandinger med en ønsket egenskapsbalanse når forholdet mellom akrylat og styren eller en annen vinylaromatisk forbindelse er innen området 1:3 - 3:1 på vektsbasis.

Når oppfinnelsen anvendes som et en-pakke-system, kan den nødvendige kryssbinding under herdning oppnås ved å tilsette til det sampolymeriserte produktet før pakningsbehandlingen et silan med den generelle formel



hvor X er en relativt inert gruppe som alkyl, alkoksy eller aryl og
Y er en gruppe som asyloksy, oksimo, dialkylamonoksy og lignende,

som lett hydrolyserer ved omgivende fuktighet. Eksempler på slike silaner er metyltriacetoksysilan, isopropoksytriacetoksysilan, metyltriacetoksymosilan, metyltris-dietylaminoksysilan osv.

Ved å følge den vanlige fremgangsmåten tilsettes kryssbindingsmidlet til det sampolymeriserte produkt etter at dette er blitt fylt med det utvalgte metallsaltet av en fettsyre. Omdannelsen av hydroksylgrupper i endestilling som bæres av det sampolymeriserte produkt til asyloksygrupper, begynner umiddelbart, men kan fullendes i pakken før denne når den endelige forbruker.

Hvis det er ønsket å tilpasse oppfinnelsen til et 2-pakke-system kan kryssbindingen av det fyllte sampolymeriserte produkt forårsakes ved å innarbeide i pakningen med sampolymeren et polyalkoksysilan eller et polyalkoksysiloksan. Polyalkoksyforbindelsen, f.eks. etylortosilikat eller et delvis hydrolysert etylsilikat som "Etylsilikat 40", som tilnærmet er dekaetyltetrasilikat, brukes best i mengder på fra ca. 0,5 - 5 vekts-% av det sampolymeriserte produkt.

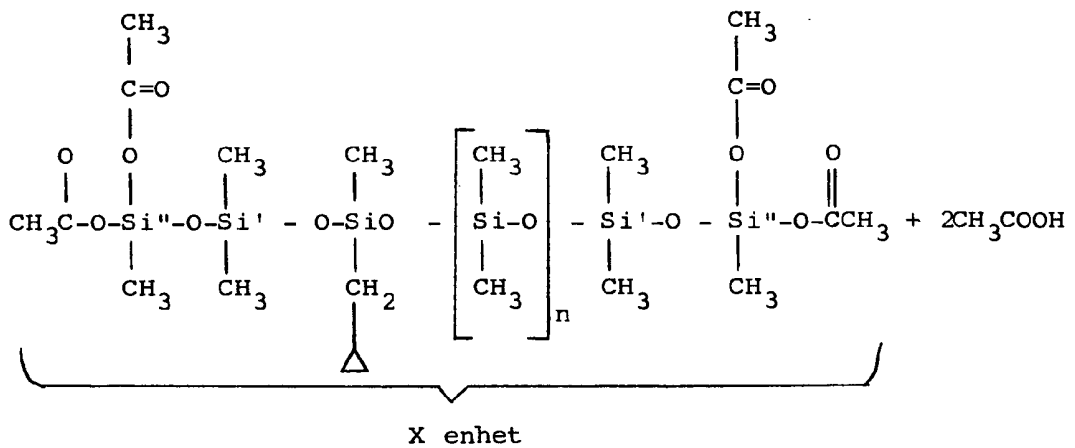
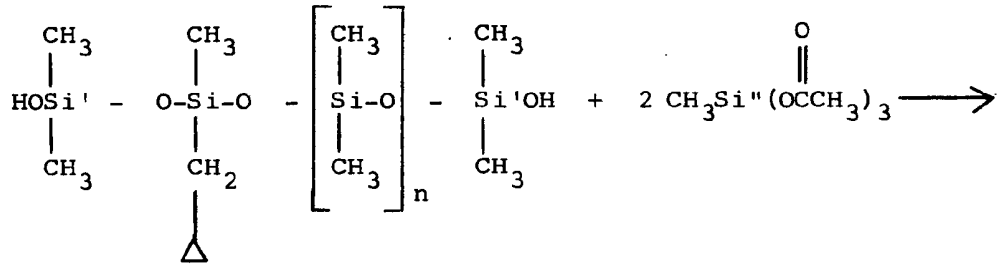
Den andre pakningen av to-pakke-systemet inneholder selvfølgelig katalysatoren som hensiktsmessig er en tinnforbindelse, f.eks. dibutyltinn-dilaurat, dibutyltinn-butoksyklorid osv. Mengden av katalysator som anvendes, bestemmes av den ønskede herdningshastighet. Vanligvis anvendes katalysatoren i mengder innen området 0,1 - 1 % basert på blandingen av sampolymerisert produkt-kryssbindingsmiddel.

De følgende ligninger illustrerer kjemien som antas å foreligge for herdningen av blandinger som fremstilles ifølge oppfinnelsen. Ligningene I er rettet på det sampolymeriserte produkt som fremstilles for å inneholde grupper som lar seg hydrolysere ved omgivelsenes temperatur, mens ligningene II har forbindelse med herdningen slik som den utføres med et kryssbindende middel og katalysator.

123724

10

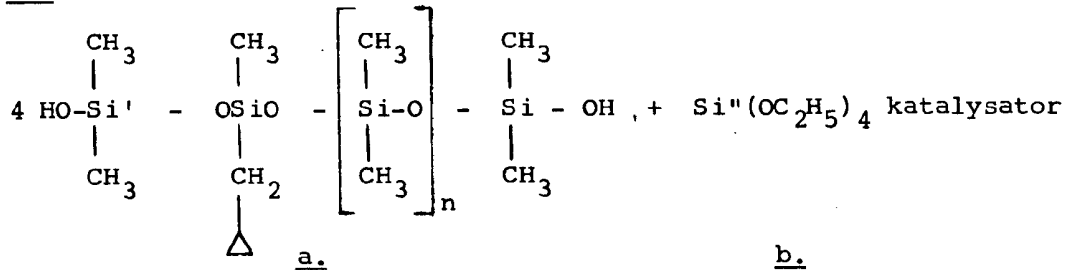
I.

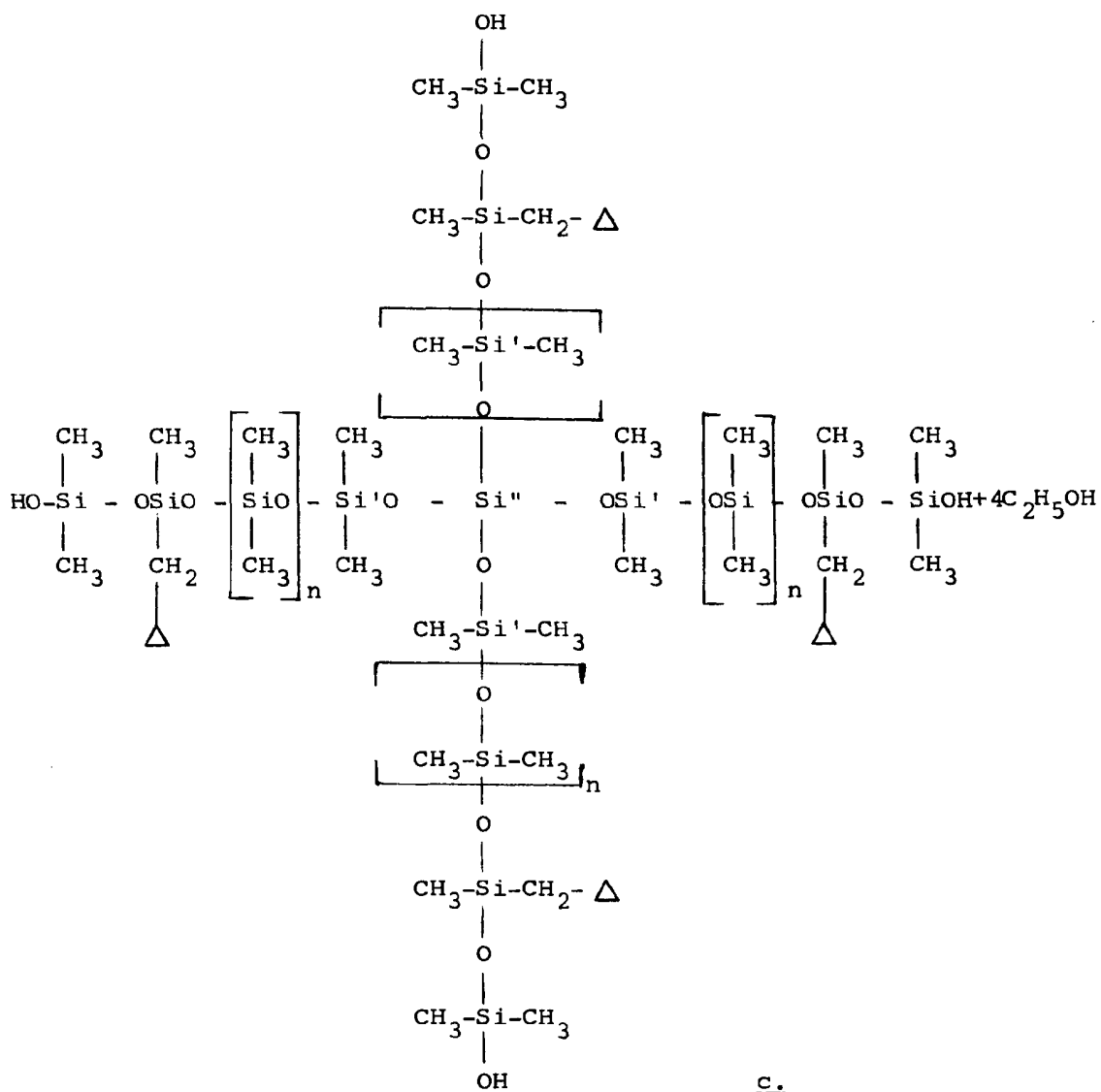


X enheter + H₂O (atmosfærisk) \longrightarrow kryssbundet nettverkstruktur + CH₃COOH

Δ = organisk polymert segment

II.





Ytterligere kondensasjon av -SiOH-grupper i c. med b. og a.
 = kryssbundet nettverk.

Δ = organisk polymert segment.

Som eksempler på vannoppløselige metallsalter av fettsyrer som kan brukes som fyllstoffer ved utførelsen av nærværende oppfinnelse, kan nevnes stearatene, palmitatene og oleatene

av metallene barium, kalsium, sink, aluminium og litium. Av disse er det foretrukkede fyllstoffet litiumstearat.

Disse metallsaltene slik som det vil bli vist senere, forsterker markert blandingen, selv når de brukes i mengder som er relativt små sammenlignet med mengdene av uorganiske fyllstoffer som vanligvis brukes som forsterkning av silikonelastomerer. Samtidig forbedrer de markert flyten og "sammensynknings"-egenskapene, som i praksis betyr at blandingene lettere påføres enn de kjente materialer, selvom de avsatt på en vertikal overflate oppviser liten tendens til å sige.

Oppfinnelsen utelukker ikke bruk av andre fyllstoffer sammen med fettsyremetallsaltet, mens sistnevnte må være til stede i en mengde ekvivalent til ikke mindre enn omtrent 5 % av organopolysiloksanets vekt hvis en fordel skal oppnås med oppfinnelsen. Den øvre grense for metallsaltet er avhengig av flere variable, særlig viskositeten for siloksanet, men vanligvis er det utilrådelig å anvende saltet i en mengde større enn 25 % av siloksanets vekt.

Andre fyllstoffer som brukes, kan være forsterkende eller ikke-forsterkende, fibrøse eller ikke-fibrøse. Således kan generelt i det vesentlige alle de fyllstoffer som hittil har vært anvendt ved omsetningen av silikongummi, brukes ved utførelsen av oppfinnelsen. Som eksempler på forsterkende fyllstoffer kan nevnes: Forstøvede silisiumoksyder, utfelte silisiumoksyder med større overflateareal, silisiumoksydaerogeler og lignende. De grovere silisiumoksyder, slik som kiselgurur og knust kvarts er eksempler på ikke-forsterkende fyllstoffmaterialer som finner anvendelse. I denne forbindelse skal også merkes metalloksyder, som titanoksyd, jernoksyd, sinkoksyd osv. Anvendelige fibrøse fyllstoffer omfatter asbest og fiber-glass.

I betraktning av virkningen av fuktighet på de her foreliggende en-komponent-blandinger er det klart at det er viktig at fyllstoffmaterialet er tørt når det blir blandet med det sampoly-

meriserte produkt.

Bortsett fra fyllstoffkomponenten kan blandinger etter oppfinnelsens innhold inneholde stabiliseringsmidler, fargende midler, midler med evne til å forebygge gjennomgang av ultrafiolett lys, f.eks. desikanter og antioksydanter. I avhengighet av den tilsiktede bruk for blandingen kan det også være ønskelig eller nødvendig å inkludere et ledende materiale f.eks. grafitt.

Blandinger etter oppfinnelsen kan tilpasses til forskjellige spesifikasjoner med hensyn til herdningstider. Ved fremstilling av f.eks. støpeformer beregnes arbeidstiden ved bruk av et to-komponent-system mer eller mindre konvensjonelt til en størrelsesorden av 2 - 2 1/2 time. Således, for å tilfredsstille dette krav velges materialene som anvendes ved fremstilling av blandingen, slik og avmåles slik at vesentlig størkning av blandingen ikke vil inntreffe før utløpet av denne tidsperioden.

Blanding som fremstilles som et en-komponent-system f.eks. for tetning, tilføres normalt fra tuben, og følgelig er arbeidstiden av mindre betydning. Normalt blir tetningen klebefri i løpet av 1/2 - 3 timer, i det vesentlige herdet etter 24 timer og fullstendig herdet etter 7 dager. Disse perioder varierer selvfølgelig noe med enhver gitt sammensetning med forandringer i fuktighet og temperaturforandringer. Generelt, jo høyere temperaturen og fuktigheten er, desto hurtigere er herdningen.

De her foreliggende blandinger, under forutsetning av riktig pakning, har en utmerket levetid, hvilket vil si at de kan lagres over lengre tidsperioder uten skade.

Spesielle trekk for oppfinnelsen vil fremgå av de følgende eksempler som dog ikke begrenser oppfinnelsen.

EKSEMPEL I

4 vektsdeler av et hydroksey-avsluttet polydimetylsiloksan som har en viskositet på 450 cs (25°C) og 6 vektsdeler av en 50:50-blanding av styren- og butylakrylat ble innført i en rustfri stålreaktor med kappe og utstyrt med en omrører. Etter tilsetning av en katalytisk mengde av t-butylperoksyd ble blandingen oppvarmet i 6 timer ved 125°C, hvorefter de ikke-reagerte monomerer ble fjernet ved vakuumdestillasjon. Utbyttet av sampolymerisert produkt var ca. 95 %.

EKSEMPEL II

3 g metyltriacetoksysilan ble tilsatt til hver av 3.100 g prøver av produktet etter eksempel I. Før tilsetningen av silanet til prøvene B og C ble disse fylt med henholdsvis 19 g av et vanlig silisiumoksydfyllstoff og 8 g litiumstearat.

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
	(intet fyllstoff)		
<u>BRUDDSTYRKE</u>			
2 dagers herdning	359	---	716
7 dagers herdning	353	588	650
<u>% FORLENGELSE</u> (Innström)			
2 dagers herdning	401	---	593
7 dagers herdning	404	513	557
<u>RIVSTYRKE</u> (kg/cm ²)			
2 dagers herdning	4,06	---	4,97
7 dagers herdning	3,85	4,27	4,69
<u>SHORE A HÅRDHET</u>			
2 dagers herdning	63	---	49
7 dagers herdning	65	66	63

EKSEMPEL III

En prøve av sampolymer fremstilt etter eksempel I og fylt med 10 deler litiumstearat ble umiddelbart pakket i en tube etter tilsetning av metyltriacetoksysilanet. Flere dager senere ble flyteegenskapene for materialet prøvet ved å anbringe en del av prøven i et luftgevær som har en åpning på 0,3 cm, gjennom hvilken materialet ble tvunget under 40,8 kg trykk. Under

disse betingelser ble flyte­hastigheten bestemt til 2.960 liter pr. minutt.

Ved en "sammensynknings"-prøve ble det brukt et stålprøvestykke utformet til en kanal 15 cm lang, 1,25 cm dyp og 1,85 cm bred. Denne kanalen ble fyllt over hele sin lengde med materiale fra tuben, og prøvestykket ble deretter holdt i en stilling slik at kanalen sto loddrett. Etter 2 timer var det ingen tydelig sammensynkning av materialet i kanalen.

Når den samme sammensynkningsprøven ble utført på silisium­oksydfyllte prøver, men ellers identiske, ble det funnet nødvendig for å unngå sammensynkning å bruke fyllstoffet i slike mengder at flyte­hastigheten ved den foran beskrevne luftge­væ­r­metoden ble praktisk talt null.

EKSEMPEL IV

En myk polymer, slik som ønskelig for visse anvendelser, ble fremstilt som følger:

6 vektsdeler av en 40:55:5-blanding av butylakrylat, etylakrylat og styren og 4 vektsdeler av et hydrok­sy­avsluttet polydi­metyl­siloksan som har en viskositet på 400 cs (25°C) ble innført i reaktoren sammen med en katalytisk mengde av peroksyd­katalysator. Blandingen ble holdt på en temperatur på 125°C under omrøring i en 12 timers periode, hvorefter de ikke-rea­ger­te monomerer ble fjernet under redusert trykk. Det viskøse sampolymeriserte produktet ble deretter behandlet med metyl­triacetoksysilan, som brukes i en mengde ekvivalent til 3 % av polymerens vekt. Etter 7 dagers herdning ble verdiene nedenfor oppnådd:

<u>BRUDDSTYRKE</u>	-	58
<u>% FORLENGELSE</u>	-	194
<u>RIVSTYRKE</u> (kg/cm ²)	-	1,19
<u>SHORE A HÅRDHET</u>	-	24
<u>MODUL</u> (trekk-kraft for 100 % forlengelse)	-	45

123724

16

Når polymeren ble fylt med 10 deler av litiumstearat pr. 100 deler av polymeren, var bruddstyrken økt til 109, % forlengelsen til 424 og rivstyrken til 1,61, mens hårdhet og modul i det vesentlige forble upåvirket.

EKSEMPEL V

Eksperimentet etter eksempel IV ble gjentatt med unntak av at i stedet for butylakrylat-etylakrylat-styren-blandingen ble det brukt en 70:10:20-blanding av etylakrylat, styren og 2-etylheksylakrylat. Etter 7 dagers herdning ble de følgende verdier oppnådd:

	<u>Ikke-fyllt sampolymer</u>	<u>Fyllt sampolymer (8,5 % litiumstearat pr. 100 % sampolymer)</u>
<u>BRUDDSTYRKE</u>	61	177
<u>% FORLENGELSE</u>	285	545
<u>RIVSTYRKE</u> (kg/cm ²)	0,91	1,19
<u>SHORE A HÅRDHET</u>	19	20
<u>MODUL</u> (trekk-kraft for 100 % forlengelse)	35	41

EKSEMPEL VI

Forsøket i eksempel IV ble gjentatt med den endring at en organisk halvdel ble laget med 60 deler butylakrylat, 30 deler etylakrylat og 10 deler styren. Verdiene etter 7 dagers herdning var som følger:

	<u>Ikke-fyllt sampolymer</u>	<u>Fyllt sampolymer (8,5 % litiumstearat pr. 100 % sampolymer)</u>
<u>BRUDDSTYRKE</u>	62	138
<u>% FORLENGELSE</u>	296	448
<u>RIVSTYRKE</u> (kg/cm ²)	0,74	1,26
<u>SHORE A HÅRDHET</u>	17	20
<u>MODUL</u> (trekk-kraft for 100 % forlengelse)	32	44

EKSEMPEL VII

I en en-liters flaske ble det innført 125 g styren, 102 g butylakrylat, 152 g av 610 cs hydroksy-avsluttet polydimetylsiloksan og 1,1 g t-butylperoksyd. Blandingen ble oppvarmet til 125°C og rørt om med 280 omdreininger pr. minutt i 24 timer. De gjenværende monomerer ble fjernet ved 125°C under redusert trykk. Produktet var på dette punkt en hvit opak væske med en viskositet på 14,500 cs. Den var godt sampolymerisert, slik som det viste seg ved ekstraksjon med aceton. Etter 3 ekstraksjoner forble bare ca. 2 % av aceton-uopløselig materiale tilbake, som var uomsatt siloksan. Fordampning av flyktig materiale viste at 97,8 % av de organiske monomerer hadde reagert.

Til en 100 g prøve av det sampolymeriserte produkt ble tilsatt under omrøring 10 g litiumstearat, 1 g "Etylsilikat 40" og 0,5 g dibutyltinnbutoksyklorid. Ved herdning er forbedringene som følger ved bruk av litiumstearat i stedet for vanlige uorganiske fyllstoffer, av samme størrelsesorden som angitt i eksempel II.

EKSEMPEL VIII

Fremgangsmåtene etter eksemplene I og II ble gjentatt ved å bruke et hydroksy-avsluttet polydimetylsiloksan med en viskositet på 400cs og ved å erstatte litiumstearatet med bariumstearat. Resultatene var som følger etter 7 dagers herdning:

	Ikke-fyllt sampolymer	Fyllt sampolymer (8,5 % bariumstearat pr. 100 % sampolymer)
<u>BRUDDSTYRKE</u>	479	606
<u>% FORLENGELSE</u>	475	593
<u>RIVSTYRKE</u>	2,87	4,41
<u>SHORE A HÅRDHET</u>	61	62
<u>MODUL</u> (trekk-kraft for 100 % forlengelse)	81	101

EKSEMPEL IX

Forsøket fra eksempel VIII ble gjentatt med erstatning av ba-

riumstearat med kalsiumstearat. Bruddstyrken og forlengelsen ble igjen vesentlig forbedret med relativt liten virkning på de andre verdiene.

P a t e n t k r a v

Anvendelse av 5 - 25 vektdeler vannuoppløselig metallsalt av stearin-, palmitin- eller oleinsyre, fortrinnsvis litiumstearat, som fyllstoff for 100 vektdeler av et organopolysiloksan som har OH- endegrupper bundet til silisiumatomer, en hovedkjede der de organiske grupper alt overveiende utgjøres av lavere alkylgrupper, og hvor polymere podekomponenter er podet på et karbonatom i idet minste en av de lavere alkylgrupper i hovedkjeden, og hvor pode-komponenten er dannet av periodisk tilbakevendende enheter avledet fra etylen umettede monomere som eventuelt kan være halogenert og/eller inneholde aromatiske grupper, estere hvor enten den forestrede gruppe eller den organiske syre som esteren er avledet fra, er umettet, syrer, nitriler, amider, organosilaner og enhver kombinasjon av to eller flere av disse.

Anførte publikasjoner:

Alment tilgjengelig norsk søknad nr. 168.396
Britisk patent nr. 766.528
U.S. patent nr. 2.843.555, 3.065.194