



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

198268

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³

G 08 L 03/04

/22/ přihlášeno 27 09 77

/21/ /PV 6254-77/

/32/31/33/ Právo přednosti od 30 09 76

/P 26 44 193.0/

Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 08 79

(45) Vydáno 15 09 82

(72) Autor vynálezu

GOLLER HEINZ, BERISCH-GLADBACH, SCHULZ HANS-HERMANN, LEICHLINGEN
a LEUSNER BERNHARD, LEVERKUSEN /NSR/

(73) Majitel patentu

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT, LEVERKUSEN /NSR/

(54) Pastovitá hmota obsahující sesíťovací prostředek a vytvrzovací katalyzátory
jakožto složky pro organopolysiloxany vulkanizovatelné při teplotě
místnosti

1

Vynález se týká pastovitých hmot řidce tekuté až pevné, hnětatelné konsistence, sestávajících v podstatě z esterů kyseliny křemičité, z esterů kyseliny polykřemičité nebo ze silanových sesíťovacích prostředků, z vytvrzovacích katalysátorů a z aktivní hydrofilní kyseliny křemičité jakožto sesíťujících složek pro silikonové kaučuky vulkanizovatelné při teplotě místnosti na bázi silanolové kondenzace.

Již delší dobu je známa vulkanizace při teplotě místnosti silikonových kaučukových směsí, které mají jakožto polymerní složku polyorganosiloxan obsahující hydroxylové skupiny, přisadou esteru kyseliny křemičité a vytvrzovacího katalysátoru v přítomnosti vody, která se do směsi buď přidává, nebo se do ní dostává ve formě vzdušné vlhkosti. Tyto produkty mají velký hospodářský význam, například při stavbě forem, pro zapouštění a pro podobná použití. Patří mezi dvousložkové silikonové kaučuky vulkanizovatelné při teplotě místnosti, jelikož se složky obsahující sesíťovací prostředek a kondenzační katalysátor mísí teprve krátce před použitím s druhou, polymerní složkou.

Pro tyto dvousložkové silikonové kaučuky se však již dlouho považuje za žádoucí, aby se mohlo používat také složek obsahujících sesíťovací prostředek a vytvrzovací katalysátor v pastovité konsistenci, jelikož by pak bylo například možné volbou odpovídajícího otevření tuby nastavit pro dvousložkové hmoty potřebné poměry množství stejnou délkou "provazce" polymerní a sesíťující složky, a to by znamenalo přesnější a jednodušší dávkování ve srovnání s dávkováním druhé kapalně složky a také by to umožňovalo jednodušší a lepší promíšení obou složek.

Dosud nechyběly pokusy vyřešit problém přípravy a použití pastovitých sesíťovacích prostředků technicky a hospodářsky vyhovujícím způsobem.

V německé vyložené přihlášce DAS 1 153 169 se popisují pastovité dvousložkové směsi silikonových kaučuků. Jde o polydimetylsiloxan s hydroxylovými skupinami na obou koncích, o sesíťovací prostředek a o plnidlo, přičemž může jít o silikon obsahující hydrogensilan nebo o ester kyseliny křemičité. Druhá složka obsahuje kondenzační katalysátor, diorganopolysiloxan s tri-

organosiloxyskupinami na obou koncích a rovněž plnidlo. Toto složení má ten nedostatek, že směs, obsahující vulkanizovatelný polydiorganosiloxan s hydroxylovými skupinami na obou koncích a sesíťovací prostředek, ztrácí při skladování výrazně své působení jakožto sesíťovací prostředek.

V německé zveřejněné přihlášce DOS číslo 1 669 940 se popisuje způsob přípravy elastomerních výrobků na bázi organopolysiloxanů s vysokou pevností proti natržení a s vysokou odolností proti odlupování, který kromě jiného zahrnuje použití pastovitěho sesíťovacího prostředku, sestávajícího z dimetylsiloxanového oleje obsahujícího triorganosilylové skupiny, z hydrogenovaného ricinového oleje, z kondenzačního katalysátoru obsahujícího cín a z pevného uhlíčitánu vápenatého. Nedostatkem této směsi je usazování uhlíčitánu vápenatého při skladování.

Použití hydrofobního kysličníku křemičitého s nejjemnějšími částicemi jakožto zahušťovacího prostředku pro pastovité sesíťovací prostředky, které obsahují kromě toho jako hlavní složku ještě sesíťovací prostředek a kondenzační katalysátor, je popsáno v německé zveřejněné přihlášce DOS 2 313 218. Tento způsob přirozeně vyžaduje hydrofobaci kysličníku křemičitého s nejjemnějšími částicemi před použitím do pasty, například zpracováním organoalkoxysilany nebo hexaorganodisilazany. Nadto je spotřeba hydrofobovaného plnidla poměrně vysoká, jelikož schopnost vytvoření pastovité konsistence klesá přirozeně hydrofobováním.

Předmětem tohoto vynálezu je pastovitá hmota, obsahující sesíťovací prostředek a vytvrzovací katalysátor, pro organopolysiloxany vulkanizovatelné při teplotě místnosti, sestávající v podstatě ze sesíťovacího prostředku, vytvrzovacího katalysátoru a zahušťovadla, vyznačená tím, že zahušťovadlo sestává z 3 až 40 % hmotnostních, vztaženo na pastovitou hmotu jako celek, z aktivní, hydrofilní kyseliny křemičité.

S překvapením se zjistilo, že shora uvedené nedostatky známé ze stavu techniky, jako je nedostatečná skladovatelnost, usazování zahušťovacího prostředku nebo přídavná hydrofobace, se nevyskytují, popřípadě nejsou nutné, jestliže se přidává do směsi, sestávající v podstatě z esteru kyseliny křemičité, z esteru kyseliny polykřemičité nebo ze silanového sesíťovacího prostředku a z vytvrzovacího katalysátoru, uvedené množství hydrofilní aktivní kyseliny křemičité.

Do pasty sesíťovacího prostředku s hydrofilní aktivní kyselinou křemičitou se může přídavně přidávat až 40 % neaktivního plnidla. Jakožto příklady inaktivních plnidel se uvádějí: křemenná moučka, uhlíčitan vápenatý, křemičitan vápenatý, pálená sádra, kysličník titaničitý, křemelina, azbest a pigmenty.

Sesíťovací prostředek a vytvrzovací prostředek se mohou před použitím aktivovat tak, že se společně zahřívají.

Jakožto dalších přísad se může pro pasty silikonových kaučuků používat běžných inertních látek, jako například změkčovacích polydimetylsiloxanů s triorganosilylovými skupinami na obou koncích, parafinových olejů, parafinových tuků - zvláště "Vaseliny^R" -, ricinového oleje a barviv, popřípadě pigmentů.

Jestliže je přísada hydrofilní aktivní kyseliny křemičité pod 3 %, je pastovitá směs bez přísady dalších pevných zahušťovacích prostředků příliš měkká. Jestliže se navíc přidá inaktivní plnidlo, získá se sice dostatečně dobrá pastovitá konsistence, avšak ve srovnání k aktivnímu podílu plnidla příliš velký obsah inaktivního plnidla vede při skladování k usazování na dnu. Jestliže při přípravě pasty podíl hydrofilní aktivní kyseliny křemičité překročí 40 %, nemůže se již dosáhnout dobře upotřebitelné pastovité konsistence.

Pokud jde o použité organopolysiloxany, jde především o polydiorganosiloxany obsahující hydroxylové skupiny. Mohou být substituovány libovolnými známými jednomocnými uhlovodíkovými zbytky nebo zbytky halogenovaných uhlovodíků, jako jsou například alkylové skupiny s 1 až 8 atomy uhlíku, jako je metylová, etylová, propylová, butylová, pentylová, hexylová, heptylová, a oktylová skupina, dále jako jsou alkenylové skupiny s 1 až 8 atomy uhlíku, jako je vinylová skupina, allylová skupina a butenylová skupina. Dále mohou být substituovány halogenovanými alkylovými zbytky, jako je skupina chlorpropylová, 3,3,3-trifluorpropylová, cykloalkylovými zbytky, jako je skupina cyklobutylová, cyklopentylová a cyklohexylová skupina, dále mohou být substituovány aromatickými zbytky, jako je skupina fenylová, tolylová, xylylová a naftylová nebo mohou být substituovány halogenaromatickým zbytky, jako je skupina chlorfenylová a chlornaftylová, jakož také mohou být substituovány alkylarylovými zbytky, jako je skupina benzylová a fenyletylová.

Organopolysiloxany mohou obsahovat kromě diorganosiloxyllových jednotek $/R_2SiO/$ ještě triorganosiloxyllové jednotky $/R_3SiO_{0,5}/$, monoorganosiloxyllové jednotky $/RSiO_{1,5}/$ a nesubstituované jednotky kysličníku křemičitého $/SiO_2/$.

Jakožto sesíťujících látek se může použít O-kyseliny křemičité ve formě esteru, esteru kyseliny polykřemičité nebo substituovaných silanových sesíťujících prostředků. Jakožto příklady esterů O-kyseliny křemičité se uvádějí metylester, etylester, n-propylester, isopropylester, chloretylster, oktylster, allylster, hexenylester, cyklohexenylester, fenylester, benzylester, chlorfenylester O-kyseliny křemičité a směsně alkylované estery O-kyseliny křemičité a dimetyldietylster O-kyseliny křemičité. Jakožto příklady esterů polykřemičité kyseliny vznikajících parciální hydrolyzou a kondenzací, popřípadě temperováním shora uvedených esterů kyseliny O-křemičité se uvádějí metylpolysilikát, etylpolysilikát a n-propylpolysilikát.

Jakožto příklady silanových sesíťovacích prostředků se uvádějí metyltrimetoxysilan, metyltriethoxysilan, etyltrimetoxysilan, etyltriethoxysilan, n-propyltrimetoxysilan, n-propyltriethoxysilan, fenyltrimetoxysilan, fenyltriethoxysilan a metyltriacetoxysilan.

Sesíťovací sloučenina se přidává v množství 0,1 až 10 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů polyorganosiloxanu.

Jakožto vytvrzovacích katalysátorů se při způsobu podle vynálezu může použít všech katalysátorů, které podporují silanolovou kondenzaci, reakci silanolu s alkoxy skupinami nebo s jinými skupinami hydrolyzovatelnými vodou, jakož také hydrolyzu na křemíku vázaných alkoxy skupin nebo jiných skupin.

Jakožto příklady se uvádějí kovové soli monokarboxylových kyselin, které mohou jakožto kov obsahovat olovo, cín, zirkon, antimon, železo, kadmium, vápník, baryum, mangan, vismut nebo titan, jako je dibutylcindilaurát, dibutylcindiacetát, oktoát cínatý, oktoát železitý, laurát olovnatý, kobaltnaftenát, tetrabutyltitanát, tetraoktyltitanát, a tetraisopropyltitanát. Dále se jako příklady vytvrzovacích katalysátorů uvádějí aminy, jako je n-hexylamin, cyklohexylamin, aminové soli, jako je hexylaminhydrochlorid, butylaminacetát a guanidin-di-etylhexoát. Jakožto katalysátorům se dává přednost solím karboxylových kyselin a cínu. Vytvrzovacího katalysátoru se přidává 0,1 až 10 hmotnostních % vztaženo na použitý organopolysiloxan.

Jakožto pevný zahušťovací prostředek použitý hydrofilní aktivní kysličník křemičité má povrch podle BET 35 až 600 m^2/g , s výhodou 40 až 300 m^2/g . Kysličník křemičité se může například připravovat spalováním silanů, například tetrachloridu křemíku nebo trichlorsilanu v plynné fázi jakožto /aerogel/. Tyto aerogely jsou obchodně dostupné; nabízejí se pod obchodním označením "Aerosil R" nebo "Cabosil R". Kromě pyrogenně připraveného aktivního, hydrofilního kysličníku křemičitého se může při způsobu podle vynálezu použít také takových plnidel, která se připravují odvodněním hydrogelů kyseliny křemičité nebo srážením vodných roztoků kyseliny křemičité.

Pasty sesíťovacích prostředků podle vynálezu sestávající z kyseliny křemičité, z kyseliny polykřemičité nebo ze silanových sesíťovacích prostředků, z vytvrzovacích katalysátorů, z hydrofilní aktivní kyseliny křemičité a popřípadě z dalších složek, jako jsou například olejovité nebo voskovité parafiny, jako je například "Vaselina R" se mohou připravovat míšením složek například ve hnětáku. Jednoduchá manipulace s těmito sesíťovacími pastami při provádění vulkanizace je plnění jak sesíťovací pasty, tak také pasty polymeru vždy do tuby, jejíž průměr otvoru se volí tak, aby se mohla dávkovat vždy stejná délka "provazce" pasty vytlačené z tuby. Na 100 dílů pasty polymeru připadá 3 až 40 hmotnostních dílů pasty sesíťovacího prostředku.

Pastovité sesíťovací prostředky podle vynálezu se mohou použít spolu s polymerními směsmi obsahujícími polyorganosiloxany s hydroxylovými skupinami a jiné podíly, kde se používá dvousložkových silikonových kaučuků, například ve stavbě forem; výhodným oborem použití jsou otisky zubů.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

Do laboratorního hnětáku o obsahu 0,75 litrů s lopatkami Sigma se vnese v tomto pořadí 200 g vaseliny, 40 g aerosilu 130 /pyrogenní kyselina křemičité společnosti Deutsche Gold- und Silberscheidanstalt, dř. Roessler, Frankfurt/M, Německá spolková republika/ se specifickým

povrchem podle BET $130 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$, 88 g hexametyoxydisiloxanu a 72 g dibutylcindilaurátu. Za vyloučení vlhkosti se míchá při teplotě místnosti po dobu tří hodin. Získaná pasta se účelně plní hned do tub.

P ř í k l a d 2

300 g tetraetoxysilanu a 300 g dibutylcindilaurátu se míchá v baňce o obsahu jeden litr s míchadlem a s napojeným přívodem pro dusík při teplotě 120°C . Do laboratorního hnětáku podle příkladu 1 se vnese v tomto pořadí 140 g vazeliny, 40 g aerosilu 130, 40 g Sikronu 6000 /křemenná moučka společnosti Qarzworke GmbH, 5020 Frechen, Německá spolková republika/ a 180 g uvedené směsi sesíťujícího a vytvrzovacího prostředku. Pak se postupuje stejně jako je popsáno v příkladu 1.

P ř í k l a d 3

Způsobem popsaným v příkladu 1 se vyrábí pasta ze 140 g vazeliny, 84 g aerosilu OX 50 /pyrogenní kyselina křemičitá společnosti Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, d. Roes-sler, se specifickým povrchem podle BET $\pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ /, 8 g kysličníku titaničitého a 168 g směsi sesíťovacího prostředku a vytvrzovacího prostředku podle příkladu 2.

P ř í k l a d 4 /Srovnávací příklad/

Do laboratorního hnětáku podle příkladu 1 se vnese v tomto pořadí 100 g vazeliny, 164 g aerosilu OX 50, 8 g kysličníku titaničitého a 128 g směsi sesíťujícího prostředku a vytvrzovacího prostředku podle příkladu 2 a míchá se po dobu tří hodin při teplotě místnosti. Získaná hmota je velmi viskozní.

P ř í k l a d 5

Ve skleněném válci s tlustými stěnami o obsahu 3 litry s kovovým míchadlem se zahřívá 180 g polydimetylsiloxanu s hydroxylovými koncovými skupinami o viskozitě 800 mPa.s a 170 g polydimetylsiloxanu s hydroxylovými koncovými skupinami o viskozitě 22 000 mPa.s na teplotu 100°C .

Za míchání se pak přidá 60 g křemenné moučky Sikron 6000, míchá se po dobu 10 minut a pak se postupně smíchá s 590 g pálené sádry. Míchá se ještě po dobu jedné hodiny při teplotě 100°C a pak další dvě hodiny bez přívodu tepla.

P ř í k l a d 6

Do skleněného válce s tlustými stěnami o obsahu 2 litry s kovovým míchadlem se vnesou polydimetylsiloxany s hydroxylovými koncovými skupinami, a to 700 g o viskozitě 1 000 cP a 300 g o viskozitě 2 000 mPa.s, 150 g křemičitanu vápenatého a 50 g vypálené sádry a míchá se po dobu dvou hodin.

P ř í k l a d 7 a ž 11 /vulkanizace/

Vždy 10 g polymerní směsi podle příkladu 5 nebo 6 se dokonale promísí s 2 g sesíťovací pasty podle příkladu 1 až 4. Část se po jedné minutě převede do malého, kovového víčka; povrch se vyhladí do roviny a kovové víčko s vulkanizační směsí se dá do termostatu s vodou o teplotě 37°C . Tvrdost vulkanizátu se měří v Shore A vždy po 4'30'', 6', 8' a 10', a to bezprostředně po přípravě pasty sesíťovacího prostředku a po jejím skladování.

U jiného podílu směsi polymerní směsi a pasty sesíťujícího prostředku se zkouší zpracovatelnost provedením tak zvané "prstové zkoušky". K tomuto účelu se vezme část směsi mezi palec a ukazováček a oba prsty se pohybují od sebe až do "přetržení vulkanizační směsi". Doba od začátku do přetržení se označuje jako "prstová zkouška".

V následující tabulce jsou výsledky zkoušek směsí zjištěné ihned po přípravě pasty sesíťovacího prostředku a po dvanáctiměsíčním skladování.

T a b u l k a

Pří- klad čís- lo	Sesiřova- cí pro- středek podle příkladu číslo	Množství sesiřo- vacího pro- středku v g	Poly- mer podle pří- kladu číslo	Prstová zkouška		4 min 30 s		6 "		8 "		10 "	
				ihned	po 12 měsí- cích	ihned	po 12 měsí- cích	ihned	po 12 měsí- cích	ihned	po 12 měsí- cích	ihned	po 12 měsí- cích
7	1	1	5	2'45''	2'42''	9	11	17	17	24	23	27	28
8	2	0,8	5	2'35''	2'38''	18	17	26	24	32	30	34	33
9	3	1	5	2'35''	2'33''	20	20	25	24	27	26	29	28
10	3	2	6	2'45''	2'40''	32	32	41	41	44	45	47	48
11	4	1	5	5''	5''	0	0	4	6	22	23	29	26

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Pastovitá hmota obsahující sesiřovací prostředek a vytvrzovací katalyzátory jakožto slož-
ky pro organopolysiloxany vulkanizovatelné při teplotě místnosti, sestávající v podstatě ze
sesiřovacího prostředku, z vytvrzovacího katalyzátoru a ze zahuřřovacího prostředku, vhodná
zvláště pro přípravu při teplotě místnosti vulkanizovatelného silikonového kaučuku, vyznačená
tím, že zahuřřovací prostředek sestává z 3 až 40 % hmotnostních aktivní, hydrofilní kyseliny
křemičité, vztaženo na pastovitou hmotu jako celek.

2. Pastovitá hmota podle bodu 1, vyznačená tím, že obsahuje přidavně až 40 % hmotnostních
neaktivního plnidla.