



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196 997

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 03 78
(21) PV 1392-78

(51) Int. Cl.³C 08 G 77/42

// C 08 G 59/40

(40) Zveřejněno 31 07 79

(45) Vydáno 01 3 82

(75)

Autor vynálezu KROUPA JAN RNDr., RYBITVÍ a

NEČAS MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob vytvrzování epoxysiloxanových pryskyřic

1

Vynález se týká způsobu vytvrzování epoxysiloxanových pryskyřic směsným katalyzátorem zvláště pro výrobu vyztužených materiálů, s výhodou skelných laminátů.

Epoxysiloxanové pryskyřice připravené například reakcí metylfenylpolysiloxanových pryskyřic obsahujících metoxylové a nebo hydroxylové skupiny s epoxidovými polymery například na bázi epichlorhydrinu a 2,2-bis (p-hydroxyfenyl) propanu, je možno vytvrdit za zvýšené teploty až 300 °C, přičemž mohou být použity různé vytvrzovací katalyzátory: alifatické, cykloalifatické nebo aromatické polyaminy, fenol-aldehydové nebo močovinoformaldehydové pryskyřice, polyfunkční kyseliny nebo jejich anhydridy atd. (například US pat. 3,154 597, US pat. 3,455 877, V.Brit. 864 697). Pro vytvrzení epoxysiloxanových pryskyřic, majících nízký obsah epoxidových a hydroxylových skupin schopných zúčastnit se vytvrzovacího procesu, byla použita kvarterní amoniové báze (čs. autorské osvědčení č. 165890). Pryskyřici, respektive výrobek připravený s použitím epoxysiloxanové pryskyřice a kvarterní amoniové báze, je třeba ovšem dále dotvrzovat při zvýšené teplotě, avšak ani potom není pojivo dostatečně zesíťované, což vede například k menší odolnosti materiálů proti působení organických rozpouštědel. Zvýšení stupně vytvrzení není možno dosáhnout přidáním většího množství katalyzátoru, protože potom nakatalyzovaný lak má malou skladovatelnost, a zejména potom se zvyšuje nebezpečí přetvrzení pryskyřice již při impregnaci skelné tkaniny, a to i při teplotách sušení

198 897

80 až 90 °C. Při snížení sušicí teploty zase nedojde k úplnému odstranění rozpouštědla a kvalitní lamináty potom nejde vylišovat.

Uvedené nedostatky je možno podstatně snížit způsobem vytvrzování epoxysiloxanových pryskyřic podle vynálezu, který spočívá v tom, že se epoxysiloxanová pryskyřice smísí s kvarterní amoniou bází obecného vorce $[(R_1R_2R_3R_4)N]^+X^-$, kde R_1, R_2, R_3 a R_4 jsou alkyly s 1 až 4 atomy uhlíku, fenyly, popřípadě substituované alkylem s 1 až 3 atomy uhlíku, X je alkokyskupina, kde alkyl obsahuje 1 až 6 atomů uhlíku, popřípadě hydroxyskupina nebo acyloxyskupina s 2 až 6 atomy uhlíku, v množství $1,10^{-3}$ až 1 % hmot. na pryskyřici, a se zinečnatou nebo kobaltnatou solí mastné kyseliny nasycené nebo nenasyčené s počtem atomů uhlíku 6 až 24 v množství 1.10^{-3} až 9.10^{-1} % hmot. kovu na pryskyřici a takto upravená pryskyřice se po aplikaci vytvrdí při teplotě 80 ° až 250 °C.

Směsným katalyzátorem, tj. kvarterní amoniou bází a kovovou solí mastné kyseliny, může být podle vynálezu vytvrzována epoxysiloxanová pryskyřice vyrobená reakcí metylfenylpolysiloxanu s epoxidovou pryskyřicí v různém hmotnostním poměru, například podle čs. autorského osvědčení č. 165889. S výhodou lze směsným katalyzátorem vytvrzovat epoxysiloxanové pryskyřice obsahující méně než 5 % epoxidových skupin.

Epoxysiloxanová pryskyřice se smísí s výhodou v roztoku organického rozpouštědla s kvarterní amoniou bází typu $[(R_1R_2R_3R_4)N]^+X^-$, například s tetrametylamoniumhydroxidem, benzyltrimetylamoniumhydroxidem atd., v množství 1.10^{-2} až 1,0 % hmot. na pryskyřici. Tento roztok se dále zhomogenizuje s kovovou solí mastné kyseliny v množství 1.10^{-3} až 9.10^{-1} % hmot. na pryskyřici.

Kovovou solí mastné kyseliny se rozumí podle vynálezu například oktoáty, stearáty, naftenáty, linoláty atd., soli zinku, kobaltu, zirkonu atd.

Výzkumem bylo zjištěno, že za přítomnosti kovové soli mastné kyseliny, je možno katalyzovat epoxysiloxanovou pryskyřici kvarterní amoniou bází v podstatě větším množství, než bez kovové soli. Nakatalyzovaný systém má dobrou zpracovatelskou dobu a nehrozí nebezpečí přetvrdění pojiva při lakování skelné tkaniny pro přípravu skelných laminátů. Lamináty připravené s použitím epoxysiloxanové pryskyřice a směsného katalyzátoru mají dobré mechanické vlastnosti a vykazují nižší hmotnostní úbytky při ponoření do organického rozpouštědla. To svědčí o skutečnosti, že za stejných podmínek výroby skelného laminátu dojde při použití směsného katalyzátoru k dokonalejšímu vytvrzení pojiva, tj. k vyšší hustotě polymerní sítě.

Použití směsného katalyzátoru a vlastností skelných laminátů jsou ilustrativně ukázány v příkladech.

Příklad 1

K roztoku epoxysiloxanové pryskyřice v toluenu (připravené podle čs. autorského osvědčení č. 165889, sušina 63,9 % hmot., viskozita 114,8 mPa.s/25 °C, obsah epoxidových skupin 0,034 g ekv/100 g) byl přidán roztok tetrametylamoniumhydroxidu v butanolu (obsah báze 6,2 % hmot.) v množství 0,077 a 0,155 % hmot. báze na polymer, směsi byly dokonale

promíchány a změřeny jejich želatinační doby metodou podle Gougha a Smithe při teplotách 110 až 150 °C. Zároveň byl připraven vzorek epoxysiloxanové pryskyřice obsahující kvarterní amoniovou bázi a oktoát zinku a opět proměřeny želatinační doby. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1
Želatinační doby

množství kvarterní báze (% hmot/polymer)	obsah Zn (% hmot/polymer)	želatinační doby (s)		
		T = 110 °C	T = 140 °C	T = 150 °C
0,077	-	388	129	90
0,155	-	233	100	70
0,155	0,047	392	130	92

Z tabulky 1 vyplývá, že přidavek Zn soli umožnil zvýšit množství kvarterní amoniové báze na dvojnásobek při zachování stejných želatinačních dob.

Příklad 2

Epoxysiloxanová pryskyřice (jako v příkladu 1) byla nakatalyzována tetrametylamoniuhydroxidem a kovovými solemi (Zn-oktoát. Co-naftenát) v množství uvedeném v tabulce 2. Nakatalyzovaným lakem byla impregnována skelná tkanina EV 99-206 /K4/, přičemž sušicí teplota byla 80 až 90 °C. Z impregnované tkaniny byly vylisovány skelné lamináty o tloušťce 3 mm, lisovací tlak 6,0 MPa, teploty lisování 180 °C a doba 60 minut. Získané lamináty o obsahu pojiva 30 ± 2 % byly dotvrzeny při teplotě 200 °C 6 hodin a 250 °C 2 hodiny. Vlastnosti laminátů jsou uvedeny v tabulce 2.

tabulka 2

Příprava a vlastnosti skelných laminátů

katalyzátor % hmot		želatinační doba (s/150 °C)	mez pevnosti v ohybu (MPa)		odolnost proti trichloretylenu	
kvarterní kovová báze	sůl				a	b
0,134 Zn	0,009	180	370	beze změny		2,4
0,134 Co	0,013	115	385	"		3,5
0,076	-	170	390	úplná destrukce		7,3
0,134	-	57	c	-		-

a ... hodnocení po 7 hod varu

b ... nasákavost po 24 hod při 23 °C /% hmot/

c ... laminát nelze vylisovat

198 897

Z tabulky 2 je jasné vidět, že skelný laminát připravený pouze s použitím kvarterní báze je silně napadán trichlorethylenem a při zvýšení obsahu báze bez aplikace kovových solí nelze laminát vůbec připravit v důsledku vytvrzení pryskyřice před lisováním.

Při použití směsného katalyzátoru lze množství kvarterní báze zvýšit a lamináty vykazují vyšší odolnost proti trichlorethylenem v důsledku vyššího stupně vytvrzení.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob vytvrzování epoxysiloxanových pryskyřic směsným katalyzátorem, vyznačený tím, že se epoxysiloxanová pryskyřice smísí s kvarterní amoniovou bází obecného vzorce $[(R_1R_2R_3R_4)N]^+X^-$, kde R_1, R_2, R_3 a R_4 jsou alkyly s 1 až 4 atomy uhlíku, fenyly, popřípadě substituované alkylem s 1 až 3 atomy uhlíku, X je alkoxykupina, kde alkyl obsahuje 1 až 6 atomů uhlíku, popřípadě hydroxykupina nebo acyloxykupina s 2 až 6 atomy uhlíku, v množství $1 \cdot 10^{-3}$ až 1 % hmotnostních na pryskyřici, a se zinečnatou nebo kobaltnatou solí mastné kyseliny nasycené nebo nenasycené s počtem atomů uhlíku 6 až 24 v množství $1 \cdot 10^{-3}$ až $9 \cdot 10^{-1}$ % hmotnostních kovu na pryskyřici a takto upravená pryskyřice se po aplikaci vytvrdí při teplotě 80 ° až 250 °C.