



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

198 822

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 13 12 77
(21) PV 4135 - 78

(51) Int. Cl.³ C 08 G 77/08
C 08 L 83/04

(40) Zveřejněno 17 09 79
(45) Vydáno 30 04 82

(75)

Autor vynálezu

NEČAS Miroslav ing. CSc., PARDUBICE

(54)

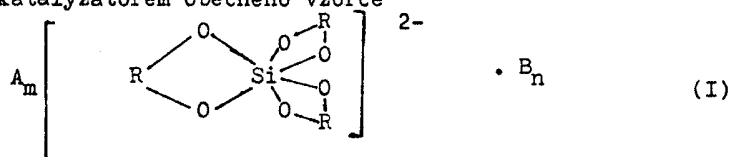
Způsob vytvrzování organokřemičitých pryskyřic

1

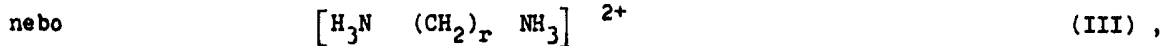
Vynález se týká způsobu vytvrzování organokřemičitých pryskyřic s použitím komplexních sloučenin.

Komplexní sloučeniny obsahující hexakoordinovaný atom křemíku jsou známy už delší dobu, avšak dosud byly studovány především z akademického hlediska a jejich praktickému využití byla věnována malá pozornost (Eaborn: Organosilicon Compounds, Butterworth Scientific Publications, London 1960 ; Bažant, Chvalkovský, Rathouský ; Organosilicon Compounds, Prague 1973). V patentu Brit.pat. 1,077,925 je uváděna možnost využití některých hexakoordinovaných komplexů křemíku jako katalyzátorů pro epoxidové pryskyřice a silikonové kaučuky.

Výzkumem bylo nyní zjištěno, že určité komplexní sloučeniny, obsahující hexakoordinovaný atom křemíku, je možno s výhodou aplikovat jako katalyzátory polymerace organokřemičitých pryskyřic. Způsob vytvrzování organokřemičitých pryskyřic podle vynálezu spočívá v tom, že organokřemičitá pryskyřice o parametrech $R/Si=0,7$ a $Ph/Me=0,4$ až $1,8$, kde R =fenyl + metyl se smísí s katalyzátorem obecného vzorce



v množství 0,1 až 3 % hmot. na pryskyřici, kde A je kation obecného vzorce



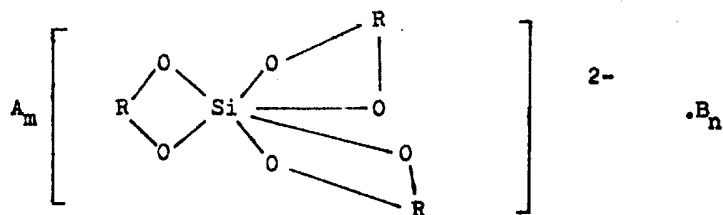
kde $r = 2$ až 6 , $m = 1$ nebo 2 , $\text{R} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array}$ je zbytek aromatické o-dihydroxysloučeniny, B je neprotonizovaný amin obecného vzorce



kde $r = 2$ až 6 , $n = 0$ až 2 , a vytvrzení se provede po aplikaci při teplotě 120°C až 250°C .

Výhodou způsobu vytvrzování organokřemičitých pryskyřic podle vynálezu oproti známým způsobům popsaným například v Brit.patentu 683.905; 768,961; NSR pat.958,702; 1,907.017; 2,255.576; USA pat. 3,070.559; 3,264.260; 3,627.729, je to, že nové katalyzátory jsou vysoce latentní při normální teplotě i při krátkodobém zahřátí až na 90°C , rychle působí při teplotách nad 120°C a jejich příprava je velmi jednoduchá.

Katalyzátor polymerace organokřemičitých pryskyřic podle vynálezu lze připravit reakcí organického aminu, aromatické o-dihydroxysloučeniny a tetraalkoxysilanu například podle Brit.pat.1,077.939. Jako aminu lze použít primárního, sekundárního nebo terciárního alifatického aminu nebo polyaminu, kvarterní amoniové báze nebo heterocyklických sloučenin, jako je například pyridin, atd. Komplexní katalyzátor obsahující hexakoordinovaný atom křemíku je možno připravit s použitím aromatické sloučeniny obsahující dvě hydroxylové skupiny vázané na aromatické jádro v poloze ortho, například 1,2 - dihydroxybenzen, 1,2 - dihydroxynaftalen, 2,3 - dihydroxydifenyl, 3,4 - dihydroxybenzoová kyselina atd. Pro přípravu katalyzátoru je možno s výhodou použít tetraalkoxysilan $\text{Si}(\text{OR})_4$, kde R je metyl nebo etyl. Komplexní katalyzátor se přidává podle vynálezu v množství 0,1 až 3 % hmot. na pryskyřici. Sloučeniny typu



dosud nebyly pro vytvrzování organokřemičitých pryskyřic aplikovány.

Způsobem podle vynálezu lze vytvrzovat organokřemičité pryskyřice v širokém rozmezí parametrů $\text{R/Si} = 0,7$ až $1,8$ ($\text{R} = \text{metyl} + \text{fenyl}$) a $\text{Ph/Me} = 0,4$ až $1,8$ (Ph a Me jsou fenyl-ové resp. metylové skupiny vázané na atomech křemíku) připravené kohydrolýzou příslušných metyl a fenylchlorsilanů například podle čs. autorského osvědčení č. 158093.

Nové komplexní katalyzátory je možno homogenizovat s organokřemičitou pryskyřicí v roztoku i bez rozpouštědla například na kalandrech nebo hnětácích v plastickém stavu za

zvýšené teploty například 60 °C až 90 °C. Nakatalyzované pryskyřice jsou stabilní dlouhou dobu, a to i v roztocích, jejichž viskozita se zvyšuje jen velmi pomalu, při homogenizaci v plastickém stavu nedochází při zvýšené teplotě do 90 °C k nežádoucí polymeraci pryskyřice.

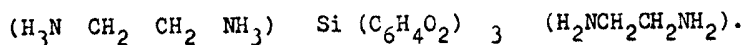
Způsob vytvrzování organokřemičitých pryskyřic podle vynálezu je možno aplikovat při použití těchto pryskyřic například ve vyztužených materiálech, nátěrových hmotách a podobně.

V příkladech je ilustrativně ukázán způsob vytvrzování podle vynálezu, jakož i praktická aplikace tohoto způsobu.

Příklad 1

Příprava katalyzátoru

Reakcí tetraetoxysilanu, pyrokatechinu a etylendiaminu byl připraven komplex



Elementární analýza :

vypočteno 55,67 % C, 6,37 % H, 11,81 % N, 5,92 % Si ;
nalezeno 55,13 % C, 6,86 % H, 11,84 % N, 5,49 % Si.

Neutralizační ekvivalent : vypočteno 117
nalezeno 118

Teplota tání 266 °C (s rozkladem)

Poznámka :

Neutralizační ekvivalent je množství komplexu v gramech, které neutralizuje jeden mol standardní kyseliny.

Vytvrzování pryskyřice

K 60,0%nímu roztoku metylfenylsiloxované pryskyřice ($R/\text{Si} = 1,15$, $\text{Ph}/\text{Me} = 0,80$, číslo kyselosti 0,02 mg KOH/g, obsah SiOCH_3 , 3,61 % hmot.) ve směsi aceton + etylenglykolmonoethyléter (váž.poměr 1:1) byl přidán komplex $(\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3) [\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3] (\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$. Po homogenizaci byly podle Gougha a Smithe (J.Appl.Polymer Sci. 3 362 1960, měřeny želatinační doby (tabulka I).

Tabulka I

konc.katal. (% hmot.na pryskyřici)	želatinační doby (s)			skladovací doba (dny)
	T = 108 °C	T = 136 °C	T = 153 °C	
2,00	362	97	64	7
0,75	9650	1122	191	45

Z tabulky I je patrný výrazný rozdíl v rychlosti vytvrzování při teplotách 108 až 153 °C, který svědčí o výhodně rychlém síťování organokřemičité pryskyřice při vyšší teplotě, přičemž je zároveň zachována latentnost za nízkých teplot. Skladovací doba nakatalyzovaných roztoků pryskyřic je velmi dobrá. Skladovací dobou se zde rozumí časový interval od nakatalyzování pryskyřice do rychlého vzrůstu viskozity laku.

Příklad 2

Reakcí pyrokatechinu, etyléndiaminu a tetraetoxysilanu byl připraven podle Brit. pat.1,077.925 komplex $(\text{H}_2\text{N CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3 \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3 (\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_{1/5}$.

Elementární analýza :

vypočteno	55,25 % C,	6,54 % H,	12,66 % N,	5,77 % Si ;
nalezeno	55,12 % C,	6,97 % H,	12,77 % N,	5,75 % Si.

Neutralizační ekvivalent : vypočteno 110
nalezeno 110

Teplota tání : 296 °C (s rozkladem)

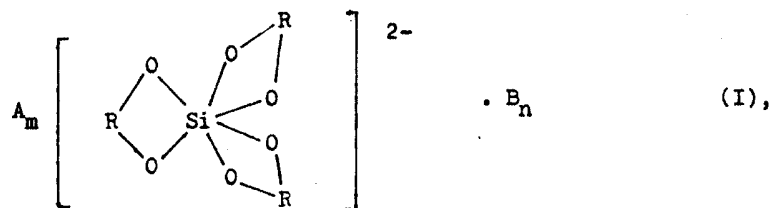
Vlastnosti systému organokřemičité pryskyřice + uvedený komplexní katalyzátor jsou při použití postupu jako v příkladu 1 analogické.

Příklad 3

320 g metylfenylsiloxanové pryskyřice, připravené podle čs.autorského osvědčení č.158093 o parametrech jako v příkladu 1 zbavené rozpouštědla oddestilováním za tlaku 2,6 kPa a teploty max. 383 K a rozdrcené na prášek, bylo smícháno se 770 g mletého taveného křemene o velikosti částic max.0,040 mm, a s 0,5 g inaktivních sazí. Směs byla zhomogenizována na plastifikačním zařízení s 6,8 g komplexu $(\text{H}_3\text{N CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3) [\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3] (\text{H}_2\text{N CH}_2\text{CH}_2)$ při teplotě 65 až 75 °C po dobu 5 minut. Po ochlazení byla hmota rozemleta a použita pro přípravu zkušebních tyčinek přetlačovací technikou. Lisování bylo provedeno za teploty 170 °C tlakem 6 MPa, doba lisování 6 minut. Tyčinky byly dotvrzeny 2 hodiny při 200 °C a jejich pevnost v ohybu byla 53 MPa .

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob vytvrzování organokřemičitých pryskyřic o parametrech $R/\text{Si} = 0,7$ až $1,8$, kde R je součet fenylových a metylových skupin vázaných na atomu křemíku, $\text{Ph}/\text{Me} = 0,4$ až $1,8$, kde Ph a Me jsou fenylové resp.metylové skupiny vázané na atomech křemíku, vyznačený tím, že se organokřemičitá pryskyřice smísí v množství 0,1 až 3 % hmot.na pryskyřici s katalyzátorem obecného vzorce



kde A je kation obecného vzorce



nebo



kde $r = 2$ až 6 , $m = 1$ nebo 2 , $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{O} \end{array}$ je zbytek 1,2-dihydroxybenzenu, B je neprotonizovaný amin obecného vzorce



kde $r = 2$ až 6 , $n = 0$ až 2 , a vytvrzení se provede po aplikaci při teplotě 120°C až 250°C .