

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 104

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

C 08 G 77/20

(21) PV 116-88.J

(22) Přihlášeno 05 01 88

(40) Zveřejněno 12 09 89

(45) Vydáno 31 08 90

(75)

Autor vynálezu

ČAPKA MARTIN ing. CSc.,

HEIDINGSFELDOVÁ MARTA ing. CSc., PRAHA

(54)

Kompozice hydrosilylačně vulkanizovatelného
silikonového kaučuku

(57) Kompozice hydrosilylačně vulkanizovatelného silikonového kaučuku obsahující telechelický polysiloxan o střední molekulové hmotnosti $5 \cdot 10^3$ až $4 \cdot 10^5$ termínovaný dimethylvinylsilox- nebo metylfenylvinylsiloxyskupinami, situující složku tvořenou metyl(hydrogen)dimethylsiloxanovým kopolymerem o střední molekulové hmotnosti $1 \cdot 10^3$ až $5 \cdot 10^4$, hydrosilylační katalyzátor na bázi rhodia nebo platiny, která obsahuje až 20 hmot. % modifikovaného rozvětveného polysiloxanu vzniklého bázecky nebo kyselé katalyzovanou reakcí tetrametyldivinyl-disiloxanu nebo difenyldimetyldivinyl-disiloxanu s rozvětvenými alkoxy-polysiloxany, které obsahují 13,5 až 22 % Si a jejichž alkoxy skupiny obsahují jeden až čtyři atomy uhlíku.

Vynález se týká kompozice hydrosilylačně vulkanizovatelného silikonového kaučuku.

V technické praxi, zejména ve zpracovatelském a elektrotechnickém průmyslu se rostoucí mírou uplatňují silikonové elastomery, které jsou síťovány hydrosilylační reakcí (např. Rubb. World 184,3 (1981)). Jejich přednosti jsou především snadná manipulace, vysoká čistota a nízké vulkanizační teploty. Vulkanizace není navíc doprovázena vznikem škodlivých zplodin. Pro tyto vlastnosti jsou hydrosilylačně vulkanizovatelné silikonové elastomery vhodnými materiály pro elektrotechniku.

Proto byla značná pozornost věnována řešení těchto kompozic jak z hlediska struktury polymerů, tak volby katalyzátorů (US patent č. 3 516 946, US patent č. 3 723 497, US patent č. 3 313 773, US patent č. 3 159 601, čs. autorské osvědčení č. 226 278 a 259 674). Dosavadní kompozice však nejsou bez nedostatků. Jedním z nich je skutečnost, že v důsledku používání převážně telechelických nenasyčených polysiloxanů je snížena pravděpodobnost tvorby prostorové polymerní sítě, a tím jsou zhoršeny mechanické vlastnosti. Tyto vlastnosti se obvykle zlepšují přidávkou aktivních plniv; takto upravené vulkanizáty jsou však neprůhledné a pokud jsou tyto kaučuky použity jako zalévací hmoty elektrotechnických a elektronických modulů, je tak ztížena možnost optické kontroly stavu zapouzdřených součástek. Tento nedostatek lze odstranit podle vynálezu, jehož podstatou je kompozice hydrosilylačně vulkanizovatelného silikonového kaučuku obsahující telechelický polysiloxan o střední molekulové hmotnosti 5.10^3 až 4.10^5 terminovaný dimethylvinylsiloxo- nebo metylfenylvinylsiloxyskupinami, síťující složku tvořenou metyl(hydrogen)dimethylsiloxanovým kopolymerem o střední molekulové hmotnosti 1.10^3 až 5.10^4 , hydrosilylační katalyzátor na bázi rhodia nebo platiny, která obsahuje až 20 % hmot. modifikovaného rozvětveného polysiloxanu vzniklého bázecky nebo kysele katalyzovanou reakcí tetrametyldivinyl. disiloxanu nebo difenyldimetyldivinyl. disiloxanu s rozvětvenými alkoxy. polysiloxany, které obsahují 13,5 až 22 % Si a jejichž alkoxy. skupiny obsahují jeden až čtyři atomy uhlíku.

V uvedené kompozici je vyšší pravděpodobnost vzniku prostorové polymerní sítě. Tak lze žádoucím způsobem ovlivňovat mechanické vlastnosti vulkanizátu. Výroba potřebného modifikovaného organoxy. polysiloxanu je poměrně jednoduchá a byla popsána v čs. autorském osvědčení č. 268 216. Výchozí surovinou pro jejich přípravu jsou rozvětvené alkoxy. polysiloxany (v technické praxi také nazývané alkylsilikáty), které se běžně dodávají jako hydrofobizační činidla nebo hydraulické kapaliny, jejich představiteli jsou především Etylsilikát 29 a Etylsilikát 40, jedná se o směs oligomerů kyseliny křemičité a jejich esterů (např. Etylsilikát 40 je směs rozvětvených oligomerů vzniklá částečnou hydrolýzou tetraetoxysilanu mající obsah SiO_2 přibližně 40 % s průměrným složením odpovídajícím přibližně pentameru tetraetoxysilanu. Telechelické nenasyčené polysiloxany a katalyzátory jsou např. popsány v čs. autorském osvědčení č. 259 674. Rovněž metyl(hydrogen)dimethylsiloxanové kopolymery jsou poměrně snadno dostupné.

Kompozice podle vynálezu poskytují po vulkanizaci čiré vulkanizáty s hladkým povrchem bez viditelných závad. Vulkanizáty jsou vhodné např. k zapouzdřování elektrických a elektrotechnických součástek.

Dále uvedené příklady vynález nevymezují. Ve všech příkladech byly získány vulkanizáty s obsahem solu nižším než 15 %.

Příklad 1

Kompozice hydrosilylačně vulkanizovatelného silikonového kaučuku obsahující 100 dílů lineárního poly(dimethylsiloxanu) terminovaného dimethylvinylsiloxyskupinami a majícího střední molekulovou hmotnost $2.3.10^4$, 13 dílů metyl(hydrogen)dimethylsiloxanového kopolymeru o obsahu vodíku ve formě Si-H vazeb, 0,2 % hmot. a střední molekulové hmotnosti 1.10^4 , 1.10^{-3} dílu bis(h^4 -cyklooktadien)-u, u' -dichlorodirhodného komplexu a 25 dílů modifikovaného rozvětveného polysiloxanu vzniklého kysele katalyzovanou reakcí rozvětveného etoxy. polysiloxanu (etylsilikátu 29), obsahujícího 13,5 % Si a tetrametyldivinyl. disiloxanu byla podrobena vulkanizaci při 150 °C po 2 h; byl získán průhledný vulkanizát

bez viditelných závad.

Příklad 2

Kompozice hydrosilylačně vulkanizovatelného silikonového kaučuku obsahující 50 dílů poly(dimetylsiloxanu) terminovaného metylfenylvinylsiloxyskupinami majícího střední molekulovou hmotnost $5 \cdot 10^3$, 10 dílů metyl(hydrogen)dimetylsiloxanového kopolymeru o střední molekulové hmotnosti $1 \cdot 10^3$ a obsahu vodíku ve formě Si-H vazeb 0,6 % hmot., $2 \cdot 10^{-3}$ dílu kyseliny chloroplatičité ve formě 0,1 M roztoku v 2-propanolu a 1 díl modifikovaného rozvětveného polysiloxanu vzniklého bázičky katalyzovanou reakcí rozvětveného metoxypolysiloxanu (metylsilikátu) obsahujícího 22% Si a dimetyldifenyldivinyldisiloxanu byla podrobena vulkanizaci při 100 °C po 4 h, po které byl získán průhledný pružný elastomer s hladkým povrchem bez viditelných závad.

Příklad 3

Kompozice hydrosilylačně vulkanizovatelného silikonového kaučuku obsahující 100 dílů poly(dimetylsiloxanu) terminovaného dimethylvinylsiloxanovými skupinami majícího střední molekulovou hmotnost $9 \cdot 10^5$, 5 dílů metyl(hydrogen)dimetylsiloxanového kopolymeru o střední molekulové hmotnosti $5 \cdot 10^4$ a obsahu vodíku ve formě Si-H vazeb 0,1 % hmot., $4 \cdot 10^{-3}$ dílu kyseliny chloroplatičité ve formě 0,1M roztoku v 2-propanolu a 1 díl modifikovaného rozvětveného polysiloxanu vzniklého bázičky katalyzovanou reakcí rozvětveného butoxypolysiloxanu (butylsilikátu) obsahujícího 19 % Si a tetrametyldivinyldisiloxanu byla podrobena vulkanizaci při 180 °C po 2 h, po které byl získán elastomer s hladkým povrchem bez viditelných závad.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Kompozice hydrosilylačně vulkanizovatelného silikonového kaučuku obsahující telechelický polysiloxan o střední molekulové hmotnosti $5 \cdot 10^3$ až $4 \cdot 10^5$ terminovaný dimethylvinylsiloxyskupinami nebo metylfenylvinylsiloxyskupinami, síťující složku tvořenou metyl(hydrogen)dimetylsiloxanovým kopolymerem o střední molekulové hmotnosti $1 \cdot 10^3$ až $5 \cdot 10^4$, hydrosilylační katalyzátor na bázi rhodia nebo platiny, vyznačující se tím, že obsahuje až 20 % hmot. modifikovaného rozvětveného polysiloxanu vzniklého bázičky nebo kyselí katalyzovanou reakcí tetrametyldivinyldisiloxanu nebo difenyldimetyldivinyldisiloxanu s rozvětvenými alkoxy-polysiloxany, které obsahují 13,5 až 22 % Si a jejichž alkoxy skupiny obsahují jeden až čtyři atomy uhlíku.