



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206562

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 77/00

/22/ Přihlášeno 07 05 74
/21/ /PV 3288-74/
/32//31//33/ Právo přednosti
od 09 05 73 /WP C 08 g/170 715/
Německá demokratická republika

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 15 12 82

(75)

Autor vynálezu

ECKHARDT IMMO dipl. chem., DRÁŽDANY /NDR/

(54) Způsob výroby lisovacích hmot

1

Vynález se týká způsobu výroby lisovacích hmot na bázi zesíťných, tvrditelných organopolysiloxanů. Tyto lisovací hmoty měknou za zvýšené teploty a vytvrzují se za současného použití tlaku lisováním, lisováním vstříkem, vstříkáváním nebo vytlačováním nevratně na pevné, netavitelné, v organických rozpouštědlech nerozpustné produkty. Používají se jako izolační materiál pro tepelné a mechanicky velmi intenzivně namáhané elektrické a elektronické konstrukce. Způsob jejich výroby se zejména uplatňuje pro zlepšení tepelných, mechanických a elektrických vlastností.

Až dosud známé silikonové lisovací hmoty se vyrábí smíšením určitých termoplastických, zesíťných, tvrditelných organopolysiloxanů, takzvaných silikonových pryskyřic, nejčastěji metylfenylpolysiloxanů, které pro rychlé vytvrzování obsahují určitý počet volných SiOH-skupin, s často relativně velkým počtem přídavných látek. Například se vmíchávají ztužující anisotropní materiály jako krátká skleněná vlákna a azbestová vlákna, jakož i dlouhící isotropní plniva, jako skleněný prášek, křída, kaolin, aerosil atd. Pro dobré vyjímání výlisků z lisovacího nástroje se musí přidávat prostředky pro vyjímání z formy nebo kluzné prostředky jako stearan vápenatý, stearan amonný nebo stearan hořečnatý. Rychlé vytvrzování v tvářecí formě, které je nutné pro hospodárné lisovací doby, způsobují přísady katalyzátorů, které urychlují želatinaci organopolysiloxanové pryskyřice.

Takovými jsou například stearan olovnatý, oktoan olovnatý, organoclovnaté sloučeniny nebo směsi sestávající z jen málo urychlujících sloučenin $PbCO_3$ a PbO s kyselinou stearovou, stearanem amonným, stearylalkoholem nebo jinými alkoholy, které při pochodu zpracování tvoří stearan olovnatý in situ nebo jiné reaktivní sloučeniny. Volitelně se přidávají ještě také pigmenty jako saze, kysličník kobaltu nebo jiné zbarvující kovové kysličníky. Pro výrobu tvrditelných lisovacích hmot, které vyhovují při vyšších teplotách asi 100 až 350 °C,

ještě vyšším nárokům s ohledem na mechanickou pevnost a elektrickou izolační schopnost, nejsou až dosud známé způsoby ale vhodné.

Tak se mechanické pevnosti v tomto teplotním rozmezí snižují jednoduše tím, že řada až dosud používaných přídavných látek, a to i v nízkých koncentracích, působí jako změkčovaadlo. Například kyselina stearová, stearany, stearylalkohol a ketony taví, ba dokonce i snad in situ vytvořený stearan olovnatý při teplotách až 250 °C nebo vytváří tající rozkladné produkty jako stearon, nebo jsou dokonce již předem tekuté, jako mnohé až dosud pro tento účel doporučené alkoholy, ketony nebo kovové enoláty. Tyto sice zčásti ovlivňují příznivé tokové vlastnosti lisovacích hmot, při pochodu vytvrzování však nesíťují se silikonovou pryskyřicí, ale uvolňují víceméně strukturu na způsob změkčovaadla.

Až dosud používané typově cizí látky působí i proti dobré homogenitě, jakož i proti optimálnímu smáčení plniv organopolysiloxanovou pryskyřicí, čímž se zhoršují při velkých teplotních zatíženích zejména mechanické pevnosti. Další rozhodující nedostatek, zejména při použití lisovacích hmot jako obalového materiálu v elektronice, tkví do té míry v mnohých až dosud používaných přídavných látkách, zejména kyselých sloučeninách a solích, pokud tyto ve vodě více nebo méně disociují a s tímto spojenou elektrickou vodivostí snižují kvalitu izolací. U elektronických polovodičových konstrukčních prvků může potom vzniknout nekontrolovatelný průtok proudu v závěrném směru, což znamená totální výpadek toho kterého stavebního prvku a může mít za následek selhání celého spínacího zařízení.

Při jednoduchém vynechání těchto až dosud obvyklých přísad se tokové vlastnosti lisovacích hmot značně zhorší, tvářecí vytvrzování výlisků je v důsledku nepřítomnosti reaktivních katalyzátorových systémů při krátkých lisovacích dobách příliš malé a není zaručena vlastní vyjímateľnost výlisků z forem.

Účelem vynálezu je výroba teplem tvrditelných lisovacích hmot na bázi pryskyřičných organopolysiloxanů, které mají při teplotách 100 až 350 °C ještě velkou mechanickou pevnost a spolehlivou elektrickou izolační pevnost. Při tom mají tyto vykazovat stejně dobré vlastnosti pro vyjímání z forem jako lisovací hmoty, vyrobené podle známých způsobů pro použití při malých teplotních zatíženích. Má se dosáhnout zlepšení vlastností, aniž by se zhoršila technologie výroby a zpracování výlisků.

Vynález si klade za základní úlohu zesíťovat pryskyřičné organosiloxany tím způsobem, že je možné upustit od přísad, působících nepříznivě na zvýšené teploty, aniž by se nějakým způsobem ovlivnily tokové vlastnosti netvrzených lisovacích hmot, jakož i tvrdosti při vyjímání z forem a vlastní vyjímateľnost z forem.

Podle vynálezu je úloha vyřešena způsobem výroby lisovacích hmot na bázi zesíťovaných, tvrditelných organopolysiloxanů, při kterém lisovací hmoty za zvýšených teplot měknou a za současného použití tlaku se ireversibilně vytvrzují lisováním, lisováním vstříkem, vstříkáním nebo vytlačováním, pro použití jako izolační materiál nebo jako obrobky libovolného tvarování, s výhodou pro tepelné a mechanicky velmi intenzivně namáhané elektrické nebo elektronické konstrukce, ze směsi zesíťového, rozpouštědel prostého, tavitelného tvrditelného organopolysiloxanu, urychlovačů vytvrzování, jakož i volitelného použití plniv a pigmentů, jehož podstata podle vynálezu spočívá v tom, že se do lisovacích hmot vpracuje 11 až 90 % hmotnostních, s výhodou 11 až 40 % hmotnostních, vztaženo na celkové množství organopolysiloxanu, reaktivního diorganopolysiloxanu, vytvářejícího řetězce, obecných vzorců I, II a III



kde X a Y jsou při podmínkách vytvrzování lisovacích hmot za zesíťování reagující zbytky jako -OH, -OCOR, -OR, -halogen, -CH=CH₂, -NHR, -NR₂, -OK, -SH, -SR, -H, -OSi(OH)₃, -OSi(OH)₂R

nebo $-\text{OSi}(\text{OH})\text{R}_2$, Z je siloxanový zbytek obecného vzorce IV



kde R, R', R'' jsou alkylové, alkenylové, arylové, aralkylové zbytky nebo takovéto substituované zbytky jako halogenalkylové zbytky, halogenarylové zbytky, hydroxyarylové nebo kyanalkylové zbytky, s výhodou metylové, trifluorpropylové nebo fenylové zbytky a n je celé číslo od 2 až do 1 000, k, l a m znamenají popřípadě 0 nebo celé číslo z intervalu 1 až 500. Součet K, l a m je vždy menší než n a rozdělení členů $(\text{OSiRX})_k$, $(-\text{OSiX}_2)_l$, $(\text{OSiXY})_m$ uvnitř řetězce je libovolné.

Lisovací hmoty, které obsahují místo obvyklých změkčujících přísad, jako stearanu nebo kyseliny stearové atd., podle vynálezu reaktivní diorganopolysiloxany, vytvářející řetězce, se dají výborně zpracovávat lisováním vstřikem nebo jinými tvářecími technikami. Vytvrzují se po velmi dobrém tečení po době prostoje rychle a úplně.

Reaktivní diorganopolysiloxan, vytvářející řetězce, který se má podle vynálezu vmíchat, způsobuje ve směsi tak rychlé zesítnění, že se vystačí s lacinějšími katalyzátory, působícími podle dosud známých způsobů příliš slabě, jako kysličníkem olovnatým PbO , uhlíčitánem olovnatým PbCO_3 atd. Kromě toho se může koncentrace katalyzátoru, vztaženo na celkové množství organopolysiloxanů značně redukovat. To se projevuje příznivě na podmínkách skladování netvrzených lisovacích hmot, tj. netvrzené hmoty jsou déle a s nižším nákladem skladovatelné. Vysoká pevnost, dosažená již při lisování, se při teplotních zatíženích cizích těles ještě dále zlepšuje, protože v protikladu k až dosud známým lisovacím hmotám nejsou přítomny tající a strukturu změkčující látky.

Další podstatná výhoda spočívá v tom, že při přidávku reaktivních diorganopolysiloxanů, vytvářejících řetězce, podle vynálezu, není již obsah SiOH ve složce organopolysiloxanové pryskyřice kritický. Jediným předpokladem pro úspěšnou použitelnost způsobu podle vynálezu je pouze to, že silikonová pryskyřice je tavitelná a tvrditelná jakož i že je dalekosáhle prostá rozpouštědel.

Řetězová struktura shora uvedených, podle vynálezu používaných, reaktivních diorganopolysiloxanů zabezpečuje dobré tokové vlastnosti pro vstřikem lisované hmoty, vyráběné podle tohoto způsobu. Toto lze snadno dokázat pomocí spirálového tokového testu podle amerického předpisu zkoušení EMMI 1-66 nebo jinými testovacími metodami. Tyto dobré tokové vlastnosti zabezpečují dále dobrou smíchatelnost jednotlivých složek v míchacím zařízení, například na vytápěné dvouválcové stolici, v hnětači nebo extruderu, čímž se ve srovnání s hmotami vyrobenými podle známých způsobů zlepšuje homogenita hmot.

Vzhledem k tomu, že reaktivní diorganopolysiloxany, vytvářející řetězce, které se mají vmíchat do lisovacích hmot, působí již povrchově aktivně, dají se lisovací hmoty samy vyjmout z formy bez dodatečných dělicích prostředků.

Další podstatnou výhodou způsobu podle vynálezu je to, že je možné vnášet reaktivní diorganopolysiloxany, vytvářející řetězce, do lisovací hmoty v libovolné době procesu výroby. Tak se mohou například zaválcovat do předsměsi sestávající ze silikonové pryskyřice, plniv, pigmentu a katalyzátoru nebo se ale také mohou přidat jako první složka do míchacího zařízení. S výhodou se ale reaktivní diorganopolysiloxan vytvářející řetězce homogenizuje již před přidáním přísad do silikonové pryskyřice. Mechanické pevnosti lisovacích hmot se mohou ještě dále zvýšit, jestliže se přísada podle vynálezu přidá k pryskyřici již při procesu její výroby.

Přitom se může reaktivní organopolysiloxanová složka, vytvářející řetězce, přimíchat k organochlorsilanům, tedy technicky obvyklým surovinám výroby silikonové pryskyřice, již před hydrolýzou. Jestliže se mají pro pryskyřici použít jiné výchozí produkty, například

organooxysilany, acetoxysilany atd. a/nebo jestliže se mají zavést jiné reakční kroky, jako například zesterifikování, adice nebo ekvilibrace, tepelná nebo katalytická kondenzace, tak se může postupovat odpovídajícím způsobem. Samozřejmě je také možné nechat zreagovat směs chlorsilanů společně s reaktivním diorganopolysiloxanem, vytvářejícím řetězce, pouze zčásti a potom přidat ostatní součásti nezbytné pro výrobu pryskyřice.

Částečnou vestavbou reaktivního diorganopolysiloxanu, vytvářejícího řetězce, do struktury pryskyřice, srovnatelně s přichycením konců řetězců na pryskyřičnou matici, již před vlastním vytvrzovacím procesem, bylo možno snížit doby cyklů lisovací hmoty, což má rozhodující význam pro hospodárnost lisování vstřikem.

Konečně rozhodující předností způsobu má jeho širší použití: Vždy podle volby a množství reaktivního diorganopolysiloxanu, vytvářejícího řetězce, dají se stanovit požadované vlastnosti výlisků v souladu s účelem použití a s požadovanými podmínkami zpracování. Tak se může cíleně nastavit celá oblast mezi lisovacími hmotami, poskytujícími měkké, elastické a tvrdé, houževnaté výlisky. Všeobecně přináší zvýšení podílu reaktivního diorganopolysiloxanu, vytvářejícího řetězce, v lisovací hmotě sebou vyšší elasticitu a vrubovou houževnatost, zatímco snížení podílu způsobuje zvýšení modulu E a vyšší křehkost.

Výběr reaktivních atomů nebo skupin atomů X, Y a Z se řídí jak podle použitého katalyzátoru, tak také podle složení organopolysiloxanové pryskyřice, výhodné jsou urychlovače vytvrzování na bázi dvojmocné sloučeniny olova, například PbO a reaktivní atomy nebo skupiny atomů zesíťovaného, tvrditelného organopolysiloxanu silanolové skupiny. V tomto případě jsou X a Y rovněž s výhodou hydroxylové skupiny vázající křemík. Jestliže jsou v přísadě podle vynálezu obsaženy vinylové skupiny, pak je jak známo výhodný přídavek peroxidový urychlovač, který se při teplotě zpracování rozpadne a jako donor radikálů uvádí do chodu zesíťování ve smyslu vulkanizace.

Jestliže jsou v zesíťovaném, tvrditelném organopolysiloxanu obsaženy SiH-skupiny, tak se tyto mohou zesíťovat adicí s alkenylovými skupinami, přítomnými v přísadě podle vynálezu, přičemž tato reakce se může urychlit známým způsobem, například hydrosilylačními katalyzátory, jako například H_2PtCl_6 . Nejčastěji ale stojí v popředí jako rychlá vytvrzovací reakce kondenzace silanolových skupin, zatímco adiční a vulkanizační reakce se používají dodatečně, jestliže se má dosáhnout vysoký stupeň zesíťení.

Jestliže jsou ale na lisovací hmoty kladeny obzvláštní požadavky, jako například extrémně malé smršťování při lisování, pak kondenzace ustupuje ve prospěch reakcí, při kterých se neodštěpují žádné produkty, jako například adicí při odpovídajícím výběru reaktivních skupin. V tomto případě by potom měl zesíťovaný, tvrditelný organopolysiloxan obsahovat rovněž pokud možno málo OH skupin, vázaných přes Si, nebo by neměl obsahovat vůbec žádné tyto skupiny.

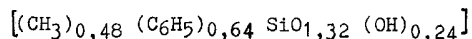
Organické zbytky R, R' a R'', jakož i parametry n, k, l a m určující výstavbu reaktivního diorganopolysiloxanu, vytvářejícího řetězce, jsou rovněž sladěny se složením organopolysiloxanové pryskyřice.

Při tomto způsobu pečlivě provedeného přizpůsobení reaktivních skupin, urychlovačů vytvrzování a jiných organických zbytků je možné bez újmy na mechanické pevnosti tvarových tělísek upustit od přídavku anisotropních plniv, například skleněných vláken.

Pomocí dále uvedených příkladů má být způsob podle vynálezu blíže vysvětlen, ale nemá jimi být omezen.

Příklad 1

200 g silikonové pryskyřice složení



která byla získána kohydrolýzou 2,4 kg CH_3SiCl_3 , 2,82 kg $C_6H_5SiCl_3$ a 1,02 kg $(C_6H_5)_2SiCl_2$ v emulzi vody, toluenu a acetonu a následujícím odehnáním všech až do 130 °C těkavých složek, a vykazovala molekulovou váhu 2 200 g/mol, jakož i bod tání asi 67 °C, bylo roztaveno na dvouválcové stolici zahřáté na 80 °C. Při přidavku 200 g mletých skleněných vláken E střední délky 0,1 mm a průměru 0,01 mm, jakož i 250 g křemenného prášku o jemnosti zrna 0,02 mm se vytvořila na válci vrstva, která během přidávání plniva se stávala stále houževnatější, až se dala pouze s námahou zpracovávat. Po přidavku 20 g reaktivního dimethylpolysiloxanu vzorce



vytvářejícího řetězce, který měl při 25 °C viskozitu 650 $m^2 \cdot s^{-1}$, při 200 °C obsahoval méně než 0,1 % těkavých podílů, se vrstva stala opět plastickou a plně homogenní; takže bylo možné bez obtíží přimíchat dalších 110 g křemenné moučky, jakož i 5,5 g prášku uhličitanu olovnatého a 0,5 g acetylenových sazí. Po celých 15 minut míchací doby byla tato vrstva jednotně černošedá a tím znamenitě homogenní, takže mohla být sejmuta z válce a po ochlazení granulována.

Při spirálovém tokovém testu podle předpisu EMMI 1-66 při 175 °C a 6 MPa na Hullově spirálovém lisu byla naměřena délka toku $6,35 \cdot 10^{-1}$ m. Ihned po otevření zařízení byla zjišťována Shorova tvrdost D(Sh-D) pomocí ručního dotykového přístroje a byla naměřena hodnota 60° Sh-D. Vzorek byl bez bublin, byl vyjímatelý z formy snadno bez jakékoliv deformace a zevně byl hladký a čistý, což dokazovalo úplné vytvrzení.

U srovnávacího vzorku, u něhož bylo místo reaktivního dimethylpolysiloxanu, vytvářejícího řetězce, zaválcováno stejné množství stearanu vápenatého, zůstala hmota na válci velmi houževnatá a katalyzátor a pigment se daly jen s největšími obtížemi vpracovat, ačkoliv bylo vcelku obsaženo jen 330 g křemenné moučky. Spirála o délce $4,06 \cdot 10^{-1}$ m, získaná při tokovém testu, měla tvrdost 40° Sh-D, byla ještě relativně měkká a dala se jen velmi obtížně bez deformace vyjmout z lisovací formy.

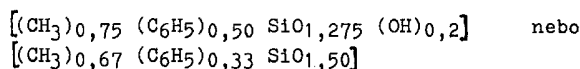
Z obou lisovacích hmot byla vyrobena tvarová tělíska o rozměrech 50 x 6 x 4 mm a tvarová stálost byla určována za tepla podle Martense. Pro lisovací hmotu, vyrobenou způsobem podle vynálezu, byla naměřena hodnota 270 °C, zatímco druhá dosáhla pouze 195 °C. Podobné výsledky byly dosaženy, jestliže použité reaktivní diorganopolysiloxany, vytvářející řetězce, při stejné hodnotě n a stejném množství obsahovaly místo OH-skupin koncové skupiny Cl-, CH_3O -, KO - nebo CH_3COO -. Výsledky jsou dále seřazeny do tabulky.

přísada	délka toku palce	tvrdost °Sh-D	Martensova teplota °C	konzistence vrstvy
stearan vápenatý	16	40	195	velmi
$X[Si(CH_3)_2O]_n-OSi(CH_3)_2Y$				houžev-
$n = \text{asi } 60$				natá ⁺ /
$X, Y = -OH$	25	60	270	měkká ⁺⁺ /
$X, Y = -OCH_3$	28	55	260	měkká ⁺⁺ /
$X, Y = -OK$	24	58	270	měkká ⁺⁺ /
$X, Y = -OCOCH_3$	24	65	290	měkká ⁺⁺ /
$X, Y = -Cl$	27	62	270	měkká ⁺⁺ /

⁺/ tím špatné smáčení plniv a nedostatečná homogenita lisovací hmoty

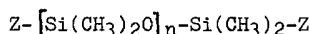
⁺⁺/ tím dobré smáčení plniv a vynikající homogenita lisovací hmoty

Analogické výsledky byly nalezeny i potom, jestliže byly použity místo shora popsané silikonové pryskyřice zesíťené, tvrditelné a tavitelné organopolysiloxany složení



P ř í k l a d 2

200 g silikonové pryskyřice podle příkladu 1 bylo smícháno na dvouválcové stolici při 98 °C po sobě s 200 g rozemletého skleněného prášku H, 330 g křemenné moučky jemnosti zrna pod 0,02 mm, 5,5 g uhlíčitánu olovnatého, 0,5 g acetylenových sazí a 20 g reaktivního diorganopolysiloxanu vzorce



vytvářejícího řetězce a potom se zpracuje na granulát. Ve vzorci znamená:

$Z [-OSi(OH)_2]_1 [-OSi(OH)C_6H_5]_k-OH$, n je rovno asi 200, 1 a k je rovno asi 1.

Diorganopolysiloxan byl získán přidávkou 24 g pyridinu a 7 g $SiCl_4$ k toluenovému roztoku 100 g dimethylpolysiloxanu, obsahujícího koncové skupiny $OH-$, viskozity $300 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ po 1 hodinovém míchání a velmi pomalém síťování směsí 57 g $C_6H_5SiCl_3$ v 1 000 g toluenu. Reakční směs byla zmýdelněna v emulzi 0,2 l vody, 0,1 l acetonu a 0,1 l toluenu, zneutralizována a rozpouštědlo bylo odpařeno ve vakuu. Produkt byl vyčištěn trojnásobným vysrážením v tetrachloruhlovodíku a metanolu a konečně byl při teplotě místnosti gumovitý, mírně bělavě zakalený, měl rozmezí bodu tání 82 až 85 °C a index lomu 1,4621 při 25 °C.

Takto získaný granulát lisovací hmoty vykazoval při spirálovém tokovém testu délku toku $8,12 \cdot 10^{-1} \text{ m}$ a spirálová tableta vykazovala tvrdost 62 °Sh-D. Z této lisovací hmoty byly vyrobeny zkušební tyče lisováním a na těchto byla naměřena Martensova teplota 272 °C a rázová houževnatost $31,38 \cdot 10^{-2} \text{ J}$.

Srovnávací hmoty, které obsahovaly místo přísady podle vynálezu oktaedecylalkohol, glycerin, mannit, kyselinu stearovou nebo Al-acetonylacetonát ve stejném množství, poskytovaly za stejných podmínek tokovou délku $11 \cdot 10^{-1} \text{ m}$, při stále jen nízkých tvrdostech pod 40° Sh-D, Martensových teplotách pod 230 °C a rázových houževnatostech nižších než $21,57 \cdot 10^{-2} \text{ J}$.

P ř í k l a d 3

Pro výrobu lisovací hmoty byly smíšeny výchozí látky silikonové pryskyřice, 288 g CH_3SiCl_3 , 338 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$, 121 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ s 90,8 g reaktivního diorganopolysiloxanu, vytvářejícího řetězce, popsaného v příkladě 2, a 840 ml toluenu a získaný roztok byl hydrolyzován v emulzi 420 ml toluenu a 1 850 ml vody. Po oddělení organické fáze, neutralizaci a oddestilování rozpouštědla byla předložena organopolysiloxanová směs, tavitelná při 57 °C, která obsahovala jak silikonovou pryskyřici, tak také přísadu podle vynálezu. Z této směsi bylo smíšeno 220 g na válci se stejnými přísadami křemenné moučky, uhlíčitanu olovnatého a acetylenových sazí, jak bylo popsáno v příkladě 2, vrstva na válci byla po dosažení úplné homogenity stažena, ochlazená a granulována.

Z tohoto granulátu byla při spirálovém testu naměřena délka spirály $8,14 \cdot 10^{-1}$ m a tvrdost spirálové tablety 62 °Sh-D. Zkušební tyče vykazovaly Martensovu teplotu 285 °C, pevnost v ohybu 90,22 MPa, rázovou houževnatost $30,4 \cdot 10^{-2}$ J, modul pružnosti v ohybu $82,38 \cdot 10^2$ MPa a lineární koeficienty tepelné roztažnosti pod $295 \cdot 10^{-7}$ v oblasti mezi 20 až 200 °C. Tyto lisovací hmoty se hodily vynikajícím způsobem pro výrobu elektronických polovodičových stavebních prvků, odolných vůči extrémním teplotným šokům.

P ř í k l a d 4

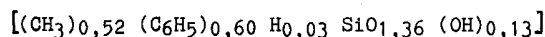
167 g zesíťného tvrditelného organopolysiloxanu složení $[(\text{CH}_3)_{0,67}(\text{C}_6\text{H}_5)_{0,33}\text{SiO}_{1,5}]$ bylo smíšeno na dvouválcové stolici při 95 °C s 228 g krátkých skleněných vláken, 327 g křemenné moučky, 2,3 g uhlíčitanu olovnatého, 1,5 g kobaltové černi a 34,2 g reaktivního diorganopolysiloxanu, vytvářejícího řetězce, a potom bylo zpracováno na granulát lisovací hmoty.

Reaktivní diorganopolysiloxan, vytvářející řetězce, byl vyroben následovně: 1 776 g 19% jasného roztoku meziproductu možného složení $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}$, získaného hydrolyzou $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ v emulzi toluenu, vody a acetonu bylo vařeno s 228 g dimethylpolysiloxanu, obsahujícího OH-koncové skupiny o viskozitě $108 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při 25 °C ($n = \text{asi } 50$), 944 g toluenu a 0,4 g tetramethylguanidinoktoátu několik hodin pod zpětným tokem. Z jasného reakčního roztoku byl vysrážen reaktivní diorganopolysiloxan, vytvářející řetězce, nalitím do metanolu, pak byl usušen a opakovaným srážením dále čistěn. Vyzkoušel teplotu tání 87 °C a molekulovou hmotnost 11 300 g/mol.

Produkt odpovídal tedy struktuře podle vzorce (3), přičemž Z je rovno $-(\text{OSi}-\text{OH}) \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_k-\text{Y}$, Y se rovná $-\text{OSi}(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_5$ a n je rovno asi 50 a k je rovno asi 25. Lisovací hmota, vyrobená tímto způsobem, vykazovala při spirálovém testu délku toku $10,16 \cdot 10^{-1}$ m s tvrdostí 62 °Sh-D, která je zejména vysoko ceněna s ohledem na obzvláště nízký obsah olovnatého katalyzátoru, vztaženo na organopolysiloxan. U zkušebních tyčí byla zjištěna tvarová stálost podle Martense nad 310 °C, což je důkazem extrémně velkého stupně zesíťnění a vynikající mechanické pevnosti i při vysokých teplotách.

Stejně výsledky byly získány, jestliže nebyly při výrobě reaktivního organopolysiloxanu, vytvářejícího řetězce použity dimethylsiloxany obsahující koncové OH-skupiny, nýbrž volitelně $\text{CH}_3\text{NH}-$ nebo $\text{CH}_3\text{S}-$ koncové skupiny. Při tom se v prvním případě mohlo upustit od používání aminových katalyzátorů při výrobě reaktivního diorganopolysiloxanu, vytvářejícího řetězce.

Zesítený, tvrditelný tavitelný organopolysiloxan složení



byl vyroben tím, že se směs 3,87 kg CH_3SiCl_3 , 4,24 kg $C_6H_5SiCl_3$, 0,13 kg $(CH_3)_2SiCl_2$, 0,23 kg CH_3HSiCl_2 a 1,26 kg $(C_6H_5)_2SiCl_2$ hydrolyzovala způsobem vyličeným v příkladě 1 a hydrolyzační produkt po neutralizaci byl destilací ve vakuu při 80 °C zbaven rozpouštědel. Produkt měl střední molekulovou hmotnost 1 090 g/mol a byl při teplotě místnosti viskózní.

Reaktivní diorganopolysiloxan, vytvářející řetězce byl vyroben způsobem popsaným v příkladě 4, s tou obměnou, že byl použit dimetylpolysiloxan, obsahující OH- koncové skupiny, který kromě $(CH_3)_2SiO-$ jednotek obsahoval 5 % molárních $CH_3 \cdot CH_2 = CH \cdot SiO-$ jednotek a 0,024 % H_2PtCl_6 ve formě roztoku v isopropanolu.

V kontinuálním mísicím výtlačném lisu byla potom vyrobena směs 20 % zesíteného tvrditelného organopolysiloxanu, 4,8 % reaktivního diorganopolysiloxanu, vytvářejícího řetězce, 5 % v obchodě obvyklé hydrofóbní vysoce disperzní kyseliny křemičité, 70 % kysličníku hlinitého s jemností pod 0,02 mm, 0,12 % $PbCO_3$ a 0,08 % nejjemnějšího siliciumkarbidu. Směs, opouštějící mísicí výtlačný lis byla zkoušena jako lisovací hmota.

Při spirálovém tokovém testu byla zjištěna délka toku $10,70 \cdot 10^{-1}$ m při tvrditelnosti horké spirálové tablety 58 °Sh-D. U zkušebních tyčí z ní vyrobených byla naměřena Martensova teplota 290 °C a pevnost v ohybu 55,91 MPa, což je nutné vysoko hodnotit jako pozoruhodné s ohledem na nepřítomnost zesilujících skleněných vláken. Lisovací hmota se hodila zejména pro výrobu elektronických stavebních jednotek pro vysoké výkony a s komplikovanou konstrukcí.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby lisovacích hmot na bázi zesítených, tvrditelných organopolysiloxanů, při kterém lisovací hmoty za zvýšených teplot měknou a za současného použití tlaku se ireversibilně vytvrzují lisováním, lisováním vstřikem, vstřikováním nebo vytlačováním, pro použití jako izolační materiál nebo jako obrobky libovolného tvarování, s výhodou pro tepelné a mechanicky velmi intenzívně namáhané elektrické nebo elektronické konstrukce, ze směsi zesíteného, rozpouštědel prostého, tavitelného tvrditelného organopolysiloxanu, urychlovačů vytvrzování, jakož i volitelného použití plniv a pigmentů, vyznačující se tím, že se do lisovacích hmot vpracuje 11 až 90 % hmotnostních s výhodou 11 až 40 % hmotnostních, vztaženo na celkové množství organopolysiloxanu, reaktivního diorganopolysiloxanu, vytvářejícího řetězce, obecných vzorců I, II a III



kde X a Y jsou při podmínkách vytvrzování lisovacích hmot za zesítení reagující zbytky jako -OH, -OCOR, -OR, -halogen, -CH=CH₂, -NHR, -NR₂, -OK, -SH, -SR, -H, -OSi(OH)₃, -OSi(OH)₂R nebo -OSi(OH)₂R₂, Z je siloxanový zbytek obecného vzorce IV



kde R, R', R'' jsou alkylové, alkenylové, arylové, aralkylové zbytky nebo takovéto substituované zbytky jako halogenalkylové, halogenarylové, hydroxyarylové nebo kyanalkylové zbytky, s výhodou metylové, trifluorpropylové nebo fenylové zbytky a n je celé číslo od 2 až

do 1 000, k , l a m znamenají popřípadě 0 nebo celé číslo z intervalu 1 až 500, součet k , l a m je vždy menší než n a rozdělení členů $(\text{OSiRX})_k$, $(-\text{OSiX}_2)_l$, $(\text{OSiXY})_m$ uvnitř řetězce je libovolné.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reaktivní diorganopolysiloxan, vytvářející řetězce, přimíchává k zesíťnému tvrditelnému organopolysiloxanu.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se reaktivní diorganopolysiloxan, vytvářející řetězce, kondenzuje, adduje, vulkanizuje nebo ekvilibruje se zesíťným, tvrditelným organopolysiloxanem.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se reaktivní diorganopolysiloxan, vytvářející řetězce předem smíchá a popřípadě kondenzuje, adduje, vulkanizuje nebo ekvilibruje s výchozími produkty zesíťného tvrditelného organopolysiloxanu, s výhodou s trifunkčními nebo tetrafunkčními sloučeninami.