



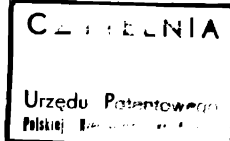
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 79-12-13 (P. 220381)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81-06-19

Opis patentowy opublikowano: 1985 12 31



Int. Cl.⁸ C08L 83/06

Twórcy wynalazku: Jeremi Maciejewski, Mieczysław Michalski,
Zygmunt Słówko

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Kompozycja borosiloksanowa

1

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja borosiloksanowa stosowana jako lepko-sprężyste medium hydrauliczne w urządzeniach samopoziomujących, zaciskach hydraulicznych uchwytów w obrabiarkach, tłumikach drgań, głowicach statywów fotograficznych, filmowych i dla kamer telewizyjnych w szczególności dla opisanych urządzeń pracujących w szerokim zakresie temperatur i w zmiennych warunkach klimatycznych.

Znane są kompozycje polisiloksanowe zawierające atomy boru w cząsteczce polimeru, przeznaczone do absorpcji energii mechanicznej. I tak kompozycja polisiloksanowa według opisu patentowego nr 108 635 sporządzona jest na bazie polimeru alkilo-arylo-alkenyl-borosiloksanowego o lepkości od 5000 mPa·s do 20×10^6 mPa·s zawierającego w łańcuchach siloksanowych, połączonych z jednym lub wieloma atomami boru, segmenty dwualkilosiloksanowe $[(R)_2SiO]_N$, alkilo-arylo-siloksanowe $[(RR_1)SiO]_L$, alkilo-alkenyl-siloksanowe $[(RR_2)SiO]_K$. Struktura takiego polimeru uniemożliwia zwiększenie ilości atomów boru pomiędzy łańcuchami siloksanowymi i zachowanie przy tych atomach grup OH, tworzących z łańcuchem siloksanowym wiązanie wodorowe, od którego zależy moduł sprężystości polimeru. Ponadto struktura takiego polimeru otrzymanego z bloków N, L i K jest trudna do modyfikacji dla dostosowania do warunków użytkowania w urządzeniach samopoziomujących.

Struktura polimeru według opisu patentowego nr 108 635, zastosowanego do sporządzania kompozycji niekorzystnie wpływa na jej własności w niskich tem-

2

peraturach. Kompozycja sprężona do wysokich ciśnień przechodzi w niepożądany stan szklisty już w temperaturze od $-30^\circ C$ do $-40^\circ C$ zależnie od wielkości przyłożonego ciśnienia. Niedogodność ta wynika z tego, że w stosowanym polimerze bazowym segmenty z grupami alkilowymi, aryłowymi i alkenylowymi rozmieszczone są na ogół blokowo, przy czym segmenty alkilo-arylo-siloksanowe $[(RR_1)SiO]_L$ ułożone blokowo zamiast obniżać, podwyższają temperaturę zeszklenia polimeru. W efekcie przy zmianie temperatury otoczenia poniżej $-30^\circ C$ niekorzystnie wzrasta moduł sprężystości polimeru, który przechodzi w stan kauczukowaty. Takie zmiany własności kompozycji ograniczają zakres jej zastosowań, szczególnie w absorberach energii pracujących w zmiennych warunkach klimatycznych.

Znana jest też kompozycja polisiloksanowa opisana w zgłoszeniu patentowym nr P-219 195, zawierająca w swoim składzie obok innych polisiloksanów metylo-boro-siloksanowy i będąca w odróżnieniu od wynalazku według opisu patentowego nr 108 635 mieszaniną polimerów wysokocząsteczkowych typu dwumetylo-polisiloksanów, metylofenylosiloksanów i metyloborosiloksanów. Mieszanina ta zastępuje polimer bazowy dla kompozycji według opisu nr 108 635. Zastosowanie mieszaniny polimerów eliminowało niedogodności wynikające z małej podatności struktury polimeru według opisu nr 108 635 na modyfikacje wynikające z zastosowań do absorpcji energii mechanicznej o dużych energiach.

Kompozycje według opisu patentowego nr 108 635 jak i zgłoszenia nr P-219 195, jak wykazała praktyka, są

nieprzydatne jako lepko-sprężyste media hydrauliczne posiadające znaczny moduł sprężystości. Konstrukcja urządzeń samopoziomujących dla elementów o wielkiej masie czy też uchwytów hydraulicznych dla obrabiarek stwarza specyficzne wymagania dla stosowanych mediów. Media te winny sprężyste przyjmować działające siły w momencie ich przykładania i płynąć jak zwykle ciecze pod wpływem tych sił.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że kompozycja według wynalazku oparta na statycznym polimerze alkilo-arylo-alkenylo-borosiloksanowym określonym wzorem podanym na rysunku, dzięki statycznie rozłożonym segmentom dwuarylowym (R_1R_2SiO) charakteryzuje się znacznie niższymi temperaturami zeszklenia pod bardzo wysokimi ciśnieniami i jest bardziej odporna na cykliczne zmiany temperatur oraz charakteryzuje się regulowanym modulem sprężystości dla danej lepkości polimeru dzięki wprowadzeniu do łańcuchów atomów boru z grupami OH. Efekt ten uzyskano przez zastosowanie do wyrobu kompozycji zmodyfikowanego polimeru borosiloksanowego, opisanego wzorem, podanym na rysunku o lepkości od 50 000 mPa·s do 20×10^6 , w którym: R — jest grupą alkilową zawierającą od 1 do 10 atomów węgla, R_1 — może oznaczać to samo co R lub jest grupą arylową zawierającą od 6 do 10 atomów węgla lub jest grupą alkenyloową zawierającą od 2 do 6 atomów węgla, a współczynnik $N = 1 \div 10\,000$ p = $1 \div 50$, przy czym polimer według wzoru jest polimerem blokowym lub statystycznym i zawiera najkorzystniej od 85% do 99,9% grup alkilowych, najkorzystniej metylowych, od 0,1% do 15% grup arylowych, najkorzystniej fenylowych i od 0% do 1% grup alkenyloowych, najkorzystniej winylowych.

Kompozycja według wynalazku poza polimerem borosiloksanowym zawiera w przeliczeniu na 100 części wagowych tego polimeru:

— od 1 do 500 części wagowych napelniaczy i pigmentów o powierzchni właściwej od 10 do 200 m²/g, korzystnie glinokrzemiany i biel tytanową,

— od 1 do 1000 części wagowych o lepkości od 20 mPa·s do 20×10^6 mPa·s, olejów metylo-fenilo-silikonowych,

— od 0,01 do 20 części wagowych kwasów tłuszczowych, korzystnie otrzymanych z tłuszczów zwierzęcych,

— poniżej 3 części wagowych nadtlenuków organicznych, korzystnie nadtlenuku benzolu.

Napelniacze i pigmenty umożliwiają podwyższenie lepkości kompozycji przy zachowaniu praktycznie nie zmienionego modułu sprężystości i podwyższają jej przewodnictwo cieplne.

Oleje metylo-fenilo-silikonowe w zależności od lepkości poprawiają własności smarne kompozycji, obniżają jej lepkość przy zachowaniu modułu sprężystości, a w przypadku gdy polimer borosiloksanowy zawiera tylko grupy metylowe (R) podwyższa się jego odporność cieplną i obniża temperaturę zeszklenia, co wymaga znacznego udziału takiego oleju w składzie kompozycji.

Kwasy tłuszczowe ograniczają wpływ grup OH związanych z atomem boru na moduł sprężystości kompozycji, stabilizując jej wartość.

Nadtlenki organiczne umożliwiają wulkanizację kompozycji dla nadania jej konsystencji żelu.

Kompozycję według wynalazku sporządza się w dwóch etapach. W pierwszym etapie otrzymuje się polimer przez ko-kondensację silanodioli lub siloksanodioli

zawierających w cząsteczce grupy alkilowe, aryłowe i ewentualnie alkenyloowe wziętych w ilościach odpowiadających współczynnikowi N. Taki polimer kondensuje się dalej z kwasem borowym, tlenkiem boru lub jego chlorowcopochodnymi wziętymi w stosunku molowym odpowiadającym wartości p. Polimer bazowy może być również otrzymany z dostępnych w handlu alkilo lub alkilo-arylo-siloksanodioli.

W drugim etapie otrzymany polimer borosiloksanowy miesza się ze znanymi napelniaczami, pigmentami, olejami silikonowymi, kwasami tłuszczowymi i ewentualnie nadtlenkami organicznymi. Do przygotowania kompozycji borosiloksanowej według wynalazku można stosować wolnoobrotowe mieszalniki zetowe zaopatrzone w płaszcz grzejny i chłodzący oraz układy próżniowe do odpowietrzania.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w następujących przykładach wykonania.

Przykład I. Kompozycja borosiloksanowa przeznaczona do napelniania zacisków (uchwytów) w obrabiarkach.

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło i termometr umieszcza się 100 g dwumetylopolisiloksanodioli o lepkości 100 mPa·s, dodaje się 10 g dwufenylosilanodioli i prowadzi kondensację wobec 0,015 g siloksanolanu potasu w temperaturze 130°C. Po zniknięciu fazy stałej i ostudzeniu do 50°C dodaje się 5 g kwasu borowego i kondensuje dalej w temperaturze 120°C przez 3 godziny.

Z otrzymanego polimeru o lepkości 5×10^6 mPa·s sporządza się kompozycję w mieszalniku zetowym, przy czym na 100 g tego polimeru dodaje się 50 g glinokrzemianu sodu np. typu Zeolex 15, 10 g bieli tytanowej, 2 g kwasów tłuszczowych otrzymanych z tłuszczów zwierzęcych i 10 g oleju metylo-fenilo-silikonowego. Całość miesza się przez 2 godziny, odpowietrza pod próżnią, studzi i napelnia się zaciski hydrauliczne w obrabiarkach.

Przykład II. Kompozycja przeznaczona do napelniania zacisków głowic statywów fotograficznych i filmowych.

Do 100 g polimeru borosiloksanowego otrzymanego według opisu w przykładzie I, mieszając w mieszalniku zetowym dodaje się 5 g krzemionki o powierzchni właściwej 50 m²/g, 10 g zieleni chromowej, 1 g kwasów tłuszczowych, 5 g oleju metylo-fenilo-silikonowego o lepkości 20 mPa·s. Kompozycję miesza się przez 2 godziny, odpowietrza pod próżnią i użytkuje zgodnie z przeznaczeniem.

Przykład III. Kompozycja przeznaczona do napelniania tłumików drgań.

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło i termometr umieszcza się 100 g dwumetylopolisiloksanodioli o lepkości 100 mPa·s, dodaje się 10 g dwufenylosilanodioli i prowadzi kondensację wobec 0,01 g siloksanolanu potasu w temperaturze 130°C. Po zniknięciu fazy dwufenylosilanodioli dodaje się 0,5 g metylo-winylo-siloksanodioli i przedłuża się kondensację o 1 godzinę. Otrzymany polimer o lepkości 1000 mPa·s po wypłukaniu katalizatora kondensuje się z 3 g kwasu borowego w temperaturze 120°C w ciągu 3 godzin. Otrzymuje się polimer borosiloksanowy o lepkości 10×10^6 mPa·s. Do 100 g polimeru borosiloksanowego otrzymanego według opisu dodaje się 500 g oleju metylo-fenilo-silikonowego o lepkości 10⁶ mPa·s, 30 g kredy szlamowanej o

f

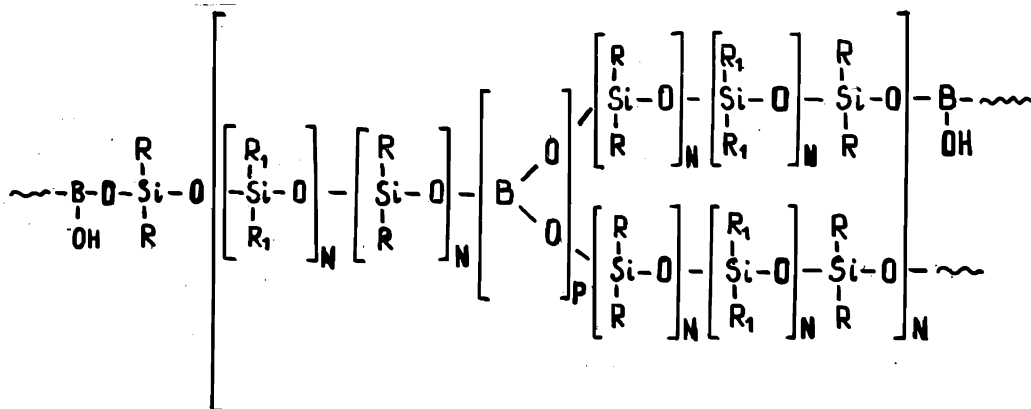
5

10

15

20

5. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako nadtlutki organiczne zawiera nadtlutek benzoilu.



WZÓR