



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr ———

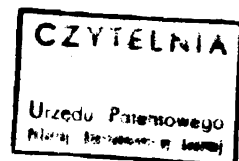
Zgłoszono: 86 12 15 (P. 263049)

Pierwszeństwo ———

Int. Cl.⁴ C08L 83/04

Zgłoszenie ogłoszono: 88 09 01

Opis patentowy opublikowano: 1990 05 31



Twórcy wynalazku: Bogdan Marciniak, Wróciśława Bergandy, Włodzimierz Urbaniak,
Maria Nowakowska

Uprawniony z patentu: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
Poznań (Polska)

Środek do hydrofobizacji napełniacza mineralnego i sposób wytwarzania mieszanki silikonowej

Przedmiotem wynalazku jest środek do hydrofobizacji napełniacza mineralnego, mający zastosowanie w wytwarzaniu mieszanek silikonowych oraz sposób wytwarzania mieszanki silikonowej przy zastosowaniu tego środka, przeznaczonej do wytwarzania gum silikonowych.

Znane mieszanki składają się z kauczuku silikonowego, napełniacza, środka sieciującego oraz ewentualnie plastyfikatora. Wprowadzenie napełniacza krzemionkowego do polimeru silikonowego powoduje zjawisko „utwardzenia” polimeru, które wzrasta dość szybko bezpośrednio po wykonaniu mieszanki. Zjawisko utwardzania jest rezultatem oddziaływania powierzchniowych grup silanolowych krzemionki z łańcuchami siloksanowymi kauczuku. Zmniejszenie oddziaływań kauczuku z napełniaczem mineralnym typu krzemionki uzyskuje się w wyniku działania plastyfikatorów, względnie wstępnej obróbki powierzchni napełniacza za pomocą różnych czynników reagujących z powierzchniowymi grupami silanolowymi napełniacza /hydrofobizacja/. Standardowa krzemionka pirogenna o powierzchni właściwej około 200 m²/g zawiera około trzech grup OH/nm². Natura wiązań napełniacz—kauczuk silikonowy jest zależna od energii powierzchniowej napełniacza z uwzględnieniem grup silanolowych. W przypadku powierzchni hydrofilowych przeważają oddziaływania fizyczne /wiązania wodorowe i van der Waalsa/ i nie wyklucza się wiązań kowalentnych po wulkanizacji.

Natomiast w przypadku powierzchni hydrofobowych zasadniczo wszystkie wiązania są natury fizycznej przed wulkanizacją, a po wulkanizacji tworzą się wiązania kowalentne. W celu hydrofobizacji napełniaczy mineralnych stosuje się różne czynniki sililujące, które prowadzą do wytworzenia na powierzchni napełniacza grup trialkoksylsiloksanowych, najczęściej trimetylosiloksanowych, takie jak heksametylodisilazan lub trialkilosilany z reaktywną grupą związaną z krzemem, na przykład chlorowcową, acetoksyliwą, alkoksylową czy aminową. W roli czynników hydrofobizujących stosuje się także dwufunkcyjne silanym, na przykład dimetylodichlorosilan oraz inne związki krzemoorganiczne, takie jak liniowe siloksany lub cyklosiloksany /głównie okta-

metylocyklotetrasiloksan/. Obok cyklosiloksanów, jako czynników hydrofobizujących, stosuje się katalizatory ułatwiające otwarcie pierścienia cyklosiloksanowego, którymi mogą być heksametylodisilazan / opis patentowy USA nr 3 532 664/, fluoropodstawione kwasy alifatyczne /opis patentowy USA nr 3 700 473/, aminy /brytyjski opis patentowy nr 1 303 632/, a także nieorganiczne związki zawierające azot, takie jak wodorotlenek amonowy, węglan amonowy, halogenki amonowe oraz gazowy amoniak /opis patentowy USA nr 3 635 743 i nr 3 334 062/.

Celem wynalazku jest opracowanie nowego efektywnego środka hydrofobizującego powierzchnię napełniacza mineralnego będącego składnikiem mieszanek silikonowych oraz sposób wytwarzania mieszanek silikonowych przy zastosowaniu tego środka.

Środek hydrofobizujący według wynalazku stanowi mieszanina heksametylocyklotrisiloksanu i cyklosilazanu o ogólnym wzorze, w którym R oznacza niższą grupę alkilową, a n jest liczbą naturalną przyjmującą wartości od 3 do 6. Stosunek składników mieszaniny wynosi odpowiednio od 1 : 1 do 20 : 1.

Sposób wytwarzania mieszanki silikonowej zawierającej napełniacz mineralny i kauczuk silikonowy polega na tym, że napełniacz hydrofobizuje się mieszaniną heksametylocyklotrisiloksanu i cyklosilazanu o ogólnym wzorze, w którym R i n mają wyżej podane znaczenie, użytą w ilości od 1 do 20% w stosunku do napełniacza. Stosunek obu składników mieszaniny stanowiącej czynnik hydrofobizujący wynosi odpowiednio 1 : 1 do 20 : 1. Ponadto pod koniec hydrofobizacji dodaje się ewentualnie alkoholu alifatycznego, korzystnie izopropanolu, który powoduje dezaktywację cyklosilazanu o ogólnym wzorze, w którym R i n mają wyżej podane znaczenie, w przypadku użycia go w nadmiarze.

Hydrofobizacji napełniacza mineralnego sposobem według wynalazku można dokonać przed połączeniem go, za pomocą mieszania, z pozostałymi składnikami mieszanki silikonowej lub w trakcie mieszania wszystkich składników wykonywanej mieszanki „in situ”.

Dotychczas cyklosiloksany były stosowane samodzielnie jako czynniki hydrofobizujące powierzchnię napełniacza mineralnego lub jako czynniki plastyfikujące powierzchnię napełniacza mineralnego lub jako czynniki plastyfikujące mieszanek oraz w połączenie z heksametylodisilazaniem, który w tym układzie spełnia rolę dodatkowego czynnika sililującego, a wydzielający się w trakcie sililowania amoniak spełniał rolę katalizatora powodującego otwarcie pierścienia siloksanowego.

Nieoczekiwanie okazało się, że zastąpienie liniowego silazanu, heksymetylodisilazanu, silazaniem cyklicznym o ogólnym wzorze, w którym R i n mają wyżej podane znaczenie, w układzie z cyklosiloksanem pozwoliło na uzyskanie lepszych efektów zarówno w porównaniu z wyżej opisanym układem, jak i w porównaniu z efektami uzyskanymi w przypadku samodzielnego użycia poszczególnych składników. Cyklosilazan o ogólnym wzorze, gdzie R i n mają wyżej podane znaczenie, tak samo jak heksametylodisilazan powoduje hydrofobizację powierzchni napełniacza mineralnego poprzez jego sililowanie, natomiast jako źródło amoniaku — czynnika powodującego otwarcie pierścienia cyklosiloksanowych — jest kilkakrotnie efektywniejszy. Ponadto dodatkowo tworzący się w trakcie hydrofobizacji polisiloksan może reagować z cyklosiloksanem, zwiększając jego efektywność lub może samodzielnie pełnić rolę dodatkowego plastyfikatora. Ewentualne dodanie alkoholu alifatycznego pod koniec procesu hydrofobizacji dezaktywuje pozostały cyklosilazan i ułatwia usunięcie zbędnego amoniaku.

Wynalazek oraz jego zastosowanie ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. 50 g krzemionki pirogennej o powierzchni właściwej około $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ilości grup hydroksylowych około $3 \text{ OH}/\text{nm}^2$, suszonej przez 3 godziny w temperaturze 383 K, umieszczono w kolbie okrągłodennej /1000 ml/, dodano 600 ml toluenu cz. wag. oraz 10 g heksametylocyklotrisiloksanu i 1,5 ml heksametylocyklotrisilazanu. Zawartość kolby ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 10 godzin, następnie oddestylowano toluen na wyparce próżniowej. Suchą krzemionkę wygrzewano przez 12 godzin w temperaturze 393 K.

Przykład II. Obróbkę krzemionki przeprowadzono w sposób analogiczny jak w przykładzie I, używając 0,75 ml oktametylocyklotetrasilazanu.

Przykład III. Proces przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie I, stosując ponadto 1 ml alkoholu izopropylowego.

Przykład IV. Na bazie kauczuku silikonowego Polastosil MV /produkt handlowy, filtrowany/ i krzemionki pirogennej wytworzono przy użyciu Plastographu Barbendera mieszanek

według następującej receptury 100 cz. wag. kauczuku silikonowego, 30 cz. wag. krzemionki pirogennej poddanej obróbce wstępnej według przykładu I, 1,5 cz. wag. nadtlenku benzoilu.

Warunki mieszania — 2 minuty uplastyczniania kauczuku, 8 minut wrabiania napelniacza, 2 minuty homogenizacji; temperatura komory 298 K. Stwardnienie mieszanki, oznaczone jako procent bound rubber /% BR — „guma związana“/, wyniosło po upływie 1000 godzin przechowywania w warunkach normalnych 50% w stosunku do ilości BR oznaczonej bezpośrednio po zmieszaniu.

Przykład V. Analogicznie jak w przykładzie IV wytworzono mieszankę stosując krzemionkę poddaną obróbce jak w przykładzie II. Przyrost stwardnienia wyniósł 36% BR.

Przykład VI. Analogicznie jak w przykładzie IV wytworzono mieszankę stosując krzemionkę poddaną obróbce jak w przykładzie III. Przyrost stwardnienia wyniósł 41%.

Przykład VII. Analogicznie jak w przykładzie IV wytworzono mieszankę stosując krzemionkę bez obróbki wstępnej, przy czym w siódmej minucie jej wrabiania dodano 5 cz. wag. heksametylocyklotrisiloksanu w postaci 50% roztworu toluenowego oraz 1,4 cz. wag. heksametylocyklotrisilazanu, natomiast w ósmej minucie dodano 0,8 cz. wag. alkoholu izopropylowego. Przyrost stwardnienia wyniósł 28%.

Przykład VIII. Analogicznie jak w przykładzie IV wytworzono mieszankę stosując krzemionkę bez obróbki wstępnej, przy czym w siódmej minucie jej wrabiania dodano 5 cz. wag. heksametylocyklotrisiloksanu w postaci 50% roztworu toluenowego oraz 0,7 cz. wag. heksametylocyklotrisilazanu, natomiast w ósmej minucie dodano 0,8 cz. wag. alkoholu izopropylowego. Przyrost stwardnienia wyniósł 39%.

Przykład IX. Analogicznie jak w przykładzie IV wytworzono mieszankę stosując krzemionkę bez obróbki wstępnej, przy czym w siódmej minucie jej wrabiania dodano 5 cz. wag. heksametylocyklotrisiloksanu w postaci 50% roztworu toluenowego oraz 1,4 cz. wag. heksametylocyklotrisilazanu. Przyrost stwardnienia wyniósł 53%.

Przykłady X — XV. Mieszanki wytworzone według przykładów IV do IX poddano polimeryzacji, wulkanizując je bez uprzedniego uplastyczniania, po 144 godzinnym przechowywaniu w warunkach normalnych. Warunki wulkanizacji były następujące: grubość płytki 2 mm, czas 6 minut, temperatura 398 K, ciśnienie 17,65 MPa.

Wytworzone wulkanizaty wygrzewano przez 16 godzin w temperaturze 473 K i poddano badaniom wytrzymałościowym /według polskich norm/, których wyniki podano w tabeli.

T a b e l a

Nr przykładu	Mieszanka otrzymana wg przykładu	Parametry wytrzymałościowe wulkanizatów			
		R_r /MPa/	E_r /%/	M-100 /MPa/	twardość /°IRH//
X	IV	3,5	160	2,1	62
XI	V	3,3	140	2,5	52
XII	VI	3,9	160	1,6	65
XIII	VII	4,9	340	1,6	56
XIV	VIII	4,8	360	4,0	38
XV	IX	3,6	280	0,9	46

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Środek do hydrofobizacji napelniacza mineralnego zawierający cyklosiloksan, **znamienny tym**, że stanowi go mieszanina heksametylocyklotrisiloksanu i cyklosilazanu o ogólnym wzorze, w którym R oznacza niższą grupę alkilową, a n jest liczbą naturalną przyjmującą wartości od 3 do 6, przy czym stosunek tych dwóch składników wynosi odpowiednio od 1 : 1 do 20 : 1.

2. Sposób wytwarzania mieszanki silikonowej zawierającej napelniacz mineralny i kauczuk silikonowy, w trakcie którego to sposobu dokonuje się hydrofobizacji napelniacza, **znamienny tym**,

że jako czynnik hydrofobizujący stosuje się mieszaninę heksametylocyklotrisiloksanu i cyklosilazanu o ogólnym wzorze, w którym R oznacza niższą grupę alkilową, a n jest liczbą naturalną przyjmującą wartości do 3 do 6, przy czym stosunek tych dwóch składników wynosi odpowiednio od 1 : 1 do 20 : 1, a ilość użytego czynnika hydrofobizującego w stosunku do napelnacza wynosi od 1 do 20%, a ponadto na zakończenie hydrofobizacji dodaje się ewentualnie alkoholu alifatycznego.

