



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 777

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 07 78
(21) PV 4453-78

(51) Int. Cl.³ C 08 G 77/08 ✓

(40) Zveřejněno 31 01 80
(45) Vydáno 01 02 83

(75)

Autor vynálezu NEČAS MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54) ZPŮSOB VYTVRZOVÁNÍ SILOXANOVÝCH PRYSKYŘIC MODIFIKOVANÝCH EPOXIDY

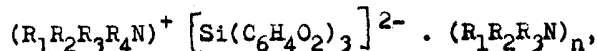
1

Vynález se týká nového způsobu vytvrzování siloxanových pryskyřic modifikovaných epoxidy.

Materiály na bázi siloxanových pryskyřic vykazují vysokou odolnost, výborné elektroizolační vlastnosti, jsou odolné proti vlhkosti a povětrnostním vlivům atd. Nedostatkem metylfenylsiloxanových pryskyřic je malá adheze k různým povrchům a tím i horší mechanické vlastnosti výrobků. Zlepšení lze dosáhnout modifikováním těchto pryskyřic organickými polymery, především epoxidy. Vytvrzování siloxanových pryskyřic modifikovaných epoxidy lze provádět s využitím aminů (alifatických, cykloalifatických, aromatických), nebo polyaminů, fenolaldehydových nebo močovinoformaldehydových pryskyřic, dále jsou uváděny jako katalyzátory vytvrzování polyfunkční kyseliny nebo jejich anhydridy, alkoxy- nebo acyloxyderiváty kovů apod. (např. USA patent č. 3,154.597, USA patent č. 3,455.872, britský patent č. 864 697, francouzský patent č. 1,145.323). Tyto katalyzátory jsou vhodné především pro siloxanepoxidové pryskyřice, v nichž převažuje epoxidová komponenta a u nichž dochází k síťování především reakcemi epoxidových a hydroxylových skupin. Uvedené systémy buď vytvrzují epoxysiloxanové polymery (obsahují více jak 50 % hmot. siloxanové složky) příliš pomalu, nebo proběhne vytvrzení pryskyřice pouze do nízkého stupně, tj. i při vysokých teplotách vytvrzování je hustota polymerní sítě malá, což se projeví ve zhoršených vlastnostech hotového výrobku.

200 777

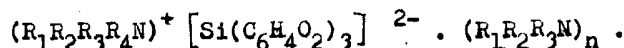
Výzkumem bylo nyní zjištěno, že vytvrzování siloxanových pryskyřic modifikovaných epoxidy lze s výhodou provádět novým způsobem, spočívajícím v tom, že se siloxanová pryskyřice modifikovaná epoxidy smísí v množství 10^{-4} až 7 % hmot. na pryskyřici s katalyzátorem obecného vzorce



kde R_1 je vodík nebo alkyl s počtem atomů uhlíku 1 až 4, R_2 , R_3 a R_4 jsou stejné nebo různé alkyly s počtem atomů uhlíku 1 až 4, $C_6H_4O_2$ je zbytek 1,2-dihydroxybenzenu, $n = 0$ až 2 a vytvrzení se provede po aplikaci při teplotě 140 až 250 °C.

Výhodou způsobu vytvrzování podle vynálezu je oproti známým postupům vyšší latentnost systému pryskyřice + katalyzátor při teplotě místnosti jakož i při krátkodobém zahřátí na 90 °C, přičemž vytvrzení probíhá velmi rychle při teplotách nad 140 °C a katalyzátor je možno použít pro siloxanové pryskyřice modifikované epoxidy obsahující široké rozmezí epoxidové složky 5 až 80 % hmot., s výhodou 10 až 50 % hmot.

Podle vynálezu se smísí siloxanová pryskyřice v množství 10^{-4} až 7 % hmot., na pryskyřici s katalyzátorem obecného vzorce



Sloučeniny tohoto typu lze připravit reakcí organického aminu ($R_1R_2R_3N$) nebo kvarterní amoniové báze, 1,2-dihydroxybenzenu a tetraalkoxysilanu např. podle britského patentu č. 1,077.939. Přítomnost aniontu $[Si(C_6H_4O_2)_3]^{2-}$, ve kterém je hexakoordinovaný atom křemíku, v molekule katalyzátoru je příčinou zvýšené tepelné stability komplexního katalyzátoru, což má za následek výbornou latentnost systému katalyzátor + modifikovaná siloxanová pryskyřice. Při teplotách nad 140 °C dochází k rychlému vytvrzení pryskyřice a výrobek může být dotvrzen při teplotách až 250 °C. Uvedený typ katalyzátoru dosud nebyl pro vytvrzování siloxanových pryskyřic modifikovaných epoxidy použit.

Způsobem podle vynálezu mohou být vytvrzovány siloxanové pryskyřice modifikované epoxidy, které lze vyrobit reakcí metylfenylsiloxanové pryskyřice s epoxidovou pryskyřicí např. podle čs. autorského osvědčení č. 165 889. Uvedeným způsobem lze vytvrzovat siloxanové pryskyřice modifikované epoxidy obsahující široké rozmezí epoxidové komponenty 5 až 80 % hmot., s výhodou 10 až 50 % hmot. Pryskyřice se zhomogenizuje s katalyzátorem buď v roztoku organického rozpouštědla nebo v práškovém stavu, přičemž množství katalyzátoru je třeba volit podle konkrétních požadavků v rozmezí $1 \cdot 10^{-4}$ až 7 % hmot. katalyzátoru na pryskyřici. Vytvrzení se provede po aplikaci při teplotě 140 až 250 °C.

Způsob vytvrzování siloxanových pryskyřic modifikovaných epoxidy je ilustrativně ukázán v následujících příkladech.

Příklad 1

Reakcí tetraetoxysilanu, o-dihydroxybenzenu a hydroxidu tetrametylamonia v butanolu byl připraven komplex $[(CH_3)_4N]_2 [Si(C_6H_4O_2)_3]$.

Siloxanová pryskyřice modifikovaná epoxidem byla připravena podle čs. autorského osvědčení č. 165 889 (obsah epoxidové složky 30 % hmot., roztok v acetonu měl sušinu 70,0 % hmot.,

obsah epoxidových skupin 0,036 gekv/100 g). K roztoku této pryskyřice v acetonu byl přidán roztok komplexu $[(CH_3)_4N]_2[Si(C_6H_4O_2)_3]$ v dimethylformamidu a směs byla dokonale zhomogenizována. Pak byly změněny želatinační doby podle GOUGH A SMITHE při teplotách 110 až 153 °C a hodnocena skladovatelnost nakatalyzovaných laků. Výsledky jsou uvedeny v tabulce.

Tabulka Želatinační doby

Konc. katal. (% hmot. na polymer)	Želatinační doby (s)				E_A (kJ/mol)	Sklad. doba (dny)
	T = 108 °C	T = 123 °C	T = 136 °C	T = 153 °C		
0,25	506	211	205	78	42,2	2
0,15	811	355	225	103	63,3	6
0,10	1 269	461	342	125	71,0	11

Z tabulky je zřejmý výrazný rozdíl mezi rychlostí polymerace (vyjádřené želatinační dobou) při teplotách 108 a 153 °C. Při teplotách nad 130 až 140 °C probíhá rychlé vytvrzování pryskyřice. Závislost želatinační doby na teplotě se při dané koncentraci katalyzátoru řídí Arrheniovým vztahem, v tabulce jsou uvedeny zdánlivé aktivační energie polymerační reakce (E_A). U nakatalyzovaných laků jsou velmi dobré skladovatelnosti (tab.). Dobou skladovatelnosti se rozumí časový interval od přidavku katalyzátoru k prudkému vzrůstu viskozity laku.

Příklad 2

Analogické výsledky jako v příkladě 1 lze dosáhnout s použitím komplexu

$[(C_2H_5)_3NH]_2[Si(C_6H_4O_2)_3] \cdot (C_2H_5)_3N$, který se připraví reakcí triethylaminu, tetraetoxysilanu a 1,2-dihydroxybenzenu.

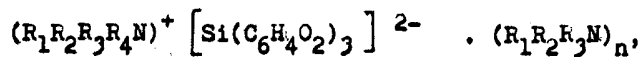
Příklad 3

Do 237 g 55%ního roztoku siloxanové pryskyřice modifikované epoxidovým polymerem (příprava a vlastnosti jako v příkladu 1) v acetonu bylo za intenzivního míchání suspendováno 465 g mletého křemenného písku, 0,2 g sazí jako pigmentu a 11,0 ml 1,5%ního roztoku komplexu $[(CH_3)_4N]_2[Si(C_6H_4O_2)_3]$ v dimethylformamidu. Suspenze byla zbavena rozpouštědla v rozprašovací sušárně v proudu dusíku předehřátého na 150 °C. Získaná práškovitá hmota měla želatinační dobu při 175 °C 140 s.

Z hmoty byla vylisována přetlačováním tělíska při 175 °C a tlaku 5 MPa. Tělíska byla dotvrzena při 200 °C 2 hodiny a měla pevnost v ohybu 69 MPa.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob vytvrzování siloxanových pryskyřic modifikovaných epoxidy a obsahujících 5 až 80 % epoxidové složky, vyznačený tím, že se siloxanová pryskyřice modifikovaná epoxidem smísí v množství 10^{-4} až 7 % hmot. na pryskyřici s katalyzátorem obecného vzorce



kde R_1 je vodík nebo alkyl s počtem atomů uhlíku 1 až 4, R_2 , R_3 a R_4 jsou stejné nebo různé alkyly s počtem atomů uhlíku 1 až 5, $C_6H_4O_2$ je zbytek 1,2-dihydroxybenzenu, $n = 0$ až 2 a vytvrzení se provede po aplikaci při teplotě 140 až 250 °C.