



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 776

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 07 78
(21) PV 4452-78

(51) Int. Cl.³ C 08 G 77/38
C 08 G 59/14 ✓

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

(75)

Autor vynálezu NEČAS MIROSLAV ing., CSc., PARDUBICE

(54) ZPŮSOB VYTVRZOVÁNÍ EPOXYSILOXANOVÝCH PRYSKYŘIC

1

Vynález se týká způsobu vytvrzování epoxysiloxanových pryskyřic s použitím komplexního organokřemičitého katalyzátoru.

Materiály na bázi siloxanových pryskyřic vykazují vysokou tepelnou 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 acyloxyderováty kovů apod. (např. USA pat. 3,154.597, USA pat. 3,455.872, Brit. pat. 864.697, Fr. pat. 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 výsledné polymerní sítě malá, což se projeví ve zhoršených vlastnostech hotového výrobku.

Výzkumem bylo nyní zjištěno, že vytvrzování epoxysiloxanových pryskyřic, připravených reakcí metylfenylsiloxanového polymeru obsahujícího metoxylové nebo hydroxylové skupiny vázané na atomech křemíku s epoxidovou pryskyřicí na bázi epichlorhydrinu a dianu s molekulovou hmotností 470 až 2 000, lze provádět způsobem podle vynálezu spočívajícím v tom, že epoxysiloxanový polymer se smísí v roztoku nebo práškovém stavu s katalyzátorem obecného vzorce



kde A je kation obsahující nejméně jeden kvarterní dusík obecného vzorce



kde $n = 2$ až 6 , $a, b = 0$ až 3 a platí, $a + b = 2$ nebo 3 a $m = 1$ nebo 2 , R je alkyl nebo cykloalkyl o počtu uhlíků 1 až 6 , $R'O_2$ je zbytek aromatické o-dihydroxyloučeniny, B je amin obecného vzorce



kde $n = 2$ až 6 , $u = 0$ až 2 a $v = 0$ až 2 , přičemž $u + v = 2$, $q = 0$ až 2 , $p = 1$ nebo 2 a vytvrzení se provede po aplikaci při teplotě 140 až $250^\circ C$.

Výhodou způsobu vytvrzování podle vynálezu oproti známým postupům je vyšší latentnost nakatalyzované pryskyřice při teplotě místnosti jakož i po krátkodobém zahřátí na $90^\circ C$, přičemž vytvrzení probíhá výhodně rychle při teplotách nad $140^\circ C$ a katalyzátor je možno použít pro epoxysiloxanové pryskyřice obsahující široké rozmezí epoxidové složky 5 až 80% hmot., s výhodou 10 až 50% hmot.

Epoxysiloxanová pryskyřice se podle vynálezu smísí v roztoku nebo práškovém stavu s katalyzátorem typu $A_p [Si(R'O_2)_3] \cdot B_q$. Komplexy tohoto typu lze připravit reakcí organického aminu, aromatické o-dihydroxyloučeniny a tetraalkoxysilanu např. podle Brit. pat. 1,077.939. Jako aminů lze pro přípravu komplexu, užívaných k vytvrzování epoxysiloxanových pryskyřic podle vynálezu použít diaminů typu $H_2N(CH_2)_nNH_2$, nebo N-substituovaných, resp. N,N-disubstituovaných diaminů, přičemž substituent je alkyl o počtu uhlíků 1 až 6 nebo cykloalkyl, např. cyklohexyl. Jako aromatické o-dihydroxyloučeniny je možno použít např. 1,2-dihydrobenzen, 1,2-dihydroxynaftalen, 2,3-dihydroxydifenyl, 3,4-dihydroxybenzoovou kyselinu atd. Pro přípravu katalyzátoru lze s výhodou použít tetraalkoxysilan $Si(OR)_4$, kde R je metyl nebo etyl. Komplexní sloučeniny typu $A_p [Si(R'O_2)_3] \cdot B_q$ jsou tepelně stabilní, rozkládají se až při vyšších teplotách, jejich příprava je jednoduchá a jejich použití pro vytvrzování epoxysiloxanových pryskyřic není dosud v literatuře popsáno.

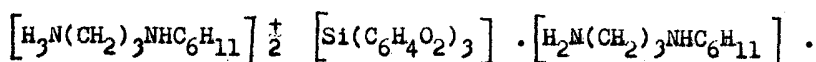
Způsobem podle vynálezu lze vytvrzovat epoxysiloxanové pryskyřice obsahující 5 až 80% hmot. epoxidové složky, připravené např. reakcí metylfenylsiloxanové pryskyřice s parametry $R/Si = 0,7$ až $1,8$, kde R = metyl + fenyl a $pH/Me = 0,4$ až $2,0$, obsahujících alespoň $1,0\%$ hydroxylových nebo/a alkoxylových skupin vázaných na atomech křemíku, a epoxidové pryskyřice na bázi 2,2-bis(p-hydroxyfenyl) propanu a epichlorhydrinu o molekulové hmotnosti 400 až $2\,000$. S výhodou lze tímto způsobem podle vynálezu vytvrzovat epoxysiloxanové pryskyřice vyrobené podle čs. autorského osvědčení č. 166889.

Epoxysiloxanová pryskyřice se podle vynálezu smísí s katalyzátorem v množství 0,1 až 10 % hmot. katalyzátoru na polymer. Směs katalyzátoru a pryskyřice musí být dokonale zhomogenizována, což se provede buď v prostředí rozpouštědla (např. aromatické uhlovodíky, ketony atd.) nebo v práškovém stavu. Nakatalyzovaná pryskyřice má dobrou skladovatelnost, tj. při teplotě místnosti dochází jen k velmi pomalému síťování pryskyřice a systém je latentní i při krátkodobém zahřátí až na 90 °C. Při vyšších teplotách, zejména nad 140 °C, dochází k rychlému vytvrzení epoxysiloxanové pryskyřice a dotvrzení je možno provést zahřátím na teplotu 250 °C.

Způsob vytvrzování epoxysiloxanových pryskyřic podle vynálezu je ukázán na následujících příkladech.

Příklad 1

Reakcí N-cyklohexyl-1,3-propandiaminu, tetraetoxysilanu a 1,2-dihydroxybenzenu byla připravena sloučenina



Epoxysiloxanová pryskyřice byla připravena podle čs. autorského osvědčení č. 166889, obsah epoxidové složky 30 %, obsah epoxidových skupin 2,47 %.

K 60%nímu roztoku epoxysiloxanové pryskyřice ve směsi aceton + etylenglykolmonoethyléter (1 : 1) byl přidán výše uvedený komplex a směs byla dokonale zhomogenizována. Pak byly měřeny želatinační doby podle Gougha a Smithe, výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

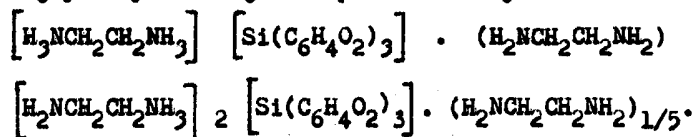
Tabulka I - Želatinační doby epoxysiloxanové pryskyřice

Množství katalyzátoru (% hmot. na polymer)	želatinační doba (s)				Skladova- telnost (dny)
	T = 108 °C	T = 123 °C	T = 136 °C	T = 154 °C	
2,67	2 700	1 037	590	252	11
3,33	2 220	854	508	240	8
5,00	1 382	676	312	157	4

Z tabulky je vidět výrazný rozdíl v želatinačních dobách při 108 °C a 154 °C (želatinační doba při 108 °C je asi 10 x větší). Tento rozdíl, jakož i skladovatelnost nakatalyzovaných laků, svědčí o latentnosti katalyzátoru při nízkých teplotách, přičemž v oblasti nad 136 °C dochází k rychlé želatinaci, tj. k rychlému vytvrzení pryskyřice. Dobou skladovatelnosti se zde rozumí doba od přídatku katalyzátoru do pětinasobného zvýšení viskozity laku.

Příklad 2

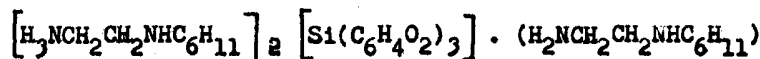
Stejných výsledků jako v příkladu 1 bylo dosaženo s použitím katalyzátorů



Příklad 3

Epoxysiloxanová pryskyřice, připravená podle čs. autorského osvědčení č. 165889, byla zbavena rozpouštědla oddestilováním při teplotě 110 °C a tlaku 2,6 kPa a rozemleta na prášek.

260 g epoxysiloxanové pryskyřice bylo promícháno se 730 g mletého taveného křemene o velikosti částic 0,001 až 0,040 mm, a 0,5 g inaktivních sazí a směs byla vpravena na plastifikační hnětač, kde bylo přidáno 3,2 g komplexu



a směs byla homogenizována při teplotě 60 až 70 °C po dobu 5 minut. Získaná hmota byla po ochlazení rozemleta. Při lisování přetlačováním při tlaku 5 MPa a teplotě 175 °C hmota dobře zatékala do formy. Po 5 minutách lisování byly získány zkušební tyčinky, které měly do dotvrzení 2 hod. při 150 °C pevnost v ohybu 61 MPa.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob vytvrzování epoxysiloxanových pryskyřic, připravených metylfenylsiloxanového polymeru obsahujícího metoxylové nebo/a hydroxylavé skupiny vázané na atomech křemíku s epoxidovou pryskyřicí na bázi epichlorhydrinu a dianu s molekulovou hmotností 470 až 2 000, vyznačený tím, že epoxysiloxanová pryskyřice se smísí v množství 0,1 až 10 % hmot. na pryskyřici s katalyzátorem obecného vzorce



kde A je kation obsahující nejméně jeden kvarterní dusík obecného vzorce



kde $n = 2$ až 6, $a, b = 0$ až 3 a platí, že $a + b = 2$ nebo 3 a $m = 1$ nebo 2,

R je alkyl nebo cykloalkyl o počtu uhlíků 1 až 6, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ve vzorci (1) je zbytek 1,2-dihydroxybenzenu, B je amin obecného vzorce



kde $n = 2$ až 6, $u = 0$ až 2 a $v = 0$ až 2, přičemž $u + v = 2$, $q = 0$ až 2, $p = 1$ nebo 2 a vytvrzení se provede po aplikaci při teplotě 140 až 250 °C.