

FOR DEPOSIT ONLY
ORIGINAL

152200

MEMORIA DESCRIPTIVA.

Patente de Invención.-

País: España.-

Duración: 20 años.-

Objeto: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE METILA-
"RILSILICONAS".-

A nombre de: THE INTERNATIONAL GENERAL ELECTRIC COMPA-
NY INCORPORATED.-

Residente en: ESTADOS UNIDOS.-

Nacionalidad: NORTEAMERICANA.-

152200



152200

5.- El presente invento se refiere a nuevas composiciones y, especialmente, a aquellas que llevan nuevas y útiles metilsiliconas. Esta solicitud, es en parte, continuación de mis solicitudes pendientes n.º. 287.787, presentada el 1 de Agosto de 1.939 y n.º. 296.819, presentada el 27 de Septiembre de 1939, que tienen ambas el mismo beneficiario que el presente invento.

En las publicaciones químicas, se da el nombre de "silicona" a los compuestos de la fórmula general



y sus polimeros, siendo R y R' los mismos o diferentes radicales alquílicos o arílicos o cualquier otro radical orgánico capaz de unión directa con el átomo de silicona.

15.- Con referencia a la fórmula anterior, los productos de este invento son aquellos en los que R es un radical metílico y R' es un radical arílico halogenado o no; o, en forma polimérica, los productos que tienen la estructura unitaria:



en donde A es cualquier radical arílico, halogenado o no.

25.- En mi solicitud pendiente n.º. 287.787, describía la producción de metilsiliconas y definía esos compuestos, aplicados como compuestos químicos formados principalmente de silicona, oxígeno, y por lo menos un grupo metílico unido directamente a la silicona.

30.- En mi solicitud pendiente n.º. 296.819 describía la preparación de nuevas y útiles siliconas, en las que R y R', de la fórmula citada, son radicales arílicos halogenados. Cuando uno de los grupos es un radical arílico halogenado, el otro puede ser un grupo no halogenado alquílico, arílico, aralquílico o cualquier otro grupo no halogenado, capaz de ser unido directamente a la silicona. Ejemplo de tales siliconas halogenadas son di-(triclorofenilo) silicona, di-(monobromofenilo) silicona, di-(monoclorotolilo) silicona, metiltriclorofenilsilicona, etc. Sin embargo no se hicieron reivindicaciones específicas en la solicitud n.º. 296.819 acerca de las metilhaloarilsiliconas u otras alquilhaloarilsiliconas.

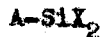
35.-



152200

40. Las reivindicaciones de esta solicitud difieren de las de las citadas solicitudes pendientes en que se refieren a siliconas y sus polímeros en las que los grupos metílicos y arílicos están unidos cada uno directamente a los átomos de silicona.
- 45.- Al fabricar las metilarilsiliconas de este invento puede introducirse en la estructura de la silicona cualquier grupo arílico. Así, pues, la radical arílica puede ser: fenilo, mono y polialquilfenilos, siendo ejemplos más específicos toлил, xilil, mono, di y trietilfenilos, mono di y tripropilfenilos, etc.; naftil, mono y poli-alquilnaftilos, e sea, metilnaftilo, dietilnaftilo, tripropilnaftilo, etc.; tetrahidronaftilo; antracilo; y los derivados halogenados de tales radicales, especialmente, los derivados de cloro, fluor, broma y iodo de tales radicales.
- 50.- Por lo tanto, las siliconas de este invento comprenden no sólo las metilarilsiliconas, sino también las metilhaloarilsiliconas, e sea metilclorofenilsilicona.
- 55.-

- Se puede emplear cualquier método adecuado para preparar las nuevas siliconas de este invento, dependiendo, en gran parte, del producto que se trata de obtener. Por ejemplo, estos nuevos compuestos químicos pueden prepararse por hidrólisis de una masa que contiene un compuesto con la fórmula.
- 60.-



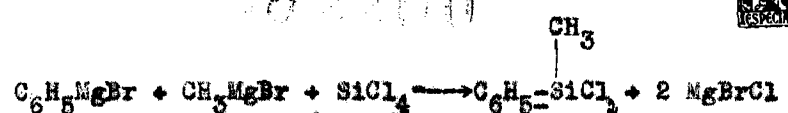
- en donde A es un radical arílico (halogenado o no) y X es un átomo de halógeno, específicamente un átomo de cloro. El producto hidrolizado se deshidrata para formar la correspondiente silicona a temperatura normal (ambiente), o más rápidamente a temperaturas elevadas y a presiones atmosféricas o subatmosféricas.
- 65.-

- Para que los técnicos entiendan mejor como se puede llevar a cabo este invento, doy a continuación el siguiente ejemplo aclaratorio:
- 70.-

- (1) Se mezclaron soluciones etéreas de 1.35 moléculas de bromuro fenilmagnesio y de 2.19 moléculas de bromuro de metilmagnesio y se incorporaron lentamente a una solución etérea de 1.9 moléculas de tetraclorosilicona. La reacción se agitó y calentó, sometida a reflujo, durante varias horas. Se forman derivados metilfenílicos de tetraclorosilicona de acuerdo con diversas reacciones, de las que es ejemplo la siguiente:
- 75.-

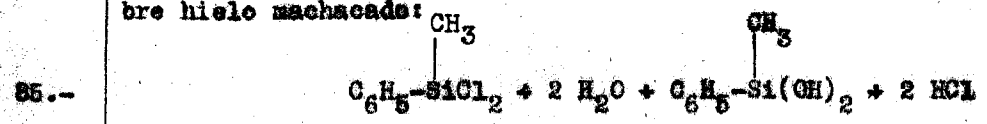


159900



80.- (2) De la solución etérea clara se decantaron las sales sólidas de magnesio.

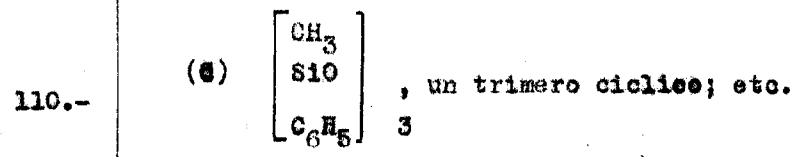
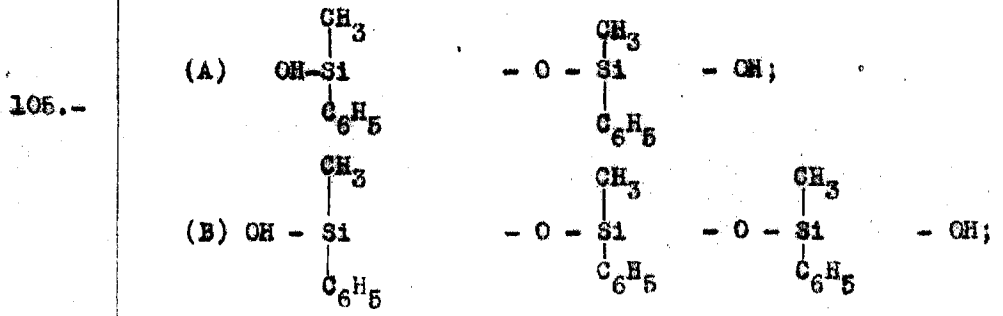
El dicloruro de metilfenilmagnesio contenido en esta solución etérea se hidrolizó vertiendo la solución en frío sobre hielo machacado:



90.- (3) Los compuestos hidroxidos resultantes silicóles se lavaron con agua para eliminar el exceso de ácido, después de lo cual se condensaron parcialmente en siliconas, destilando el eter y parte del agua. Los productos parciales de condensación resultantes son insolubles en agua, pero solubles en disolventes orgánicos, o sea, benceno, tolueno, etc.

95.- A la masa de eter libre se añadió tolueno y la solución se hirvió lentamente durante varias horas para destilar más agua de condensación, dejando un polimero líquido más viscoso. Esta masa resinosa, viscosa y pardusca puede usarse directamente para revestir y como barniz de impregnación.

100.- Naturalmente, se sobreentiende que la condensación de un silicol a una silicona es una reacción simple, sino de deshidratación gradual. Por lo tanto, este producto líquido de condensación parcial (o polimerización), en solución de tolueno, es probablemente, en su mayor parte, una mezcla de polimeros a productos de condensación de los tipos

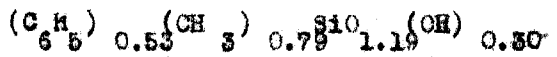




152200

Dakt. 67.407.

115.- (4) El producto de la operación anterior puede polimerizarse o condensarse aún más por tratamiento térmico adicional. Por ejemplo, puede polimerizarse en capas delgadas calentándolo durante 30 minutos a 120° C. para eliminar el disolvente (tolueno), seguido por calentamiento ulterior a temperatura entre 150° a 225° C., o sea 175° C. durante 15 a 25 minutos. Las capas más espesas requieren más tiempo, por ejemplo, 3 horas a 175° C. El polímero resultante es tenaz, fuerte, no adherente, se ablanda con el calor pero no se licua y es inodoro en frío. Representa una combinación en un material de las propiedades de las metilsiliconas con gran contenido de silicona y termo-estables con las propiedades de las arilsiliconas resistentes a la oxidación. Es un excelente aglutinante, que adhiere eficazmente masas de fibras de cristal. Un análisis de esta composición demuestra que entra en la fórmula



130.- El calentamiento ulterior endurece la resina por condensación continuada. Las muestras de lana de vidrio, tratadas con la resina menos polimerizada y dejadas condensarse después "in situ" no acusaron resquebrajamiento de la resina o cualquier otro signo óptico de deterioración, después de un mes sometidas a 175° C.

135.- En las metilarilsiliconas de este invento los grupos metílico y arílico pueden unirse a cualquiera o a todos los átomos de silicona en la molécula, o puede unirse un grupo metílico a un átomo de silicona y un grupo arílico a otro átomo de silicona. Ordinariamente la silicona polimérica tendrá en sus moléculas un promedio de uno a dos (como máximo) grupos totales metílicos y arílicos, especialmente grupos metílicos y fenílicos, por átomo de silicona; es decir, la relación media entre la suma de los grupos arílicos y de los metílicos, por átomo de silicona, en el polímero, oscila entre uno y dos, como máximo. Son preferibles las metilarilsiliconas poliméricas que contienen un promedio de menos de dos grupos totales metílico y arílico por cada átomo de silicona. Los productos que tienen buena resistencia térmica y múltiples aplicaciones son polímeros que contienen un promedio de 1 a 1.4, aproximadamente de grupos totales metílicos y arílicos por átomo de silicona. De acuerdo con el presente invento pueden producirse también siliconas que tienen un promedio inferior a uno de

140.-

145.-

150.-



grupos totales metílicos y arílicos por átomo de sílica. La relación media entre los grupos metílicos y los arílicos puede variarse según se desee o según lo exijan las condiciones. Para la mayoría de las aplicaciones de estas nuevas metilarilsiliconas prefiero que el promedio de grupos metílicos por átomo de sílica exceda al promedio de grupos arílicos por átomo de sílica.

155.-

La introducción de átomos de halógeno en el núcleo arílico de estas metilarilsiliconas proporciona resistencia al fuego a los productos finales. Así, pues, mientras la metilfenilsilicona no halogenada se quema al aplicar una llama, la introducción de un átomo de halógeno, específicamente un átomo de cloro, en el grupo fenílico, hace que el producto sea menos inflamable. En forma semejante, la introducción de dos átomos

160.-

de cloro en el grupo fenílico aumenta la resistencia al fuego más que cuando se introduce un sólo átomo. Tales mono y dihalo derivados no son totalmente incombustibles. Por lo tanto, para incombustibilidad óptima conviene introducir, por lo menos, tres átomos de halógeno, o sea, átomos de cloro en

165.-

el grupo fenílico. De la misma forma, con otros derivados arílicos, puede introducirse cualquier número de átomos de halógeno hasta el límite de la potencia combinatoria del núcleo determinado. Si se desea, en lugar de introducir un sólo halógeno, como el cloro, en el grupo arílico, puede introducirse

170.-

una mezcla de halógenos, o sea, una mezcla de cloro y bromo. Las metilarilsiliconas de este invento son, por lo general, de tipo resinoso. En su forma final, como cuerpos poliméricos, ofrecen la ventaja de tener una estabilidad térmica mayor que la de los revestimientos y adherentes ordinarios.

175.-

Los productos de condensación parcial o polímeros, son cuerpos solubles, termoplásticos. Se polimerizan lentamente bajo la aplicación de calor. A medida que se continúa el calentamiento disminuye su solubilidad en los disolventes orgánicos y se endurecen a la temperatura ambiente. Los materiales poliméricos tienen buenas propiedades eléctricas. Los cuerpos muy polimerizados no sufren la influencia del agua y pueden resistir temperaturas de 300° C. durante prolongados períodos sin gran variación de sus propiedades físicas. Los cuerpos muy polimerizados pueden ser masas resinosas infusibles, insolubles, o insolubles e infusibles, dependiendo de sus componentes elementales, las proporciones de éstos y las condi-

180.-

ciones de éstos y las condiciones de aplicación. Los cuerpos muy polimerizados pueden ser masas resinosas infusibles, insolubles, o insolubles e infusibles, dependiendo de sus componentes elementales, las proporciones de éstos y las condiciones de aplicación.

185.-

Los cuerpos muy polimerizados pueden ser masas resinosas infusibles, insolubles, o insolubles e infusibles, dependiendo de sus componentes elementales, las proporciones de éstos y las condiciones de aplicación.

190.-



ciones de polimerización.

195.- Como estas nuevas metilarilsiliconas no tienen muchas de las limitaciones de las sustancias puramente orgánicas, pueden utilizarse ventajosamente con rellenos inorgánicos y fibras, tales como el amianto, mica, fibra de cristal y sustancias similares, para obtener una composición aislante capaz de soportar temperaturas más altas que las que sería posible empleando aglutinantes orgánicos. Esto, a su vez, permite la fabricación de maquinaria eléctrica que funciona a temperaturas más altas.

200.- Para explicar como pueden emplearse como aislantes las composiciones que llevan las metilarilsiliconas descritas, citaré algunos ejemplos:

205.- Puede aplicarse un líquido de revestimiento compuesto, en parte de metilarilsilicona polimerizada, o sea, metilfenilsilicona, y un disolvente volátil a un conductor metálico, tal como un cable de cobre, que después se calienta para evaporar el disolvente y se continua o completa la polimerización de la silicona "in situ". Al fabricar ciertos tipos de conductores eléctricos puede convenir envolver el cable con un material fibroso orgánico o inorgánico, tal como amianto, cristal, algodón o papel, antes de tratarlo con la solución. Otro procedimiento consiste en revestir y, por lo menos, impregnar en parte el conductor envuelto, con una silicona metilarilica, meter el conductor así aislado en la funda y luego calentarla para completar la polimerización de la silicona.

210.- El aislamiento de chapas se puede preparar tratando tejidos orgánicos o inorgánicos de lana o fieltro, o papel, con composiciones que llevan una metilarilsilicona. El aislamiento de chapas puede también prepararse aglutinando sustancias inorgánicas escamosas con una metilarilsiliconas. Por ejemplo, puede usarse una metilarilsiliconá, específicamente metilfenilsilicona, para fabricar productos de mica laminada que llevan escamas de mica pegadas y aglutinadas con la silicona.

215.- Las películas coherentes o placas de arcilla, tales como la bentonita, pueden tratarse ventajosamente con composiciones que llevan metilarilsilicona. La silicona puede apli-

220.-

225.-

230.-



59200

235.- carse fundida o en solución. En la producción de tales planchas de bentonita, se emplean partículas de este material de tamaño ultramicroscópico, que tienen un diámetro máximo de 3000 Å (Ångström), especificando aún más, de unos 500 Å a unos 2000 Å. Pueden embutirse fibras (por ejemplo, cristal), en tales películas o planchas arcillosas, o unirlos de otra forma cualquiera, y el material tratado revestirse con una metilarilsilicona. Estos materiales de bentonita tratada con metilarilsilicona y planchas flexibles de bentonita y fibra de cristal pueden utilizarse ventajosamente para aislamientos eléctricos que hayan de soportar elevadas temperaturas.

240.- Además de su empleo como aislantes, las metilarilsiliconas de este invento pueden utilizarse como revestimientos protectores, por ejemplo, para la base de válvulas eléctricas de cristal y otros artículos que están, o pueden estar, expuestos a condiciones térmicas anormales o a partículas caldeadas en movimiento. También pueden utilizarse para aislamiento en la fabricación de las llamadas pinturas semi-conductoras o de resistencia, y para otras aplicaciones descritas ampliamente en mis solicitudes pendientes n.º. 287.787 y 296.819, que se refieren especialmente a las metilsiliconas y a las arilsiliconas halogenadas.

245.- En ciertos casos puede convenir polimerizar simultáneamente mezclas de composiciones que tienen una relación determinada entre los grupos totales metílicos y arílicos respecto de la silicona en la molécula de cada composición. Esto puede hacerse, por ejemplo, mezclando proporciones adecuadas de cloruros de metilfenilsilicona que contienen un promedio de 1 grupo total metílico y fenílico por átomo de silicona con cloruros de metilfenilsilicona que contienen un promedio de 1.8 grupos totales metílicos y fenílicos por átomo de silicona, hidrolizando la mezcla y deshidratando el producto resultante. En otros casos, pueden mezclarse los productos hidrolizados separadamente y deshidratarlos después. Sin embargo, en estos casos, los componentes se mezclarán antes de que la condensación y polimerización hayan llegado al punto en que los cuerpos se hacen incompatibles. Para otras aplicaciones puede convenir polimerizar las siliconas en forma sólida y luego mezclarlas y pulverizar los materiales para obtener una masa compuesta. De esta y otras formas pueden obtenerse composiciones que llevan metilarilsilicona y que tienen propiedades mejor adaptadas a

255.-

260.-

265.-

270.-



una aplicación determinada.

- 275.- Las metilarilsiliconas, separadas, polimerizadas simultáneamente o mezcladas, de este invento pueden incorporarse a otros materiales para modificar las propiedades de éstos. Por ejemplo, pueden unirse a sustancias tales como el caucho natural y sintético; alquitranes, asfaltos y breas, siendo ejemplos más definidos los alquitranes de madera, los asfaltos de petróleo y las breas vegetales; resinas naturales, tales como resina de madera, copal, goma laca, etc.; las resinas sintéticas, tales como resinas de fenolaldehído, resinas de urea-aldehído, resinas alquídicas modificadas y no modificadas, resinas Cuar, resinas vinílicas, ésteres de ácidos acrílico y metacrílico, etc; materiales celulósicos, tales como el papel, ésteres orgánicos e inorgánicos de la celulosa, tales como nitrato de celulosa (piroxilina), acetato de celulosa, incluso el tricetato, el propionato de celulosa, el butirato de celulosa, etc; ésteres celulósicos, tales como metilcelulosa, etilcelulosa, bencilcelulosa, etc. En ciertos casos, los polímeros duros y quebradizos pueden pulverizarse y utilizarse como rellenos para sustancias como las citadas. En otros casos, especialmente cuando la metilarilsilicona es compatible con la sustancia a que se va a unir, puede estar en la forma de un líquido de polímero blando de poco peso molecular antes de unirse con las sustancias que tiene que modificar.
- 280.-
- 285.-
- 290.-
- 295.-

- Estas nuevas metilarilsiliconas también pueden incorporarse a otros materiales diversos. Por ejemplo, los polímeros duros y quebradizos pueden hacerse plásticos añadiendo un agente plastificador adecuado, o las siliconas de menor punto de reblandecimiento pueden utilizarse para dar plasticidad a otras sustancias normalmente quebradizas.
- 300.-

- Los polímeros de poco peso molecular descritas aquí también pueden disolverse o mezclarse con aceites, tales como el de linaza, el de semillas chinas, el de perilla, el de la soja etc. solos o mezclados con disolventes, pigmentos, sustancias plastificadoras, sustancias cocantes y otros componentes para revestimiento, obteniendo productos que, aplicados a una base y secados al aire o cocidos, tienen una gran resistencia térmica.
- 305.-
- 310.-

Pueden fabricarse productos laminados superponiendo capas de materiales fibrosos orgánicos o inorgánicos, revestidas

152200



315.- e impregnadas de una metilarilsilicona, y luego pegando las láminas por calor y presión. Con estas nuevas siliconas también pueden obtenerse sustancias de moldear y artículos moldeados. Si se desea, antes de moldear, se pueden incorporar a tales composiciones materiales para rellenar, tales como amianto, fibras de cristal, talco, polvos de cuarzo, serrín, etc. Los artículos moldeados se forman con estas composiciones mediante calor o mediante calor y presión de acuerdo con métodos que se emplean mucho en las artes plásticas.

320.-



N O T A.-

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta patente de invención en España, por veinte años, son los siguientes:

- 325.- 1). Un procedimiento para la obtención de metilarilsiliconas, caracterizado por el hecho de entrar en su composición una materia compuesta de metilarilsilicona, una materia compuesta de metilhaloarilsilicona, metilarilsilicona, metilhaloarilsilicona, metilarilsilicona polimérica, metilhaloarilsilicona polimérica, metilfenilsilicona polimérica y metilclorofenilsilicona polimérica.
- 330.- 2). Un procedimiento para la obtención de metilarilsiliconas, caracterizado por el hecho de entrar en su composición una materia compuesta de una mezcla de polímeros de metilarilsiliconas.
- 335.- 3). Un procedimiento para la obtención de metilarilsiliconas, caracterizado por el hecho de entrar en su composición una composición resinosa formada de metilarilsilicona polimérica, en la que la relación media entre la suma del grupo metílico y la del arílico, por átomo de silicóna, no excede de dos.
- 340.- 4). Un procedimiento para la obtención de metilarilsiliconas, caracterizado por el hecho de entrar en su composición un producto compuesto de metilhaloarilsilicona polimérica, en la que la relación media entre la suma del grupo metílico y la del halocarílico, por átomo de silicóna, no excede de dos.
- 345.- 5). Un procedimiento para la obtención de metilarilsiliconas, caracterizado por el hecho de entrar en su composición un producto compuesto de metilfenilsilicona polimérica, en el que la relación media entre la suma del grupo metílico y la del fenílico, por átomo de silicóna, es inferior a dos.
- 350.- 6). Un procedimiento para la obtención de metilarilsiliconas, caracterizado por el hecho de entrar en su composición metilfenilsilicona polimérica, en la que la relación media entre la suma del grupo metílico y la del fenílico, por átomo de silicóna oscila entre uno y dos.
- 355.- 7). Un procedimiento para la obtención de metilarilsiliconas, caracterizado por el hecho de entrar en su composición metilfenilsilicona polimérica, en la que la relación media entre la suma del grupo metílico y la del fenílico, por átomo de silicóna oscila entre uno y dos.



360.- cona, caracterizada por el hecho de entrar en su composición metilclorofenilsilicona polimérica, en la que la relación media entre la suma del grupo metílico y la del clorofenilico, por átomo de silicea, oscila entre uno y dos.

365.- 8). Un procedimiento para la obtención de metilarilsiliconas, caracterizado por el hecho de entrar en su formación una composición líquida, para revestir, que contiene un disolvente volátil y una metilarilsilicona soluble, parcialmente polimerizada.

370.- 9). Un procedimiento para la obtención de metilarilsiliconas, caracterizado por el hecho de poder formar parte de las mismas un artículo manufacturado, con una base que tiene un revestimiento del que forma parte una metilarilsilicona polimérica.

375.- 10). Un procedimiento para la obtención de metilarilsiliconas, caracterizado por el hecho de emplearse un método para preparar nuevos compuestos químicos, que comprende la hidrólisis de una masa que contiene un compuesto con la fórmula:



380.- en donde A es un radical arílico y X un átomo de halógeno, y la deshidratación del producto hidratado.

11). "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE METILARILSILICONAS", todo tal y conforme se describe en la presente memoria la cual consta de 383 líneas.

Madrid, 20 de marzo de 1.941.

R. K.
J. Abb