

179004

P. 5902.-

Docket 71608.-



21

47

179004

21 JUL 1947

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de INTERNATIONAL GENERAL ELECTRIC COMPANY,
INCORPORATED, entidad norteamericana, establecida en
570 Lexington Avenue, Nueva York, N. Y. Estados Uni-
dos de América, por:

"UN METODO DE PREPARAR ELASTOMEROS DE SILICONA"

- 0 -

El presente invento se refiere a nuevos cauchos
o elástómeros sintéticos que comprenden silicona dimetífica
polímera, y a su preparación.

El invento se basa en el descubrimiento de que
5 pueden prepararse gomas por el tratamiento adecuado de sili-
conas dimetíficas; también de que tales gomas pueden mezclar-
se con materias de carga, etc., y moldearse o expulsarse



179004

a presión a través de matrices ("extrusión") para formar productos que muestran todas las características físicas, tales como elasticidad, compresibilidad, etc., de los cauchos conocidos, naturales y sintéticos. Los productos elastómeros del invento poseen resistencias aceptables a la tracción y pueden alargarse o estirarse en la misma forma que los elastómeros conocidos. Los productos se caracterizan por su flexibilidad a bajas temperaturas (-60°) y especialmente por su resistencia al calor. Se ha comprobado que retienen sus deseables propiedades, similares a las del caucho, cuando se calientan durante largos periodos de tiempo a temperaturas elevadas de $150-200^{\circ}$, sin deterioro.

Las siliconas dimetílicas que se ha comprobado son adecuadas para la preparación de elastómeros que poseen las propiedades arriba citadas, son las obtenidas por hidrólisis de un dihalogenosilano de dimetilo puro o virtualmente puro, tal como el el dimetildiclorosilano o un silano equivalente sustituido por metilo, tal como el dimetildietoxisilano, con dos grupos metilo, y dos átomos o grupos hidrolizables unidos a los átomos de silicio. Aunque la expresión "silicona dimetílica" se ha empleado en términos generales para designar productos complejos de condensación que contienen un promedio de dos grupos metilo por átomo de silicio, en esta Memoria y en las reivindicaciones anejas se usa como refiriéndonos a una silicona en la cual la totalidad, o virtualmente la totalidad, de los átomos de silicio están unidos a dos grupos metilo.

La naturaleza de las siliconas dimetílicas em-



179004

218547

pleadas en la práctica del presente invento puede describirse mejor haciendo referencia a su preparación. En la preparación de halogenosilanos metilicos (haluros metilicos de silicio), por ejemplo se obtiene una mezcla de halogenosilanos metilicos de la fórmula $(\text{CH}_3)_a \text{SiX}_{4-a}$, donde X es un átomo de halogeno y a es un numero igual a 1, 2 o 3. Por destilación fraccionada, los compuestos individuales pueden aislarse en estado virtualmente puro, dependiendo el grado de pureza de la naturaleza del substituyente X así como de la eficiencia del aparato destilador. Por ejemplo, en la destilación fraccionada de una mezcla de clorosilanos metilicos se obtiene dimetildiclorosilano a una temperatura de destilación de unos 70° a 760 mm. Como ocurre en la mayoría de los procesos de destilación, el dimetildiclorosilano no es absolutamente puro sino que de ordinario contiene algo de metiltriclorosilano que hierve a unos 66°. Para los fines del presente invento se puede emplear el producto de la hidrólisis de cualquier fracción de dimetildiclorosilano que no contenga mas de 2 mols. % de metiltriclorosilano. Parece que los mejores elastómeros se obtienen a partir de los productos de la hidrólisis de una fracción de dimetildiclorosilano que no contenga más de 0.5 mol % de metiltriclorosilano. En otros términos, los productos de la hidrólisis que se comprueba son útiles en la práctica del invento y a los que, en lo que sigue, se hará referencia de un modo genérico como siliconas dimetilicas, son los que tienen una relación metilo/silicio de 1.98 a 2 y, con preferencia, de 1.995 a 2.

La transformación de dichas siliconas líquidas,



1947

179004

oleosas o cristalinas, en un elastómero de acuerdo con el invento se cree que es debida a una reagrupación de las respectivas unidades $-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ de los polímeros en polímeros de peso molecular en extremo elevado que pueden describirse mejor como gomas. Esta transformación puede llevarse a cabo en varias maneras. Los tratamientos catalíticos que se ha comprobado son adecuados comprenden, en términos generales, poner en contacto la silicona dimetílica con cloruro férrico, hexahidrato, o con óxido férrico y cloruro de aluminio, o con fosfato tricresílico clorado, hasta que se forme una goma. Esta goma se trabaja luego en los rodillos mezcladores ordinarios usados en el tratamiento del caucho, hasta que se consigue la deseada consistencia para el moldeo o la extrusión. Durante esta operación pueden añadirse más catalizador y más material de carga. Después de haber recibido la forma deseada, el caucho sintético puede seguir curándose o vulcanizándose calentándolo en una estufa hasta que se obtiene el deseado grado de vulcanización.

La silicona dimetílica líquida que se emplea como material de partida puede obtenerse hidrolizando un di-clorosilano dimetílico, puro o virtualmente puro, en agua, en ácido clorhídrico, o en una solución de cloruro férrico. Aunque el método de hidrólisis no es crítico, se prefiere usar un proceso que dé un producto líquido que contenga un mínimo de polímeros de bajo punto de ebullición. Tales productos se obtienen, por ejemplo, cuando la hidrólisis se lleva a cabo en una solución de cloruro férrico.

Habiendo descrito el invento en sus conceptos



179004

generales, se dan los ejemplos específicos siguientes que ilustran cómo puede llevarse a la práctica:

Ejemplo 1.

Se preparó una silicona dimetílica añadiendo
5 lentamente 600 partes de fracción dicloruro de silicona
dimetílica a una solución de 540 partes de ácido clorhídri-
co 37% en 460 partes de agua. Luego se añadieron como 600
partes de agua y la mezcla resultante se dejó separar en
dos capas. La capa oleosa de silicona dimetílica se lavó
10 con agua adicional y se secó sobre sulfato sódico anhidro.
Después de separación del sulfato sódico por filtración,
el líquido oleoso se destiló para separar las sustancias
de bajo peso molecular de punto de ebullición inferior a
190°. El material oleoso subsistente, de elevado punto de
15 ebullición, se mezcló con 75% de su peso de óxido férrico
y 1,25% de cloruro de aluminio anhidro. Cuando esta mezcla
se calentó a 130° la viscosidad de la mezcla descendió
al principio y luego creció rápidamente hasta que toda la
masa se convirtió en un sólido. Esta masa se trabajó sobre
20 rodillos para caucho durante 1/2 hora aproximadamente a 125°,
se laminó, y las láminas se moldearon entre platinas calen-
tadas durante diez minutos a 150°. La lámina moldeada como
de 1,27 mm. de espesor, se siguió curando por calentamiento
en una estufa a 200° durante 15 minutos. Esta duración de
25 calentamiento sirvió para hacer resaltar la resistencia
definitiva de la lámina, ya que en sus propiedades se notó
poco o ningún cambio después de un calentamiento adicional
de 17 horas a esta temperatura. La hoja curada tenía una



L. 1941

179004

gran elasticidad, un alargamiento de más de 100%, y era flexible a -60° . Su resistencia al deterioro a elevadas temperaturas queda evidenciada por el calentamiento a 200° durante 17 horas.

5 Como material de partida del Ejemplo 1 se empleó una fracción líquida de silicona dimetílica de elevado punto de ebullición. Cuando en la preparación de elastómeros se usan siliconas dimetílicas de bajo punto de ebullición, 10 solas o mezcladas con las fracciones de elevado punto de ebullición, se prefiere tratarlas con pequeñas cantidades de un cloruro de hierro tal como $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para convertir las 15 sustancias de bajo punto de ebullición, o sus mezclas, en gomas de elevado peso molecular.

Ejemplo 2.

15 Unas 60 partes de una mezcla líquida de polímeros de silicona dimetílica de bajo punto de ebullición, consistente esencialmente en siliconas dimetílicas pentámeras y hexámeras, se mezcló con 1% de su peso de cloruro férrico hexahidratado y la mezcla resultante se calentó a 180° hasta 20 que se hizo muy viscosa. Al enfriar en una cápsula plana, se solidificó inmediatamente a la forma de una goma elástica amarillo verdosa. Esta goma se disolvió en tolueno y se filtró a través de lona para separar las partículas sólidas de cloruro férrico suspendidas en ella. Después de haber 25 evaporado virtualmente todo el tolueno, 31.5 partes del producto resultante se mezclaron con 13.5 partes de óxido férrico para formar una masa roja pastosa. Al añadir 0.4 partes de AlCl_3 y calentar a 150°C , el material se convirtió



1947

179004

en un sólido elástico que se trabajó durante 15 minutos sobre rodillos calientes, aumentándose la temperatura de los rodillos desde 75° a 125° durante el periodo de trabajo. El producto se moldeó en forma laminar prensándolo durante 10 minutos entre platinas calientes mantenidas a 150°. La lámina resultante era flexible, elástica y bastante resistente. El ulterior calentamiento en una estufa a 150-200°, mejoró la resistencia de la lámina. El material curado se asemejaba al producto del Ejemplo 1.

10 Ejemplo 3.

Una mezcla de siliconas dimetílicas de bajo punto de ebullición, compuesta principalmente del trimero y del tetramero se calentó con una pequeña cantidad de cloruro férrico hidratado. Se obtuvo un líquido amarillo viscoso, que se solidificó en forma de goma al enfriar. La goma pudo mezclarse con materias de carga, tales como TiO_2 , etc., en el molino, para formar un elastómero sintético.

15 El tratamiento catalítico con cloruro férrico puede también realizarse en solución en un disolvente inerte tal como el tolueno, por ejemplo, en cuyo caso puede ser deseable aumentar la cantidad de cloruro férrico hasta aproximadamente 2%. Al expulsar el disolvente por destilación y enfriar, se obtuvo una goma tenaz y elástica. El tratamiento puede también realizarse en ausencia de disolvente y a 20 la temperatura ambiente, pero a dichas temperaturas el tiempo requerido para obtener una goma puede prolongarse.

25 Ejemplo 4.

Un polímero líquido de silicona dimetílica,



179004

de punto de ebullición superior a 190° se mezcló con 67% de su peso de óxido férrico, y 1.67% de fosfato tricresílico clorado que contenía cloro en las cadenas laterales alifáticas. La mezcla se calentó a 180° durante 1/2 hora y a 150° durante 1 hora y se trabajó en rodillos para caucho a 125° durante 1/2 hora. En dichos rodillos, y a 80° , se incorporó 1.67% adicional de fosfato tricresílico clorado. La hoja se moldeó durante 10 minutos a 150° y se siguió curando hasta obtener un producto flexible y parecido al caucho, por calentamiento en una estufa a 150° durante 25 minutos y a 195° durante 2 1/4 horas.

Ejemplo 5.

Una goma obtenida tratando una silicona dimetílica con cloruro férrico se trabajó con negro de humo y a una pequeña cantidad de fosfato tricresílico clorado a 200° . El elastómero curado resultante era más fuerte que el elastómero, cargado con óxido férrico, del Ejemplo 1.

Ejemplo 6.

44 partes de silicona dimetílica líquida se mezclaron con 26 partes de dióxido de titanio, 3 partes de óxido férrico y 0.4 partes de cloruro de aluminio. La mezcla se calentó a 100° hasta que se formó una masa semejante al caucho. El producto se mezcló sobre los rodillos, a 130° , con 0.5 partes adicionales de $AlCl_3$ hasta que se consiguió la deseada consistencia para la extrusión. Este material se expulsó luego en forma tubular a 200° . La resistencia del material expulsado se mejoró por ulterior calentamiento a 200° - 275° .



179004

Si se desea, parte de la polimerización puede realizarse durante la preparación del material líquido de partida. Se ha comprobado que la cantidad de polímeros de bajo peso molecular en el líquido puede disminuirse desde el 40-50% usualmente obtenido por hidrólisis del diclorosilano dimetílico en agua en exceso a menos de 20%, usando una solución de cloruro férrico como agente de la hidrólisis.

Ejemplo 7.

200 partes de diclorosilano dimetílico se añadieron a 500 partes de cada uno de tres agentes de hidrólisis que contenían 10, 20 y 40% de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Las capas oleosas resultantes se sometieron a extracción con éter, se secaron con sulfato sódico anhidro, y se aislaron por evaporación del éter. La viscosidad relativa de los tres productos se encontró que aumentaba con la concentración del cloruro férrico usado y que aquella parte del aceite que destilaba por debajo de 190° resultó disminuir del 13.7% a 9.6% a medida que la concentración de cloruro férrico aumentaba de 10% a 40%. Los productos podían convertirse en elastómeros calentando como se describe en los Ejemplos 2 y 3.

Los nuevos elastómeros y cauchos sintéticos de silicón dimetílico, según el invento, son útiles en aplicaciones en que se requieren materiales con propiedades análogas a las del caucho, tales como empaquetaduras, aislamiento eléctrico, por ejemplo aislamiento de conductores, amortiguadores de choques, etc. Debido a su extraordinaria resistencia al deterioro a las temperaturas elevadas, son especialmente útiles en las aplicaciones en que fracasan los cauchos naturales u

179004

179004



2151047

otros cauchos sintéticos debido al efecto perjudicial del calor. Los elastómeros de silicona dimetílica están además dotados de la propiedad de conservar su flexibilidad a las bajas temperaturas.

5 Ha de entenderse que el invento no queda restringido a las materias de carga que se han mencionado. Además de las especificadas en los ejemplos, las materias de carga que pueden emplearse en la práctica del invento son los blancos, litopón, talco, óxido de cinc, y los otros materiales sólidos finamente divididos que se emplean como materiales de carga para los cauchos naturales y sintéticos conocidos.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 14 de marzo de 1944, bajo el número 526.473, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A - O -

20 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:

1º. - Un método de preparar elastómeros de silicona, caracterizados por tratar, preferiblemente al calor,

179004

21



179004

5 siliconas dimetílicas líquidas, oleosas o cristalinas, o sus mezclas, con materiales de contacto consistentes en haluro de hierro, o en óxido de hierro y un compuesto, tal como el cloruro de aluminio, que sea capaz de liberar cloruro de hidrógeno, o de fosfato tricresílico clorado en la cadena lateral, o por tratar dichas siliconas dimetílicas o sus mezclas con combinaciones de estos materiales de contacto, si se desea en presencia de materiales de carga.

10 2º. - Un método según se reivindica en el punto 1º, en el cual el material de partida de silicona dimetílica tiene una relación metilo-silicio de 1.98 a 2.0, con preferencia de 1.995 a 2.0.

15 3º. - Un método según se reivindica en los puntos 1-2, caracterizado por someter el elastómero formado a una cura por calentamiento, antes o después de su moldeo.

4º. - Un método según se reivindica en los puntos 1-3, en el cual al menos una parte del proceso se realiza sobre rodillos mezcladores.

20 5º. - Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual las sustancias de contacto, los materiales de carga o ambos, se añaden en varias etapas al material de silicona dimetílica.

25 6º. - Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual se tratan siliconas dimetílicas con una sustancia de contacto, tal como el cloruro férrico, si se desea en presencia de un disolvente, a fin de incrementar la cantidad de siliconas dimetílicas de elevado punto de ebullición, y luego se someten a ulterior tratamien-



179004

to con sustancias de contacto o materiales de carga, o con ambos, después de separar el disolvente, si es necesario.

7º. - Un método según se reivindica en
5 cualquiera de los puntos anteriores, en el cual como material de contacto se usa óxido férrico y una pequeña cantidad de cloruro de aluminio.

8º. - Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual se emplea como
10 material de partida dimetilsiliconas obtenidas hidrolizando diclorosilano dimetílico con ácido clorhídrico concentrado.

9º. - Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 - 7, en el cual como material
15 de partida se usan dimetilsiliconas obtenidas hidrolizando diclorosilano dimetílico con una solución acuosa de cloruro férrico.

10º. - Un método según se reivindica en los puntos 1-6 y 9, en el cual como material de contacto
20 se usa cloruro férrico hexahidrato.

11º. - Un método de preparar elastómeros de silicona dimetílica, caracterizado por tratar una silicona dimetílica con una pequeña cantidad de cloruro férrico hidratado, mezclar el producto resultante con
25 óxido férrico y una pequeña cantidad de cloruro de aluminio, y calentar el producto resultante para obtener un material elástico curado.

12º. - Un método de preparar elastómeros



179004

de silicona.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

14 NOV 1947
Alberto de Elzaburu
For Power
[Signature]