

1 8 4 0 3 9



1 8 4 0 3 9

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

a favor de :

SOCIEDAD ANONIMA CROS, de nacionalidad española, domiciliada en Barcelona, Paseo de Gracia, 56

por :

" Procedimiento de modificación y estabilización de esteres de silicio "

M e m o r i a d e s c r i p t i v a .

La presente invención se refiere a un procedimiento de modificación y estabilización de los esteres de silicio destinados a aplicaciones como composiciones de revestimientos, v.gr., resistentes al fuego, y a otras aplicaciones, como aglutinantes en la producción de objetos moldeados, etc.

El término empleado en esta memoria y en sus reivindicaciones con la designación de "silicilo" significa y representa los compuestos químicos del grupo de los esteres de silicio correspondientes al ácido silícico y más concretamente los silicanos de oxi-alquilos, oxi-arilos y oxi-aril-alquilos. Tales compuestos, como se sabe se hidrolizan al ser tratados con agua;



según la cantidad de agua empleada uno o más de los grupos esterificados se convierten en grupos hidroxilos, dejando en libertad el correspondiente alcohol o fenol. En presencia de la suficiente cantidad de agua para hidrolizar por completo el ester en el caso de los silicanos de tetra-oxi-alquilo se forma ácido silícico y finalmente sílice hidratada. Esta reacción se acelera en presencia de ácidos minerales.

Si la cantidad de agua empleada en la hidrólisis corresponde a $1\frac{1}{2}$ mol. de H_2O o más por cada mol. de ester de silicilo, la gelificación y la formación de la capa tiene lugar con o sin aceleradores. Tales líquidos tienen muy pocas aplicaciones porque son inestables y forman geles más o menos rápidamente (según el contenido de hidroxilo) durante el almacenaje y por tanto no pueden aplicarse como composiciones de revestimientos. Pero, por otra parte, si el agua añadida es inferior a $1\frac{1}{2}$ mol. por mol. de ester de silicilo, v.gr., para reemplazar sólo uno de sus grupos oxi-alquilos o bien oxi-arilos por un grupo hidrolizado, se mantiene la estabilidad y el líquido puede almacenarse por un largo tiempo sin tener lugar la gelificación, porque no se descompone, ni polimeriza, ni se condensa, pero en este caso no formará capa y tampoco podrá aplicarse como composición de revestimientos.

La presente invención está fundada en el hecho de que la adición de una pequeña proporción de piperidina al ester de silicilo, al que se ha añadido una cantidad de agua inferior a $1\frac{1}{2}$ mol. por mol. de ester, da un líquido estable que puede formar capa. Al añadir más agua al líquido así preparado tiene lugar la gelificación en un tiempo proporcional a la cantidad de piperidina presente. Este descubrimiento constituye la base de la presente patente, siendo un objeto de ella la producción de un líquido estable, el cual por adición de agua simplemente forma el gel dentro de un tiempo que puede regularse a voluntad, y que permite las varias manipulaciones requeridas antes de la gelificación.

Si bien el invento no depende de ninguna teoría acerca de este hecho, se supone que este sorprendente resultado se debe a la formación de una condensación previa y polimerización al mis-



Según el presente invento, por tanto, los ~~requeridos~~ de composición tal para formar con el agua capas de revestimiento contienen un ester de silicilo como se ha definido antes y una proporción no superior a 5 % en peso de piperidina, morfolina, 5 ciclohexilamina, dicitclohexilamina u otra base orgánica de una basicidad del mismo orden de equivalencia de la piperidina y morfolina.

El distintivo particular de este invento queda indicado en el párrafo anterior y se refiere a la composición líquida estable que forma capas y que está constituida por un ester 10 de silicilo con un hidroxilo, correspondiente al obtenido por adición de $1 - 1 \frac{1}{2}$ mol. de H_2O por mol. de ester, juntamente con un contenido no superior al 5 % de los productos citados o sus equivalentes. La ventaja de estas composiciones está en 15 que el agua debe añadirse por el consumidor en una cantidad siempre aproximadamente igual para conseguir la gelificación.

Con este invento puede acelerarse la formación de capas y geles de los esteres de silicilo parcialmente hidrolizados, añadiendo alguno de los productos citados anteriormente en una 20 fase anterior a la gelificación y antes o después de la correspondiente agua para la requerida hidrólisis.

La cantidad de piperidina, morfolina, ciclohexilamina, dicitclohexilamina, monoetanolamina, etc., que se debe emplear variará según se desee obtener más o menos rápidamente la ge- 25 lificación del producto después de su aplicación. Se ha observado que en la mayor parte de aplicaciones es conveniente de 1 a 5 %. Una añadidura inferior a 1 % resulta de acción demasiado débil en la mayoría de los casos; si se añade más del 5 % resulta la gelificación demasiado rápida y no da tiempo para 30 las operaciones requeridas antes de su empleo. La proporción de un 2 % resulta la más conveniente en la práctica.

Esta composición encuentra aplicación en numerosos casos, v. gr., como impermeabilización al agua y resistencia al fuego, como componente de revestimientos y como aglutinante. Para es- 35 tas aplicaciones puede conservarse almacenada casi indefinida-

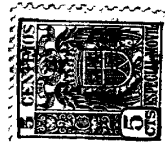


mo tiempo de los productos que quedan en forma de dispersión estable en el alcohol liberado. Parece que la piperidina provoca esta reacción, de manera semejante a la acción de los ácidos minerales que provocan la hidrólisis del ácido silícico con precipitación de sílice anhidra. La reacción que tiene lugar, en la que están presentes 1 - 1½ mol. de agua por mol. de ester, puede ser ésta :



Aunque esta reacción puede tener lugar en esta forma, se ha observado que los esteres de silicilo que contienen una pequeña cantidad de piperidina (no superior al 5%) dan composiciones que forman capas y resultan termoendurecibles, cuando se añade una cantidad de agua correspondiente a 1 - 1½ mol. por mol. de ester. El agua puede añadirse antes o después de la adición de la piperidina, o puede estar presente en el alcohol o fenol empleado en la obtención del ester de silicilo. Puede obtenerse un ester de silicilo puro y añadirse la piperidina. El consumidor en este caso deberá añadir la cantidad ^{total} de agua para la hidrólisis parcial. Resulta, sin embargo, más económico usar un alcohol acuoso en la obtención del ester de silicilo, en cuyo caso la mezcla de piperidina y ester contendrá ya algo de la cantidad de agua necesaria para la hidrólisis y por tanto el resto del agua necesaria sólo será lo que tendrá que añadirse después.

Se ha observado también que la morfolina actúa en todos los casos en forma semejante a la piperidina, considerándose como un equivalente químico de ésta. Y no solamente la morfolina puede actuar como equivalente de la piperidina, sino también otras bases orgánicas del mismo orden de basicidad. Mas particularmente se ha encontrado que la ciclohexilamina y dicitclohexilamina son también muy apropiadas para conseguir los mismos efectos y aun tienen la ventaja de ser más baratas que la piperidina.



mente. Cuando se emplea como aglutinante debe diluirse en agua para que el contenido en hidroxilo sea superior al correspondiente a la adición de $1 \frac{1}{2}$ mol. de agua por mol. de ester.

==== N O T A ====

5 Se reivindica como objeto de esta patente:

1) Un procedimiento de modificación y estabilización de esteres de silicilo consistente en tratar estos esteres con una proporción no superior al 5 % aproximadamente en peso de piperidina o morfolina o ciclohexilamina o dicitclohexilamina o monoetanolamina o cualquier otra base orgánica de basicidad semejante a la de la piperidina.

2) Un procedimiento según la reivindicación 1) caracterizado por tener el ester de silicilo parcialmente hidrolizado y con un contenido en hidroxilo correspondiente al obtenido por adición de $1 - 1 \frac{1}{2}$ mol. de agua por mol. de ester.

3) Un procedimiento según la reivindicación 1) en el que la proporción de piperidina o sus productos equivalentes puede variar de 1 a 5 %.

4) Un procedimiento según la reivindicación 2) en el que el ester de silicilo parcialmente hidrolizado es un ester etílico.

5) Un procedimiento de modificación y estabilización de esteres de silicilo.

Esta memoria consta de 5 páginas escritas por una sola cara.

Barcelona 4 de junio de 1948

P.A.