



195386

195386

MEMORIA DESCRIPTIVA QUE PRESENTA D. RAMON ARECHAGA IZA, INDUSTRIAL, DE NACIONALIDAD ESPAÑOLA, VECINO DE BILBAO, CON DOMICILIO EN DICHA POBLACIÓN, CALLE DE HENAO 9-2ª, EN SOLICITUD DE LA CORRESPONDIENTE PATENTE DE INTRODUCCION PARA LA FABRICACION DE RESINAS Y BARNICES DE ETIL, METIL Y FENILSILICONA Y ACEITES Y LIQUIDOS DE METILSILICONA.

Aunque desde hace ya varios años, merced a los trabajos del Dr. Kipping, Profesor de la Universidad de Nottingham, se ha venido estudiando las posibilidades que teóricamente presentaba el silicio, dada su semejanza con otro cuerpo simple y de análoga valencia como es el carbono, base de casi todo nuestro progreso industrial, puede decirse que tan sólo hace unos seis años comenzaron a aplicarse practicamente en Norte América los conocimientos adquiridos al campo de la industria, mediante el logro de la constitución de hidrocarburos de silicio de características análogas a los hidrocarburos orgánicos, pero con una diferencia muy importante y esencial que los distingue fundamentalmente, y que es la que proporciona a aquellos sus más valiosas propiedades.

Efectivamente, en los hidrocarburos normales los átomos de carbono están ligados directamente entre sí y, sin embargo, en los hidrocarburos de silicio o "silico-

105386



-2-

quetones", nombrados vulgarmente "silicones", cada átomo de 5-silicio está ligado a un átomo contiguo de oxígeno a la vez que también el radical hidrocarburo. De aquí se produce la fundamental diferencia y características de los silicones, al ser compuestos semiorgánicos situados por tanto entre las dos ramas tradicionales de la Química, ya que vienen por 6-ello a disfrutar de propiedades intermedias entre los compuestos inorgánicos y orgánicos.

Aparte de ello presentan la característica de poder ligarse en cadena, deteniéndose su crecimiento mediante la interpolación de una unidad bloqueadora (radical hidro-7-carburo), pudiendo hacerse la ligazón en cadena recta o verificarse en relación con las moléculas adyacentes mediante enlaces transversales, a fin de formar estructuras tridimensionales.

En tres grandes grupos pueden agruparse estos pro-8-ductos: Las resinas, los líquidos de viscosidad variable y el caucho semi-orgánico; teniendo todos ellos dos propiedades fundamentales. Una es su gran estabilidad térmica. La otra su magnífica impermeabilidad al agua. La causa de su estabilidad térmica radica en la afinidad existente entre el si-9-licio y el oxígeno, la cual exige una gran cantidad de energía para verificar su rotura. Esta cantidad de energía viene a ser de 89,3 unidades (calorías-kilogramo por molécula gramo), cuando la afinidad del carbono por el carbono es de de tan sólo 58,6 unidades, es decir de tan sólo las dos ter-10-ceras partes. La razón de su gran impermeabilidad es la de estar recubierta la cadena principal de "silicio-oxígeno-silicio" por unidades de hidrocarburo que la aislan del

1 05386



-3-

contacto exterior, haciéndola enormemente resistente a la penetración de los líquidos.

11- Es por ello, por lo que estos productos desconocidos en España y cuyo método de fabricación exacta aún no se ha divulgado industrialmente en nuestra Patria, poseen en un grado superior todas las propiedades deseadas en los mejores aislamientos y así se están ya utilizando en Estados Unidos con gran éxito.

Por tal causa y conociendo el proceso de su fabricación industrial, se desea producirlos en España, para lo cual damos a continuación la síntesis exacta de su fabricación, con referencia a la producción de las resinas y aceites de metil-13-etil y fenilsilicona.

PROCESO INDUSTRIAL DE SU FABRICACIÓN.

Para la fabricación que se interesa ha de partirse del llamado cuarzo lácteo, de una pureza del 98,5 al 99 por ciento de sílice (SiO_2). Dicho cuarzo, después de triturado en trozos de unos 50 mm, es lavado convenientemente en un trommel a fin de eliminar sus impurezas de contacto.

A dicho cuarzo se le agrega cobre metálico, en forma de limaduras, en una proporción del 10 %, fundiendo el conjunto en horno eléctrico con carbón de madera, a fin de 15-que éste actúe de reductor (1.250 kgs. de cuarzo, 800 kgs. de carbón y 125 kgs. de cobre metálico), a fin de formar una masa fundida en la que exista silicio elemental en aleación con el cobre.

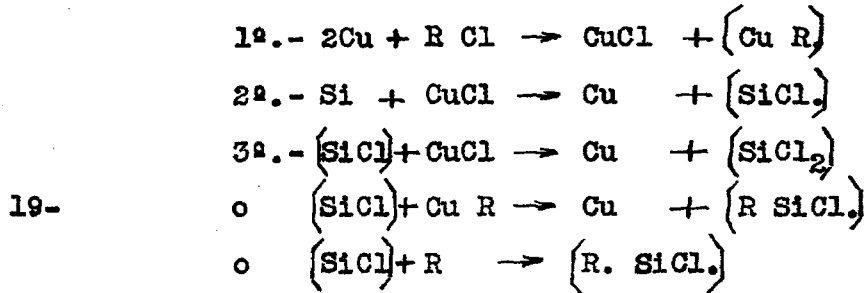
Sobre dicha masa de aleación, colocada en una cámara 16-ra cerrada de reacción, se hace pasar a la temperatura de 300 ° C., una corriente de haluro hidrocarbonado (cloruro



195326

metílico o etílico), dándose lugar a la formación, por la presencia del cobre, que actúa como catalizador, de una mezcla de metil o etilclorosilicanos, a través de la formación 17- de un cobre alquilo y de cloruro cuproso, ya que éste reacciona a su vez con el átomo de silicio más próximo, el cual al resultar parcialmente clorado se torna reactivo, tanto frente al cloruro cuproso como al cobre alquilo y los radicales alquílico libres que se han formado en la descompo- 18- sición del cobre alquilo.

El proceso de la reacción es el siguiente:



El cobre alquilo es inestable a la temperatura de la reacción por lo que pronto se descompone en cobre metálico y radical libre. Igualmente el cloruro cuproso se reduce 20- por el silicio, regenerándose la otra mitad del cobre empleado en el proceso y quedando disponible de nuevo para intervenir en la reacción con el haluro orgánico, dándose lugar, por la reacción de los intermediarios reactivos, a la formación de una mezcla de varios metil o etil-clorosilanos (se- 21- gún el haluro que se emplee) por la adición de grupos radicales a los de silicio clorado, y los cuales responden a la fórmula general $(\text{R})_n \text{Si} (\text{Cl})_{4-n}$ que señala el proceso general de la reacción, y en cuya fórmula n tiene un valor comprendido entre 0 y 4.

22- Igualmente ocurre en la síntesis de los fenilclo-



1 95386

NOV 1950

ro-silanos,partiendo del clorobenceno y del silicio, empleandose en este caso como catalizador la plata en lugar del cobre, ya que la plata en su cloruro se reduce por el silicio, actuando igualmente como elemento transportador de los radi-23-cales alquílicos libres y transfiriendo los átomos de cloro al silicio para dar lugar al proceso general de la reacción, la cual entonces se produce a los 400 ° C.,en lugar de los 300 ° C. señalados anteriormente.

Los cloruros orgánicos de silicio obtenidos, en los 24-cuales existe ya el radical hidrocarburo ligado directamente al silicio, después de condensados por enfriamiento, se separan por destilación fraccionada a las siguientes temperaturas:

	Trimetilclorosilano $(CH_3)_3 Si Cl$	57,6° C.
25-	Metilclorosilano $CH_3 Si Cl_3$	66 "
	Dimetilclorosilano $(CH_3)_2 Si Cl_2$	70 "
	Etilclorosilano $C_2H_5 Si Cl_3$	100 "
	Dietildiclorosilano $(C_2H_5)_2 Si Cl_2$	129 "
	Trietilclorosilano $(C_2H_5)_3 Si Cl$	143,5"
26-	Fenilclorosilano $C_6H_5 Si Cl_3$	199
	Difenilclorosilano $(C_6H_5)_2 Si Cl_2$	303 "
	Trifenilclorosilano $(C_6H_5)_3 Si Cl$	365 "

Todos estos cloruros orgánicos de silicio si son tratados por el agua reaccionan por hidrolisis, formando áci-27-do clorhídrico y productos de condensación de "óxido orgánico de silicio", que es el empleado como base en la estructura molecular de los silicones, ya que esta ligazón de "silicio-oxígeno-silicio" es la que, según ya hemos dicho, les proporciona sus cualidades más distintivas.

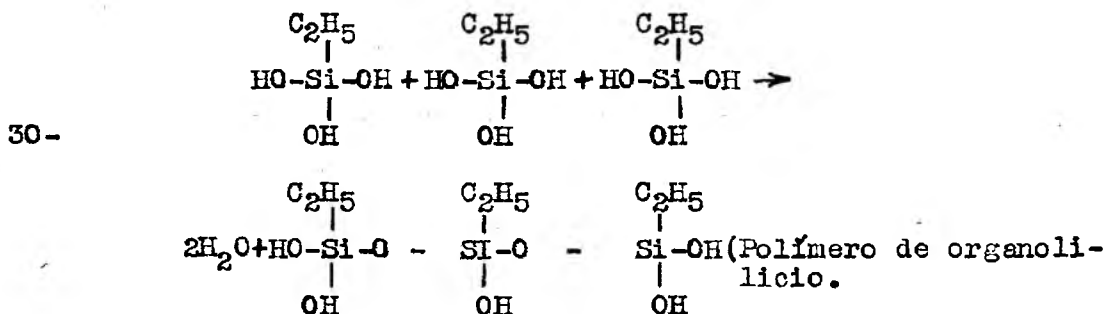


1 5386

28- La reacción se verifica en la forma siguiente, tomando como ejemplo el etil cloro-silano:

$C_2H_5SiCl_3 + 3HOH \rightarrow 3HCl + C_2H_5Si(OH)_3$. Este hidroxí-compuesto o silanol, después de separado del producto de la hidrolisis por un lavado con disolución alcalina, se somete a

29-reacción con moléculas similares, deshidratándose y dando lugar a la formación del polímero, según la reacción siguiente:



ocurriendo igualmente de emplear el metil o fenilclorosilano.

El polímero de organosilicio así formado es sometido a reacción con las moléculas más sencillas que contienen un átomo de silicio, deshidratándose y dando lugar a la construcción de grandes moléculas, que según provengan de la hidrolisis del tricloruro o del dicloruro originan polímeros tridimensionales o en cadena lineal, respectivamente, y los cuales forman productos resinosos o viscosos como consecuencia de dicha estructura.

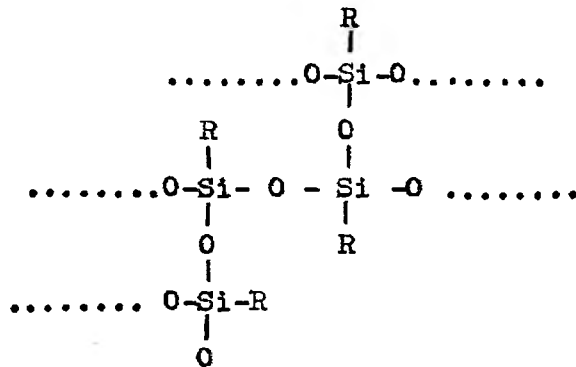
La estructura de los polímeros resinosos producidos por la hidrolisis del tricloruro, es la siguiente:

1 25386



1050

34-



El intervalo de composición de resinas a base de etilsiliconas es el que contiene de 0,5 a 1,5 Radicales etilos por cada átomo de silicio, siendo el promedio mejor para la formación de resinas para revestimientos de alambres y conductores el de un grupo etilo por átomo de silicio, dada la formación de películas de excelente adhesividad y flexibilidad.

36- El intervalo de composición de resinas a base de metil y fenilsiliconas es el que contiene de R/Si una relación de valores de; 1,2,1,3 1,4 y 1,5, llegando a 1,8 para las de revestimientos en forma de película flexible.

Los barnices de silicón se obtienen de estos polímeros resinosos disolviéndolos en tolueno, éter de petróleo o alcohol amílico terciario, con un contenido sólido del 40 al 60 %, y se polimerizan caldeándolos a temperaturas de 225° a 250° C. Ha de tenerse en cuenta que para la formación de barnices y empleo del disolvente, ha de considerarse que el radical etilo ligado al silicio hace que la combinación sea más fluida y soluble, pero el fraguado más lento que cuando las resinas proceden del radical metilo o fenilo por lo

1953-6



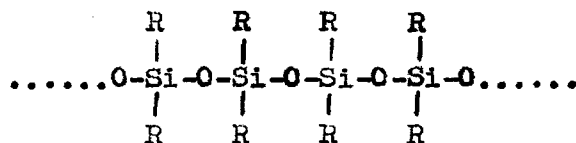
-8-

NOV 1950

que los tiempos de secado varían en la siguiente forma:

39-	HORAS.		
	Temperatura	Resinas fenil metílicas.	Resinas etílicas.
	100	2-3	-
	150	1/2-1	-
40-	175	1/3-1/2	3-4
	200	1/2-1/3	1-2
	225	1/3-1/4	1/2-1
	250	-	1/2-1/3

Las estructuras de los polímeros viscosos resultan-
41-tes de la hidrólisis de los dicloruros, se aprecian en la si-
guiente fórmula parcial.



42- Con estos polímeros pueden obtenerse cadenas de más
o menos longitud, consiguiéndose así el grado de fluidez que
se desee, ya que puede dejarse desarrollar la molécula según
la viscosidad a alcanzar, bantando para detener su crecimien-
to la interpolación de una unidad bloqueadora o radical hi-
43-drocarburo, consiguiéndose así la densidad deseada.

Esta densidad depende, por tanto, de la relación
existente en el carbono y el silicio de la cadena del polí-
mero. Dicha relación es una función lineal del número de uni-
dades y responde a la fórmula:

44-
$$\text{Viscosidad} = 1,74 + 1,49 \log. xKcal.$$

siendo x el número de unidades de silicio que contiene el me-
tilpolisiloxano, que es el aceite, por su escasa variación de vis-
cosidad bajo la influencia de las temperaturas extremas, intere-

1 95336



sa sđlamente para su fabricaci3n industrial.

45- Expuesta,pu3s,la sđntesis completa industrial que interesa,poco queda que explicar con referencia a los aparatos e instalaciones a emplear en dicha producci3n,ya que las operaciones de triturado,lavado y fusi3n del cuarzo en horno el3ctrico,vienen a ser iguales a las ya conocidas para la fabricaci3n del ferro-silicio,pudiendo utilizarse aparatos e instalaci3n id3ntica a los que en la misma se usan.

Asimismo ocurre con las C3maras cerradas de reacci3n,Mezcladoras,Reactores y Destiladores,Estufas y Pl3st3metros,etc., necesarios para las operaciones de cloruraci3n,mezclas,hidrolisis,destilaci3n de compuestos,curado y preparado de los aceites y resinas; todos los cuales vienen a ser an3logos a los ya utilizados en la fabricaci3n industrial de los pl3sticos,principalmente de los derivados del fenolformaldehido,por lo que no se reseñan al resultar completamente conocidos.

Unicamente habr3 de tenerse en cuenta que todas las operaciones a realizar en el almacenaje,fraccionamientos y acarreos deben realizarse evitando cuidadosamente la humedad,ya que aunque los metilclorosilanos no corroen el acero ni los dem3s materiales que se emplean normalmente en la construcci3n de tales aparatos,la humedad debe evitarse cuidadosamente,puesto que puede dar lugar al 3cido clorhđdrico con concentraci3n fuerte,determinando la r3pida corrosi3n de las partes met3licas de aquellos.Por ello,ha de ejercerse una continua vigilancia a fđn de mantener todos los recipientes,incluyendo los colectores de circulaci3n y equipos de destilaci3n,esrupulosamente secos haciendo que 3nicamente el aire que est3

105386

195,386



-10-

convenientemente desecado puede tener acceso al interior de la instalación. Tomándose tales precauciones puede emplearse los 51-materiales ordinarios, reforzando en el mecanismo de la hidrólisis el empleo de los equipos de porcelana y barro vitrificado, a fin de evitar los efectos corrosivos del ácido clorhídrico y de los cloruros.

N O T A

52- La patente de introducción que se solicita recaerá sobre las particularidades características de las siguientes reivindicaciones:

1ª.-Fabricación de resinas de etil y metilsilicona por tratamiento de una aleación de silicio y cobre con cloruro 53-etílico o metílico para la formación de los trietil y trimetilclorosilanos, que tratados en hidrólisis y sometidos a reacción con moléculas similares producirán polímeros de organosilicio, los que a su vez por reacción con moléculas con un solo átomo de silicio y subsiguiente deshidratación ori- 54-ginarán grandes moléculas de estructura tridimensional, base de las resinas, con intervalos de composición de 0,5 a 1,5 a radicales etilos por cada átomo de silicio en las resinas de etilsilicona, y de 1,2 a 1,7 en las de metilsilicona.

2ª.-Fabricación de resinas de fenilsilicona por 55-tratamiento de una aleación de silicio y plata con cloruro de fenilo para la formación del trifenilclorosilano, que tratado en hidrólisis y sometido a reacción con moléculas similares producirá polímeros de organosilicio, los que a su vez por reacción con moléculas de un solo átomo de silicio y 56-subsiguiente deshidratación originarán grandes moléculas de estructura tridimensional, base de las resinas, con inter-

5386



-11-

valos, en la relación de valores de los radicales fenilos con respecto al silicio, de 1,2 a 1,8.

3^a.-Fabricación de barnices de etil,metil y fenilsilicona por disolución de estas resinas en tolueno,éter de petróleo o alcohol amílico terciario, con un contenido sólido del 40 al 60 por ciento.

4^a.- Fabricación de aceites y líquidos lubricantes de metilsilicona por tratamiento de una aleación de silicio y cobre con cloruro metálico para la formación del dimetilclorosilano, que tratado en hidrólisis y sometido a reacción con moléculas similares producirá polímeros de organosilicio, los que a su vez por reacción con moléculas de un solo átomo de silicio y subsiguiente deshidratación originarán grandes moléculas de estructura lineal, base de los aceites líquidos lubricantes, cuya viscosidad estará dada por la relación existente entre el carbono y silicio de dicha cadena, respondiendo a la fórmula $V = 1,74 + 1,49 \log. x$ kcalorías, siendo x el número de unidades de silicio existentes en el metilpolisiloxano.

5^a.-FABRICACION DE RESINAS Y BARNICES DE ETIL, METIL Y FENILSILICONA Y ACEITES Y LIQUIDOS LUBRICANTES DE METILSILICONA.

Todo según queda expuesto en la precedente Memoria que consta de 11 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Bilbao a 9 de noviembre de 1.950.

4 NOV 1950

El Agente Oficial,
MODESTO POLO