



200191

200191

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ES-
PAÑA, A FAVOR DE UNION CHIMIQUE BELGE, S.A., DE NA-
CIONALIDAD BELGA, RESIDENTE EN BRUSELAS (Belgica) 61
Avenue Louise,

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA MEJORAMIENTO DE BARNICES A BASE DE
ORGANO - POLISILOXANOS".

-o-o-o-o-o-o-o-

200191



La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de barnices a base de órgano-polisiloxanos.

Es conocido que los organo-polisiloxanos que están en la base de estos barnices están constituidos por un conjunto de macromoléculas esencialmente inestables. A causa de la polimerización continua de estas macromoléculas, las mismas forman finalmente una masa estable, dura, y compacta. La polimerización puede ser acelerada por diferentes medios, particularmente por calentamiento. En estado líquido los barnices representan en principio una solución coloidal de órgano-polisiloxanos ya fuertemente polimerizados, pero aún inestables, en un disolvente apropiado.

Antes de aplicar estos barnices sobre la superficie a proteger, deben ser sometidos a una operación final, en general a una cocción con objeto de separar el disolvente y llevar la polimerización a su grado final. Un barniz es tanto más apreciado cuanto más largo sea el período de inestabilidad de los órgano-polisiloxanos y más rápida sea la polimerización final. La primera de estas características permite mantener largo tiempo el barniz en estado líquido sin alteración importante de sus propiedades, particularmente de la viscosidad, en tanto que la segunda hace más fácil la operación final. Otra cualidad esencial de los barnices es la propiedad de formar capas de espesor lo más igual que sea posible, incluso aunque no se encuentren las mismas en posición horizontal antes y durante la cocción. Es evidente que esta cualidad depende en gran medida de la viscosidad del barniz líquido, pero no es menos evidente que la estabilidad de este barniz líquido es tanto mayor, cuanto más grande sea la cantidad de disolvente que, para una viscosidad dada, sea posible aumentar, es decir, según pueda ser conser-

200191



vado el barniz en estado más diluido.

5 El procedimiento que constituye el objeto de la presente invención permite obtener barnices a base de órgano-polisiloxanos, que tienen, a igual tanto por ciento de disolvente, una viscosidad más elevada, o que, a una misma viscosidad, soportan una cantidad mayor de disolvente. La cocción de semejantes barnices es más rápida y el cociente del espesor de las películas en las partes alta y baja de una superficie vertical es mejorado y tiende hacia la unidad. El procedimiento se basa en el
10 hecho comprobado de que un trozo de hielo que contenga un órgano-polisiloxanos en estado inestable y del disolvente se transforma en un líquido por una íntima pulverización y que éste líquido posee las propiedades del barniz mejorado de que se habla más arriba.

15 En lo que sigue esta transformación del estado de hielo en solución coloidal es llamada degelificación. El fenómeno en sí es conocido, pero hasta el presente no ^{ha} encontrado aplicación técnica en la industria de los órgano-polisiloxanos.

20 La pulverización de un trozo de hielo de órgano-polisiloxanos y de disolvente puede ser operada con ayuda de un molino coloidal, de un agitador de turbina de un mezclador a rodillos o de cualquier otro dispositivo de pulverización equivalente.

25 Para mejorar un barniz de órgano-polisiloxano de un tanto por ciento de materia órgano-silícica y de una viscosidad dada, primeramente se separa el disolvente por destilación, después se calienta la resina de órgano-polisiloxano durante varias horas a una temperatura igual o superior a aquella a la cual la resina ha sido formada. Resulta de este calentamiento un
30 aumento del grado de polimerización del órgano-polisiloxano.

200191



Por tal hecho, este último pierde la propiedad de disolverse

en el disolvente para formar una solución coloidal. Entretanto absorbe el disolvente para formar un trozo de hielo, sometiendo este a la degelificación, se obtiene un barniz líquido que, para una cantidad de disolvente idéntica, acusa una viscosidad superior a la del barniz de partida. Para restablecer la viscosidad primitiva, tiene lugar añadir un suplemento de disolvente. Añadiendo menos disolvente del necesario para restablecer la viscosidad primitiva, el procedimiento de la presente invención ofrece un medio para aumentar la viscosidad del barniz, aumentando también la duración de estabilidad del barniz en estado líquido. En la práctica, la cantidad de disolvente suplementario depende de la calidad deseada de barniz y del objeto al cual el barniz es destinado.

La invención comprende la posibilidad de operar directamente la preparación de la resina de órgano-polisiloxano de un grado de polimerización superior, partiendo de los compuestos órgano-silícicos monómeros o debilmente polimerizados sin pasar por un barniz intermediario. En este caso, en lugar de detener el calentamiento en el momento en que se alcanza el grado de polimerización que permite disolver la resina en el disolvente, se continúa calentando hasta alcanzar un grado de polimerización que corresponda a una resina que forme con el disolvente un trozo de hielo capaz de ser deshelado como se ha descrito anteriormente. Este procedimiento descrito es ventajoso en todos los casos en que la formación de los órgano-polisiloxanos polimerizados tiene lugar en ausencia de catalizadores o de otras sustancias que deban ser separadas de la resina antes de la preparación del barniz. De este modo, la preparación de un barniz intermediario, que deberá ser descompuesto para someter la resina a una polimerización suplementaria, puede ser suprimida,

200191



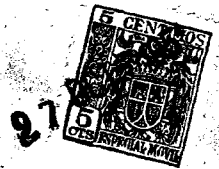
cuando los órgano-polisiloxanos son obtenidos con ayuda de procedimientos en los cuales intervienen reacciones de hidrólisis de compuestos órgano-silícicos.

5 En los procedimientos de preparación de resinas órgano-silícicas en presencia de catalizadores, es recomendable detener la polimerización en el momento en que las resinas poseen todavía un grado de fluidez que permita separar el catalizador, por ejemplo mediante un lavado de agua. La polimerización suplementaria es entonces efectuada después de esta operación inter-
10 media, sin o con intervención momentánea de disolventes.

El procedimiento según la invención permite por otro lado hacer utilizables resinas que hayan pasado el grado de polimerización deseado o barnices que se hayan helado de manera no intencionada.

15 Los barnices obtenidos según la presente invención, aplicados en delgada capa, dan después de cocción películas lisas, duras, transparentes y resistentes. Sin embargo, si la degelificación no ha sido totalmente completa, las películas pueden ser más o menos opacas. Este hecho no tiene importancia para los barnices pigmentados. Además, una pulverización de ge-
20 lificación suficientemente intensiva permite obtener barnices que proporcionan capas transparentes, al menos en tanto que la polimerización de las resinas no ha sido llevada absolutamente demasiado lejos.

25 Los ejemplos siguientes se refieren a algunas posibilidades de ejecución de la presente invención sin limitarla en manera alguna. Por otra parte estos ejemplos proporcionan indicaciones sobre las propiedades de los barnices obtenidos según el procedimiento descrito.



200191

EJEMPLO 1.

500 gs. de un barniz a base de organo-polisiloxanos te-
niendo a 20°C. una viscosidad de 40 cP, determina con la ayuda
de la escala de GARDNER, conteniendo en solución toluénica 60%
5 de una resina metilicoefenilica de polimerización rápida de una
proporción R/Si = 1,75, preparada por reacción entre ethoxyla-
nos sustituidos y clorosilanos sustituidos en presencia de clo-
ruro de aluminio como catalizador, han sido calentados en un
matraz provisto de una columna de destilación hasta la elimina-
10 ción del disolvente. La resina ha sido polimerizada y finalmen-
te helada por calentamiento durante varias horas a 200°C y se
le restituye la cantidad de disolvente separado. La resina ab-
sorbe el disolvente al incharse, pero no vuelve a disolver en
él. Este trozo de hielo ha sido licuado sometiéndole durante
15 una media hora a la acción de un agitador de turbina y, segui-
damente, durante unos quince minutos, a la acción de un molino
coloidal. El resultado es un barniz de un peso idéntico al bar-
niz primitivo, su viscosidad determinada en las mismas condicio-
nes de concentración y de temperatura que para el barniz primi-
20 tivo, es de 380 cP.

Para las aplicaciones prácticas, este barniz ha sido
diluido hasta una concentración de 50%. Las capas de barniz
obtenidas a partir de ésta solución sobre placas de vidrio son
duras, lisas y transparentes.

25 EJEMPLO 2.

Un barniz semejante a aquel de que nos hemos servido
en el ejemplo 1, de una proporción $\frac{R}{Si} = 1,6$ conteniendo 80% de
resina de organo-polisiloxano, se helaba espontáneamente des-
pués de una conservación durante 11 meses. Luego de haber aña-
30 dido tolueno para retrotaer la concentración de resina a 60%,

200191



la degelificación por medio de un agitador de turbina y de rodillos mezcladores ha permitido obtener una solución coloidal de una viscosidad de 420 cP en solución a 60%.

Este barniz aplicado sobre placa de vidrio a la concentración de 60%, ha dado una capa lisa, dura y relativamente transparente. Aplicado a la concentración de 20% de resina, el barniz a dado una capa lisa, dura y opaca. El barniz a 60% de resina, pigmentado por un 30% de polvo de aluminio, ha dado sobre la placa de vidrio una capa de pintura dura y compacta.

EJEMPLO 3.

Una mezcla que contenga 149,4 gs. de metiltriclorosilano, 129 gs. de dimetildiclorosilano, 211,5 gs. de feniltriclorosilano y 253 gs. de difenildiclorosilano se diluye en su volumen de tolueno, después en su volumen de éter y se introduce lentamente en un matraz ^{de} 10 litros que contenga 4 litros de agua, 1 Kg. de hielo molido, 1 litro de tolueno y 1 litro de éter. El matraz está provisto de un agitador que revuelve rápidamente.

Después de la introducción de los clorosilanos, se agita la mezcla durante 1 hora y se lava varias veces con agua, hasta la separación completa del ácido clorhídrico formado. Se separa del agua y se seca la solución de los compuestos órgano-silícicos hidrolizados sobre el cloruro de calcio.

Después de la eliminación por destilación del éter y del tolueno, se obtienen 398 gs. de resina. Esta última, re- puesta en solución de tolueno a 60% de resina, muestra una viscosidad inferior a 50 cP.

El barniz obtenido es vuelto a poner en un matraz provisto de un refrigerante a reflujo y así calentado (temperatura del líquido 115^a C al principio) durante 26 horas, hasta el principio de la gelificación. Se detiene el calentamiento, se



b) dureza después de cocción (según el método de König)

duración de la cocción		30	60	90	minutos
Indice König	barniz A	223	283	312	
	barniz B	280	310	301	

5 La cocción es, pues, mas rápida para el barniz B.

o) espesor de la capa.

Se mide el espesor de la capa a 1 cm y a 6 cm del borde superior de una placa de vidrio sostenida en posición vertical durante la aplicación y la cocción del barniz y se determina la proporción R del espesor de las capas. La misma es indicada a continuación en micras.

10

distancia

	$\frac{1 \text{ cm}}{a}$	$\frac{6 \text{ cm}}{b}$	$R = \frac{b}{a}$
barniz A	15	32	2,14
15 barniz B	210	270	1,28

Se comprueba que el espesor de la capa es más uniforme en el caso del barniz B que en el caso del barniz A.

NOTA

En resumen la presente patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

20

1ª.-Procedimiento para mejoramiento de barnices a base de órgano-polisiloxanos, caracterizado porque un conglomerado que contenga un disolvente y un órgano polisiloxano el cual no se disuelva en este disolvente a causa de su grado de polimerización demasiado elevado, se transforma en un líquido por una pulverización íntima operada con ayuda de un molino coloidal, de un agitador de turbina, de un mezclador de rodillos o de cualquier otro dispositivo de pulverización equivalente.

25

2ª.-Procedimiento, según la reivindicación anterior, caracterizado porque primeramente se prepara un disolvente por destilación:

30

200191



después se calienta la resina de órgano polisiloxano durante varias horas a una temperatura igual o superior a aquella a la cual la resina ha sido formada, resultando de este calentamiento un aumento del grado de polimerización del órgano polisiloxano, y perdiendo su facultad de disolverse en un disolvente para formar una solución coloidal, y absorbiendo mientras tanto el disolvente para formar un trozo de hielo, y sometiendo este a la operación citada en la reivindicación anterior, se obtiene un barniz líquido que, para una cantidad de disolvente idéntica, acusa una viscosidad superior a la del barniz de partida, teniendo lugar añadir un suplemento de disolvente para restablecer la viscosidad primitiva, dependiendo la cantidad de disolvente suplementario de la cualidad deseada del barniz y del objeto a que éste es destinado, y añadiendo menos disolvente que el necesario para restablecer la viscosidad primitiva, este procedimiento ofrece un medio para aumentar la viscosidad de un barniz, aumentando la duración de estabilidad del barniz en estado líquido.

3º.-Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque puede operarse directamente partiendo de compuestos órgano-silícicos monómeros o escasamente polimerizados, sin pasar por un barniz intermediario, calentando el producto de partida hasta conseguir un grado de polimerización correspondiente a una resina que forma con el disolvente un conglomerado capaz de ser degelificado según se indica en las reivindicaciones anteriores.

4º.-Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones caracterizado porque puede operarse directamente partiendo de compuestos órgano-silícicos monómeros o escasamente polimerizados sin pasar por un barniz intermediario calentando el producto de partida hasta el momento en que la resina posee todavía un grado de fluidez que permite retirar el catalizador necesario para la preparación de la resina y continuar seguidamente el calentado hasta conseguir un



grado de polimerización correspondiente a una resina que forma con el disolvente un conglomerado capaz de ser degelificado según se indica en las anteriores reivindicaciones.

4^a.-PROCEDIMIENTO PARA MEJORAMIENTO DE BARNICES A BASE DE ORGANOS POLISILOXANOS"

Según se describe en la presente memoria que consta de once hojas escritas a máquina .

Madrid, 27 de Octubre de 1.951

-FRANCISCO JAVIER PLAZA-