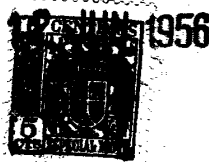


12 JUN 1956

229170



229170

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCIÓN
en
ESPAÑA
por VEINTE años

a nombre de WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION, de nacionalidad norteamericana, residente en East Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE FLUIDOS POLISILOXANICOS REACTIVOS DE BAJA VISCOSIDAD Y BAJA PRESIÓN DE VAPOR"

Este invento se refiere a polisiloxanos líquidos de baja viscosidad y a composiciones siloxánicas preparadas con ellos.

Aunque hasta la fecha han sido preparados un cierto número de polisiloxanos líquidos, en muchos casos los polisiloxanos líquidos que poseen una estabilidad razonable y una presión de vapor baja, se caracterizan por una considerable viscosidad del orden de 10 poises, y superior, a 25°C. Así, los fluidos de metil silicona que se considera que tienen viscosidades inferiores a cualquier silicona

5

10

229170

líquida, son líquidos muy volátiles que hierven a temperatura moderada si su viscosidad está por debajo de 50 centipoises. Puesto que la composición debe aplicarse frecuentemente a objetos a temperaturas de 50°C a 100°C, y las composiciones se calientan incluso a temperaturas superiores para curarlas, las presiones de vapor a estas temperaturas deben ser bajas para evitar pérdidas excesivas. La sustitución por fenilo y otros grupos orgánicos más pesados de los grupos metilo, en las dimetilsiliconas, produce un considerable aumento de la viscosidad de los líquidos resultantes, incluso para polímeros de peso molecular bajo.

Durante mucho tiempo se ha deseado disponer de un polisiloxano reactivo de baja viscosidad, en el que haya unidos a los átomos de silicio tantos grupos fenilo como grupos olefínicos reactivos, p.ej. radicales vinilo. Sin embargo, hasta la actualidad tales compuestos solo eran disponibles como líquidos espesos de viscosidades no inferiores a 10 poises y generalmente muy superiores. Para muchas aplicaciones, particularmente en la industria eléctrica, las composiciones de viscosidad tan elevada son difíciles de manejar y aplicar al material para asegurar una impregnación rápida y completa en el recubrimiento, protección y otras aplicaciones. Además, se ha deseado durante mucho tiempo disponer de un compuesto polisiloxánico que reaccione completamente y se cure para dar un sólido en un periodo de tiempo razonable, del or-

229170

den de algunas horas y a una temperatura del orden de
100°C a 200°C y preferentemente por debajo de 160°C.
Tales composiciones deben ser totalmente reactivas pa-
ra producir una resina termoestable sin desprendimiento
de agua ni otros productos volátiles ni evaporaciones
mientras se manejan y se curan. Los productos siloxáni-
cos resinosos, termoeestables, sólidos, producidos median-
te curado no deben tener huecos ni grietas y por consi-
guiente deben polimerizarse con un bajo tanto por ciento
de contracción comparado con el volumen ocupado por el
líquido antes del termoendurecimiento.

El objeto del presente invento es producir poli-
siloxanos lineales bloqueados en los extremos que tengan
radicales metilo, vinilo y fenilo unidos directamente al
silicio, siendo algunos polisiloxanos líquidos de una vis-
cosidad muy baja, menor de un poise, a 25°C. y con pre-
sión de vapor baja a temperaturas de hasta 100°C y supe-
riores, siendo completamente reactivos para formar homo-
polímeros y copolímeros sólidos resinosos libres de hue-
cos.

Otro objeto del invento es preparar una composi-
ción polisiloxánica que comprende una mezcla de un poli-
siloxano lineal bloqueado en los extremos polimerizables
de baja viscosidad que tenga radicales fenilo, vinilo y
metilo unidos al silicio y un siloxano fluido de elevada
viscosidad que tenga un considerable número de radicales
fenilo o metilo, o ambos, unidos al silicio y que posea



229170

ne un valor medio de 2 a 10. Para algunas aplicaciones los polisiloxanos de una viscosidad por encima de 1 poise son muy útiles y por consiguiente n puede exceder de 10 en la fórmula (1).

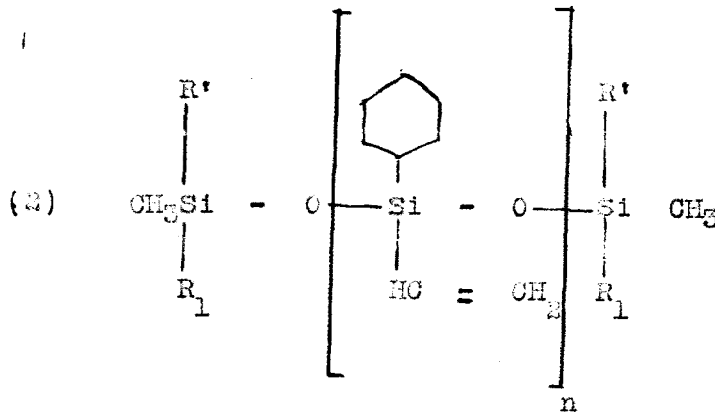
5 Los compuestos polisiloxánicos en los que n es 1 en la fórmula anterior (1), son muy volátiles. Por calefacción a 100°C.-140°C de bobinas impregnadas con polisiloxanos en los que una parte considerable está formada de compuestos en los que n es 1, se observan abundantes humos y vapores de los últimos compuestos. Los compuestos en los que n es 2, presentan una disminución marcada en la presión de vapor, comparada con la de los compuestos en los que n es 1, por ejemplo, no hervirá a 85°C.-100°C. incluso a presiones de 0,1 mm Hg. Las diferencias en viscosidad de los compuestos polisiloxánicos son muy pequeñas para valores de n de 2 a 10. Por consiguiente, es preferible llevar a cabo las reacciones para producir el mínimo de polisiloxano con n=1. Si hay presente más de un pequeño tanto por ciento en peso del polisiloxano con n=1, puede y debe separarse sencillamente por destilación fraccionada. Pequeñas cantidades de este compuesto particular pueden, desde luego, estar presentes para algunos usos sin que esto suponga ninguna dificultad, particularmente si contienen dos grupos vinilo.

Polisiloxanos particularmente buenos son aquellos que tienen la fórmula siguiente:

12 JUN 1954

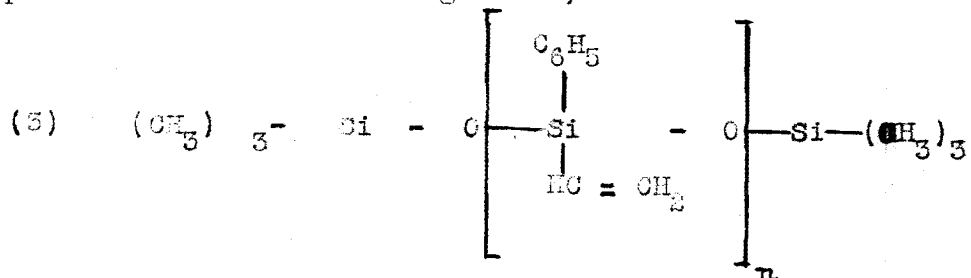


229170



en donde R' , representa un radical monovalente elegido del grupo que consta de los radicales metilo y fenilo y R₁ representa un radical monovalente elegido del grupo que consta de los radicales metilo y vinilo, existiendo un término medio de por lo menos dos radicales vinilo por molécula, y n es por lo menos 2 si tiene un valor medio de 2 a 10, y superior.

Fluidos de viscosidad especialmente baja se comprenden en la fórmula siguiente;



en donde n es por lo menos 2 y tiene un valor medio de 2 a 10.

Fluidos correspondientes a la fórmula (2), que tiene una viscosidad de aproximadamente 10 a 40 centipoises a 25°C., se obtienen cuando n en la fórmula tiene un



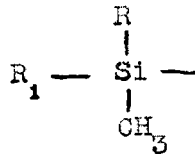
229170

valor medio de 2,0 a 3,5. En (3), cuando n tiene un valor medio de 2,5, la viscosidad del fluido es aproximadamente 15 centistokes a 25°C y cuando n tiene un valor medio de 3, la viscosidad es aproximadamente 20 centistokes a 25°C.

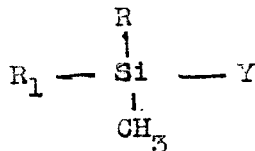
5

Los polisiloxanos fluidos de baja viscosidad de este invento pueden prepararse mezclando (a) una cantidad suficiente de un compuesto de silicio para proporcionar dos moles de un radical de silano monovalente que tiene la fórmula:

10



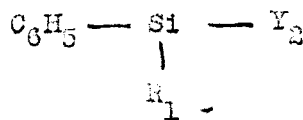
siendo un compuesto de silicio adecuado



en donde R representa un radical monovalente elegido del grupo que consta de los radicales alquilo de no más de 4 átomos de carbono, es decir, metilo, etilo, n-butilo, isobutilo, n-propilo, e isopropilo, fenilo, toliilo y xililo, R₁ se elige del grupo que consta de los radicales metilo y vinilo e Y representa un radical fácilmente hidrolizable como el radical etoxi, metoxi, fenoxi, y butoxi, bromo, cloro, fluor y amina, con (b) 2 a 10 moles de un silano que tenga la fórmula:

15

20





229170

en donde R_1 e Y tienen la misma significación, hidroliz- J
zando la mezcla y equilibrando el hidrolizado con un ácido
mineral, como el ácido sulfúrico y ácido clorhídrico del
10% al 90%, o un álcali como el hidróxido sódico, hidró-
5 xido potásico, bases de amonio cuaternarias como el hidró-
xido de trimetilbencilamonio. La hidrólisis y la condensa-
ción pueden llevarse a cabo más o menos simultáneamente,
introduciendo, por ejemplo, ácido sulfúrico al 80% en la
mezcla de silanos. Si los silanos contienen un halógeno,
10 por ejemplo, cloro, entonces la simple adición de agua o
de hielo machacado a la mezcla desprende suficiente áci-
do halogenado para conseguir la hidrólisis rápida y el
equilibrio del hidrolizado para dar el condensado desea-
do. El polisiloxano resultante puede separarse fácilmente
15 del agua y el medio de equilibrio. El uso de un disolven-
te orgánico facilita la separación del polisiloxano y el
disolvente orgánico puede eliminarse con facilidad después,
por evaporación, dejando un polisiloxano que puede desti-
larse fraccionadamente con facilidad para separar los di-
20 siloxanos volátiles, trisiloxanos y monómeros sin reaccio-
nar,. Un mol de un disiloxano puede emplearse para propor-
cionar dos moles de (a) radical de silano monovalente, pro-
porcionando grupos de bloqueo de los extremos mediante rup-
tura. En tales disiloxanos existen 3 radicales hidrocarbu-
35 rados unidos a los dos átomos de silicio, existiendo por
lo menos un retilo sobre cada uno de los átomos de silicio,
y no haciendo más de un radical fenilo y un radical vinilo



229170

sobre cada uno de los átomos de silicio. Ejemplos de tales disiloxanos son: exametildisiloxano, 1-fenil-1,1 dimetil-3-fenil-3,3-dimetildisiloxano, y 1,3-dimetil-1, 3-difenil-1,3-divinildisiloxano.

5

Los siguientes ejemplos aclaran la preparación de los compuestos polisiloxánicos de este invento.

EJEMPLO 1

10

(A) Una solución que contiene 0,9 moles de dieto-xifenilvinilsilano y 0,3 moles hexametildisiloxano en 600 cc de bencenato se trata en un matraz sumergido en un baño de hielo, añadiéndoles con agitación 375 cc de ácido sulfúrico al 80% frío. El ácido se añadió lentamente durante un periodo de un cuarto de hora. La agitación de la mezcla se continuó durante una hora mientras que la temperatura de la

15

mezcla se mantuvo de 0°C. a 5°C. El matraz se apartó del baño y la agitación se continuó otra hora, durante cuyo tiempo la temperatura se eleva practicamente hasta la temperatura ambiente (23°C). Al final de este periodo, se añadió lentamente al matraz un litro (aproximadamente 700 gr) de hielo machacado, que tenía presente algo de agua helada. Después

20

de agitar durante un breve periodo de tiempo, la mezcla se dejó separar en dos capas y la capa de solución bencénica que sobrenada se decantó. La solución bencénica se lavó con agua, álcali acuoso diluido y se liberó de ácidos. La solución bencénica se secó entonces sobre sulfato sódico anhidro. Después

25

de esto, el benceno se evaporó dejando 170 gr. de un polisiloxano que tenía la composición media siguiente:



229170

dad que el producto de la parte (A) de este ejemplo.

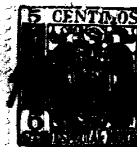
EJEMPLO II

(A) Una solución de 3 moles de diclorofenilvinilsilano y 4 moles de cloro-trimetilsilano en un litro de benceno, se añadió lentamente con agitación, a 2.900 gr. de hielo machacado. La agitación se continuó durante tres horas y media separando entonces la solución bencénica y lavando para liberar del ácido, siguiendo el procedimiento del ejemplo I. Por evaporación del benceno se obtiene 1.048 gr. de polisiloxano líquido que tiene una viscosidad de 44 centistokes a 25°C. Aunque esta mezcla polisiloxánica tiene la misma composición media que el producto del ejemplo I, el polisiloxano del ejemplo I tenía una proporción mayor de moléculas de 3 y 4 átomos de silicio que el producto de este ejemplo. Casi todo el producto de este ejemplo II comprendía compuestos con 5 átomos de silicio. El polisiloxano líquido de este ejemplo II se mezcló con 1,5% de su peso de perbenzoato de butilo terciario y después de calentarlo a 130 gr., durante una hora, formó una resina dura.

(B) El procedimiento de este ejemplo II (A) se repitió, sustituyendo con 4 moles de cloro-etildimetilsilano el cloro-trimetilsilano. El etilmetilfenilvinil-polisiloxano resultante es ligeramente más viscoso que el del ejemplo II (A).

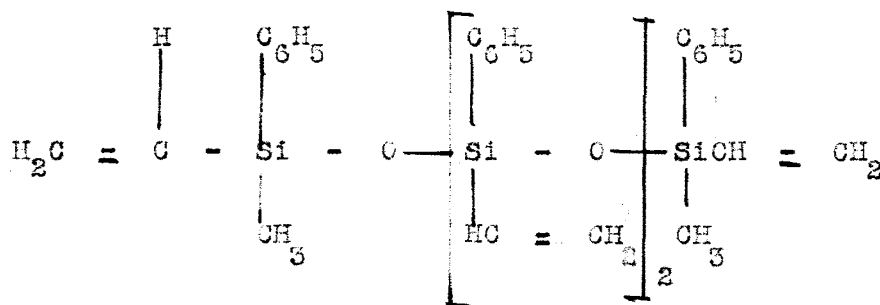
EJEMPLO III

Una solución 0,1 moles de dietoxifenilvinilsil-



229170

lano y 0,05 moles de 1,3-dimetil-1,3-difenil-1,3-divinildisiloxano en 100cc de benceno se trató mezclándolos lentamente, con vigorosa agitación, con 50 cc. de ácido sulfúrico al 30%, mientras se mantiene la temperatura practicamente a 0°C en un baño de hielo. La mezcla se agitó durante otra hora manteniéndola en el baño de hielo y entonces el matraz con la mezcla se separó del baño y se agitó durante otra hora, al cabo de cuyo tiempo la composición alcanza una temperatura próxima a la temperatura ambiente. A continuación, se añadieron lentamente con agitación varios cientos de granos de hielo y agua helada. La capa bencénica se dejó separar, se separó y se lavó para liberarla del ácido de acuerdo con el procedimiento del ejemplo I. Una vez que se evaporó el benceno se obtuvieron 29 gr. de un fluido siloxánico que tiene una viscosidad de 15 centistokes a 25°C. Este polisiloxano tenía la siguiente composición media



Una muestra de la composición de este ejemplo III mezclada con 0,8% en peso de perbenzoato de butilo terciario se gelifica en 40 minutos a 150°C dando un polímero sólido sin

19 JUN 1953
6

229170

huecos.

El compuesto 1,3-dimetil-1,3-difenil-1,3-divinil-
disiloxano se preparó en la forma siguiente. Se hizo pasar
bromuro de metilo gaseoso por un matraz que contenía 500
5 cc. de éter seco, un átomo gramo de magnesio y un mol de
dietosifenilvinilsilano. Una vez que todo el magnesio ha
reaccionado, la mezcla se refluje durante dos horas, du-
rante cuyo tiempo precipitan sales. Las sales se filtra-
ron y el filtrado se destiló, dando 28,5 gr. de etoxime-
10 tilrenilvinilsilano; punto de ebullición 59°C a 2 mm.; $n_D^{25} =$
1,4909. El contenido de silicio calculado es 14,57%; el
encontrado 14,54%. Este etoxilano se disolvió en benceno
y se hidrolizó con H_2SO_4 al 75% siguiendo el procedimien-
to del ejemplo I dando el disiloxano, 1,3-dimetil-1,3-di-
15 fenil-1,3divinildisiloxano; punto de ebullición 35-36°C
0,07 mm.; $n_D^{25} = 1,5502$.

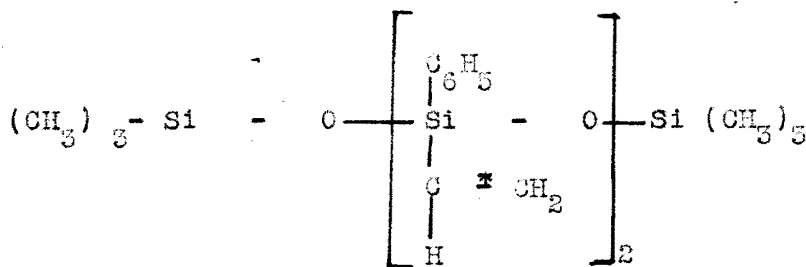
EJEMPLO IV

(A) En un matraz que se halla en un baño de hielo,
se coloca una solución que contiene 0,2 moles de dietoxi-
20 fenilvinilsilano y 0,1 moles de hexametildisiloxano en
150 cc. de benceno. Al contenido del matraz se añadieron
lentamente, con agitación, 100 cc de ácido sulfúrico al
80%. Durante la mezcla, la temperatura osciló de 0°C a
5°C. La mezcla se agitó durante una hora vigorosamente en
25 el matraz mientras se hallaba en el baño de hielo y duran-
te otra hora con el baño de hielo separado, de tal manera
que el contenido del matraz se aproxime a la temperatura de



229170

50°C. Se añadieron entonces lentamente, con agitación vigorosa, a la mezcla del matraz, unos cientos de gramos de hielo machacado que tenga presente algo de agua. Cuando la adición ha sido completa, el contenido del matraz se dejó separar y después de esto la capa de benceno que sobrenada se separó y lavó para liberarla de ácido en la forma indicada en el ejemplo I. La evaporación del benceno dejó un polisiloxano fluido en una cantidad de 41 gramos. El siloxano tenía una viscosidad de 11,5 centistokes a 25°C. El polisiloxano tenía una composición media:



(B) El procedimiento de este ejemplo IV (A) se repitió con una mezcla que contenía un mol de hexametildisiloxano y 7 moles de dietoxivinilfenilsilano. Después de evaporar el benceno, el polisiloxano fluido se destiló fraccionadamente para separar los disiloxanos y trisiloxanos. El polisiloxano resultante tenía un valor medio de $n = 7$. Su viscosidad era 70 centipoises a 25°C.

EJEMPLO V

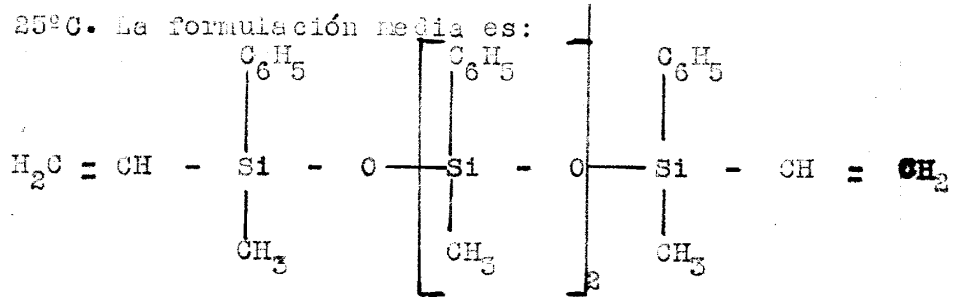
Un matraz que contenía una solución de 0,1 moles de dietoximetilfenilsilano y 0,65 moles de 1,3-dimetil-1,3-difenil-1,3-divinilsilano en 100 cc. de benceno se enfrió en un baño de hielo a 0°C aproximadamente añadiendo enton-



229170

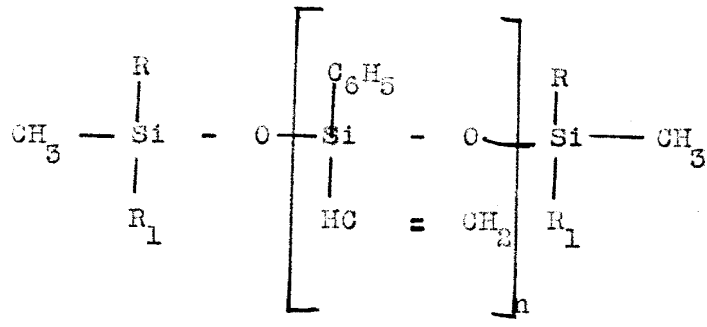
5
 10
 15

bes lentamente, con agitación, 50 cc. de ácido sulfúrico al 80% durante un periodo de tiempo. Después de agitar el contenido del matraz durante una hora mientras se halla en el baño de hielo, se separó el baño de hielo y la agitación se continuó durante otra hora, mientras que el matraz alcanzó la temperatura ambiente. Se añadió lentamente hielo machacado y la agitación se continuó durante media hora. La mezcla se dejó estar y la capa de benceno que sobrenada se decantó. Después de lavar, secar y evaporar el benceno como en el ejemplo I se obtuvieron 27 gr., de un polisiloxano de una viscosidad de 15 centistokes a



Este polisiloxano con un 2% de peroxido de butiloditerciario se polimerizó a 150°C durante varias horas para dar un sólido duro.

Los polisiloxanos que tienen la fórmula



en donde las letras R, R₁ y n tienen la significación pre-



229170

vimente indicada, forman fluidos reactivos de baja viscosidad que pueden emplearse para varios usos. Los polisiloxanos líquidos pueden polimerizarse fácilmente para dar un sólido por calefacción mezclando con ellos un catalizador de polimerización tipo vinílico, como por ejemplo, peróxido de benzoilo, peróxido de la uroilo, peróxido de metiletilcetona, hidroperóxido de t-butilo, ascaridol perbenzoato de ter-butilo, diperfalato de di-t-butilo, azónidos y similares. Tales catalizadores pueden emplearse en una cantidad de 0,1 a 2 % en peso, aunque pueden emplearse, si se desea, cantidades algo mayores o menores. Además, pueden añadirse a tales catalizadores aceleradores de polimerización, en una cantidad de por ejemplo 0,01 % en peso.

Además, los polisiloxanos pueden curarse, sin añadir ningún catalizador, sometiéndolos a la luz ultravioleta o a la radiación de frecuencia más elevada, incluyendo los rayos gamma o la radiación electrónica; esta última puede obtenerse de un generador de Van de Graaff, o de un material radioactivo como el cobalto radioactivo que suministrará electrones y rayos gamma. El polisiloxano fluido puede someterse a la radiación electrónica de por lo menos 0,05 m.e.v. aplicando de 2 a 50 mega REP, para producir polímeros sólidos a partir de él.

La contracción de volumen al polimerizar los polisiloxanos líquidos para dar sólidos es de un 4% a un 5%. Esto es muy pequeño. Por adición de cargas, como, por ejemplo, sílice finamente dividida la contracción puede redu-



229170

5 cirse todavía más. Una composición que contenga 50% de sílice de malla 200 y 50% del polisiloxano, tendrá una contracción de volumen del 2% aproximadamente al curarse para dar un sólido. Estas propiedades de escasa contracción constituyen características muy convenientes de estas composiciones.

10 Las aplicaciones de los fluidos de polisiloxano comprenden el recubrimiento de material eléctrico, como transformadores, bobinas, resistencias y similares. En tales aplicaciones la bobina eléctrica o núcleo del transformador, con sus arrollamientos, se disponen dentro de una envoltura metálica o de un plástico. La última puede estar preformada o bien producida aplicando un recubrimiento de una resina viscosa y espesa a las partes superficiales exteriores del aparato y curando el recubrimiento. Los polisiloxanos líquidos se vierten dentro de la envoltura a través de una abertura en la parte superior del recubrimiento sólido curado con objeto de llenar completamente con ellos el interior de la envoltura. Para llevar a cabo una impregnación lo más satisfactoria de los miembros eléctricos dispuestos en una envoltura, pueden someterse a un vaciado, preferentemente por calefacción, y llenando entonces la cubierta anegando o vertiendo a través de una boquilla los siloxanos líquidos para llenar la envoltura al nivel deseado, y el polisiloxano se cura entonces dando una resina sólida.

25 Las bobinas y arrollamientos eléctricos pueden sumergirse en los polisiloxanos fluidos del presente invento con

12
CONTINUA

229 170

lo cual pueden recubrirse e impregnarse con las composiciones. La bobina o arrollamiento eléctrico puede comprender un conducto eléctrico envuelto con un material aislante fibroso o sólido pero poroso, como cinta de vidrio, cinta de mica, cinta de asbesto o combinaciones de ellas. Los poros del aislamiento sólido, así como los espacios e intersticios entre los conductores se llenarán o impregnarán con los compuestos polisiloxánicos fluidos, y los compuestos aplicados se curarán para dar un sólido.

10 Puesto que los siloxanos fluidos tienen una viscosidad tan baja, la impregnación y recubrimiento de materiales eléctricos se efectúa fácilmente. Sin embargo, al apartar algunos materiales eléctricos de la composición polisiloxánica fluida en la que se la sumergido solamente pueden tener un escurrido considerable antes de que los polisiloxanos puedan curarse, particularmente si se emplean polisiloxanos fluidos de la viscosidad más baja (0,1 a 0,4 poises). Por consiguiente una simple inmersión de materiales eléctricos lisos en la composición polisiloxánica de baja viscosidad no producirá el llenado completo de todos los poros y espacios, aunque se aplique a toda la superficie un recubrimiento delgado de los siloxanos líquidos. Empleando una serie de impregnaciones o inmersiones sucesivas en los polisiloxanos, seguido de calefacción o de irradiación para curar cada recubrimiento aplicado, se obtendrá eventualmente un recubrimiento completo grueso y apropiado, y una impregnación con los compuestos polisiloxánicos sólidos curados.



229170

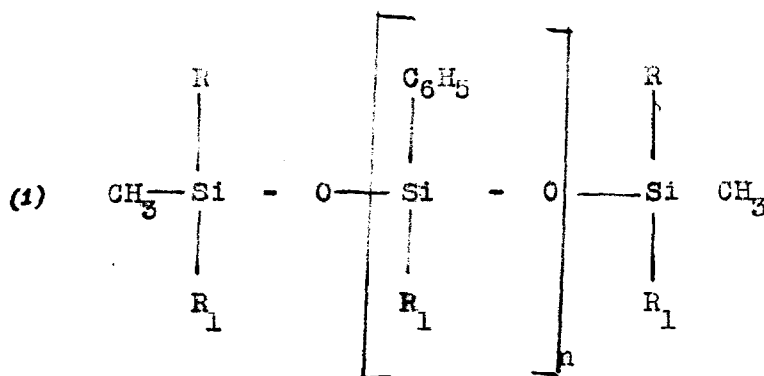
Sin embargo, para algunas aplicaciones es conveniente tener una composición polisiloxánica totalmente reactiva que tenga una viscosidad mayor de 0,4 poises a 25°C y preferentemente del orden de 1 a 5 poises, mientras que para algunos usos la viscosidad puede ser tan elevada como 10 poises. Las composiciones polisiloxánicas dentro de este último intervalo de viscosidad son más adecuadas para ciertas aplicaciones de inmersión y recubrimiento que los compuestos polisiloxánicos muy fluidos del ejemplo I, por ejemplo. Además, puesto que los polisiloxanos de la fórmula (1) de este invento se curan dando cuerpos resinosos sólidos relativamente duros, pueden prepararse agregados sólidos más tenaces y más flexibles mezclando con ellos otros siloxanos que tengan grupos olefínicos y copolimerizando las mezclas. Hemos obtenido composiciones de una viscosidad intermedia conveniente y capaces de producir sólidos más tenaces mezclando con ellos compuestos polisiloxánicos de viscosidad mucho más elevada que tengan un grupo $>C=C<$ reactivo. Siloxanos viscosos con tales grupos etilénicos reactivos, unidos por lo menos a un átomo de silicio, pueden incluir vinil, alil o metalil-siloxanos. Con objeto de conseguir una compatibilidad de los polisiloxanos en tales mezclas, por lo menos un 50% de los radicales unidos al silicio en tales polisiloxanos viscosos, distintos de oxígeno y grupos hidroxilo residuales unidos directamente al silicio, debe comprender por lo menos un radical elegido del grupo que consta de los radicales metilo y fenilo. Para preparar tales siloxanos de viscosidad intermedia

12



229170

debe estar presente por lo menos un 10% en peso de un polisiloxano que tenga la fórmula



no excediendo la viscosidad de un poise, y el resto, que comprende por lo menos el 10% en peso de la mezcla, sea por lo menos un siloxano compatible que tenga una viscosidad practicamente mayor de 1 poise a 25°C, teniendo este último siloxano por lo menos un grupo etilénico por molécula y un 50% por lo menos de los radicales unidos directamente al silicio, distintos de oxígeno y grupos hidroxilo residuales, debe comprender los radicales fenilo o metilo o ambos. Se han obtenido resultados particularmente buenos a partir de composiciones con un 50% en peso aproximadamente que contiene los metilfenilvinil-polisiloxanos de baja viscosidad de fórmula (1) de este invento y el resto que comprende uno o más siloxanos reactivos de viscosidad más elevada.

Un polisiloxano olefínico de viscosidad alta adecuada para su empleo en la práctica de este invento es el

229170

preparado por reacción de un fenilvinil-silano monómero con un metilfenil-silano o un metilfenildisiloxano.

EJEMPLO VI

5 Un ejemplo de un polisiloxano viscoso para utilizar en la preparación de composiciones de viscosidad intermedia es el producto preparado mezclando 4 moles de diclorometilvinilsilano y 6,0 moles de diclorometilfenilsilano. La mezcla disuelta en benceno, se hidroliza por adición de agua helada. El hidrolizado se refluxa durante algunas horas en presencia de KOH, se neutraliza con ácido y se calienta a 150°C. Después de esto, se separa el polisiloxano en benceno y, después de evaporar el benceno, se obtiene un polisiloxano líquido que tiene una viscosidad de 18 poises a 25°C.

10

15 Se prepara una mezcla de 60 g del polisiloxano líquido del ejemplo I (A) con 40 g del siloxano de elevada viscosidad del ejemplo VI. La mezcla tenía una viscosidad de 0,5 poise a 25°C. La composición polisiloxánica era muy adecuada para la impregnación de materiales eléctricos. La viscosidad era suficientemente baja para poder penetrar fácilmente en los materiales fibrosos, como las cintas de fibra de vidrio y 20 cintas de mica aplicadas a los conductores eléctricos. La mezcla se trató con un 1% en peso de peróxido de terc-butilo y se hizo una pieza colada con ella. La composición se gelificó al calentarla a 105° durante 30 minutos. El agregado gelificado se curó entonces durante dos horas a 250°C una muestra 25 de ensayo de esta pieza colada tenía una resistencia a la tracción de 10 Kg/cm² a 100°C. El trozo se alargó un 8,8% antes



229170

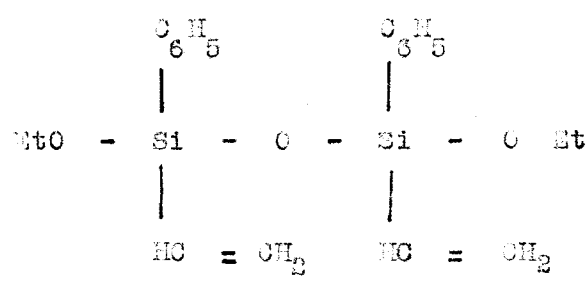
de la ruptura. Piezas coladas de resina sólida se prepararon a partir de proporciones variables de los polisiloxanos de este ejemplo VI y la composición del ejemplo I (A). Por ejemplo, una mezcla que comprende 30 partes del polisiloxano de baja viscosidad del ejemplo I se mezcló con 70 partes del polisiloxano de elevada viscosidad descrito en este ejemplo VI y la composición polisiloxánica resultante se polimerizó con un catalizador tipo peróxido y se curó por calefacción para dar un sólido según se describió. Cuando se ensayó a la temperatura de 100°C, la resistencia a la tracción del polisiloxano sólido curado fué 8,5 Kg/cm², el módulo 68 Kg/cm² y el alargamiento fué del 12%.

EJEMPLO VII

Un mol de dietosifenilvinilsilano se hidrolizó con ácido sulfúrico al 10%, siendo insuficiente el ácido acuoso para hidrolizar los grupos etoxi. Después de esto se añadieron a la mezcla 3,5 g de dicarbonato sódico seguido de la adición de 300 cc de una mezcla de hielo machacado y agua. Después de agitar perfectamente, se añadió una cierta cantidad de éter etílico para extraer el producto de reacción del medio acuoso. La solución etérea se separó, se lavó con agua y se secó con sulfato sódico anhidro. Después de evaporar el éter, se obtuvo una mezcla siloxánica que se destiló fraccionadamente, dando como producto principal una fracción que hierve a 125°C a una presión de 0,05 mm. Esta fracción tenía un índice de refracción $n_D^{25} = 1,5109$. El análisis elemental demostró que era un dímero que tenía la fórmula estructural:



229170



Una parte de este dióxido se mezcló con una parte en peso, del polisiloxano líquido del ejemplo I (A). Si se cataliza con un 1% de perbenzoato de butilo terciario, la mezcla se polimeriza dando un sólido a 150°C durante algunas horas.

5 Los polisiloxanos de baja viscosidad del presente invento pueden mezclarse con los alil- y metalil-siloxanos publicados en las U.S. patentes 2,395,727-28-29 y 30. Los siloxanos de baja viscosidad aquí descritos funcionan como un disolvente reactivo para los alil- y metalil-siloxanos de elevada viscosidad. Las composiciones mixtas resultantes constituyen 10 composiciones mejoradas completamente reactivas de impregnación y recubrimiento.

Se observará que los compuestos polisiloxánicos y las composiciones con ellos preparadas pueden mezclarse con fluidos siloxánicos no olefínicos, que sean compatibles con ellos, 15 funcionando como plastificantes. Además, puede añadirse terfenilo hidrogenado, como se describió en la U.S. patente 2,390,493, en cantidades hasta un 30% en peso, para que funcione como plastificante en el caso de que se deseen sólidos curados más flexibles. Así, un 5% de terfenilo hidrogenado 20



229170

(conocido como HB40) y 95% en peso del polisiloxano del ejemplo II (A), cuando se cura es más flexible que el sólido del ejemplo II (A) solo.

5 Los polisiloxanos fluidos termoestables de este invento son apropiados para la impregnación de fundiciones metálicas porosas en las que son curados produciendo con ello objetos de fundición utilizables.

10 La presente solicitud corresponde a la presentada en E.U.A, con fecha 13 de junio de 1.955 bajo el número 515259 que se acoge a los beneficios del art. 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

---- N O T A ----

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

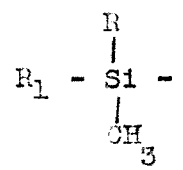
1. Un procedimiento de obtención de fluidos polisiloxánicos reactivos de baja viscosidad y baja presión de vapor, que comprende la mezcla de (a) un compuesto de silicio capaz de producir 2 moles de un radical de silano monovalente que

12

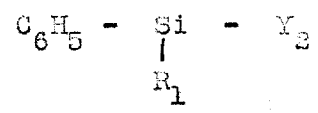


229170

tena la fórmula:



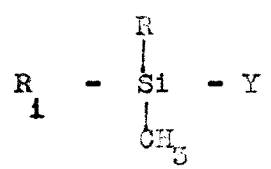
y (b) por lo menos 2 moles de silano que tenga la fórmula:



5 donde R representa un radical monovalente elegido del grupo que consta de los radicales alquilo que no tenga más de 4 átomos de carbono, fenilo, toliilo y xililo, R₁ se elige del grupo que consta de los radicales metilo y vinilo e Y representa un radical fácilmente hidrolizable; hidrolizando y condensando la mezcla con agua, separando el polisiloxano y fraccionando la mezcla para separar de ella los disiloxanos y trisiloxanos.

10

2. Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 1, en el que el compuesto de silicio (a) tiene la fórmula:



3. Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 2, en el que el compuesto de silicio (a) comprende etoximetilvinilsilano.

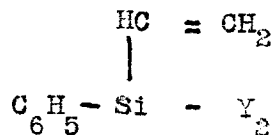
15

4. Un procedimiento como el reivindicado en la rei-

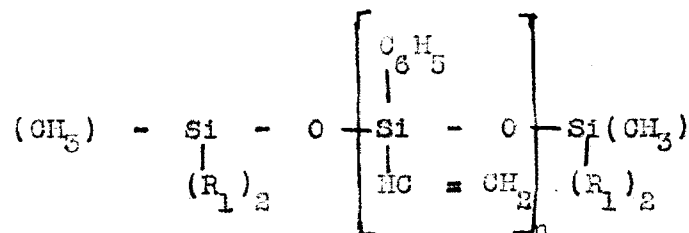
229170

vindicación 2, en el que el compuesto de silicio (a) comprende etoxitrimetilsilano y el silano (b) es dietoxifenilvinilsilano.

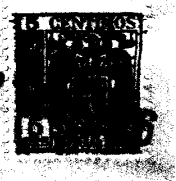
5. Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el silano (b) tiene la fórmula:



6. Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 5 en el que el compuesto de silicio (a) comprende un mol de un disiloxano hidrocarbureado que tenga por lo menos un grupo metilo unido a cada uno de los átomos de silicio, y estando los cuatro grupos hidrocarbureados restantes, unidos al silicio, elegidos del grupo que consta de los radicales alquilo que no tengan más de 4 átomos de carbono, fenilo, toliilo y xililo llevándose a cabo la reacción en presencia de ácido para hidronizar con ello el silano (b) y romper el disiloxano, reaccionando el disiloxano escindido y condensándose con el silano hidrolizado, formando un polisiloxano bloqueado en los extremos que tiene la fórmula media:



en donde R₁ representa el grupo hidrocarbureado restante en



229170

el disiloxano y n tiene un valor de por lo menos 2.

7. Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 6, en el que el disiloxano es hexametildisiloxano.

5 8. Un procedimiento de obtención de fluidos y polisiloxaricos reactivos de baja viscosidad y baja presión de vapor.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se ha especificado.

Esta memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 JUN. 1956

Alberto de Elizaburu
Par Poder
(Handwritten signature)

T/G/R