

230799

P.- 14.892

IX/Dr. S J/Mc 9388.

230799



MEMORIA DESCRIPTIVA.

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de WACKER-CHEMIE G.m.b.H., entidad alemana, establecida en Prinzégentenstr, 32, Munich, Alemania, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PRODUCTOS ORGANOPOLISILOXANICOS ELASTOMEROS"

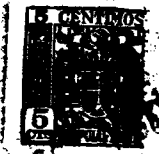
=====

Como es sabido, los elastómeros de silicona solamente podían vulcanizarse satisfactoriamente hasta ahora por peróxidos orgánicos. Esta vulcanización solamente tiene lugar a temperaturas por encima de los 100°, ya que solamente por encima de esta temperatura se descomponen los peróxi-

230 799

dos empleados. Se forman radicales que originan la reticulación de las cadenas siloxánicas. Pero simultáneamente se forman, como productos de descomposición de los peróxidos, gases, por ejemplo, dióxido de carbono, de tal manera que no es posible una vulcanización de piezas más gruesas sin presión puesto que de otro modo se forman burbujas. La vulcanización sin burbujas de trozos de caucho de silicona más gruesos exige, en la vulcanización por peróxidos, tiempos de vulcanización largos que no son económicos. Igualmente no es posible obtener masas de laminado o de moldeado delgadas, para cuya preparación son necesarios organosiloxanos de peso molecular relativamente bajo, puesto que el consumo de peróxido en este caso es tan elevado (5-20%) que no puede evitarse la formación de burbujas incluso en capas delgadas. A causa del carácter radical de la vulcanización con peróxidos, no es posible además la adición de materiales de carga orgánicos, como por ejemplo negro de humo, o antioxidantes, a la masa, puesto que estas sustancias interceptan los radicales formados en la descomposición de los peróxidos y por tanto impiden la vulcanización.

Cierto que se ha propuesto ya la fabricación de caucho de silicona que se vulcaniza en frío, a partir de diorganosiloxanos polímeros que presentan grupos terminales del ácido sulfúrico o del ácido fosfórico. Pero puesto que estos grupos terminales separan ácido por la acción de la humedad, y aquél despolimeriza las cadenas siloxánicas, la estabilidad y la resistencia al calor del vulcanizado es



230 799⁶

5 extraordinariamente mala. Además en el trabajo de los elastómeros aparecen también, debido al ácido liberado, considerables síntomas de corrosión. A causa de su falta de estabilidad los vulcanizados deben trabajarse recién obtenidos y no tienen por tanto interés para una aplicación técnica, siendo especialmente el tiempo de endurecimiento del producto relativamente largo.

10 De forma inesperada se ha descubierto ahora un procedimiento de fabricación de elastómeros organopolisiloxánicos que hace posible evitar las desventajas antes citadas obteniendo lo que sigue:

15 1) La realización de la vulcanización no solo a temperatura ambiente o por debajo de 100°, sino también, en determinadas condiciones, en un corto período de tiempo;

2) La obtención de vulcanizados sin burbujas también en el caso de capas gruesas y sin utilizar presión;

20 3) La fabricación de masas de colada o de moldeo que se endurecen en frío o en caliente, de baja viscosidad, que se vulcanizan sin burbujas;

4) La adición a la masa de cargas orgánicas, como el corcho, negro de humo, etc., y de antioxidantes.

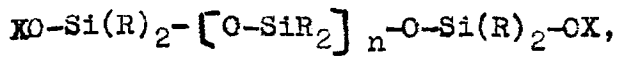
25 Lo esencial del nuevo descubrimiento es el hecho de que un producto de silicona difuncional, ya bastante condensado, puede hacerse reaccionar in situ con el agente reticulador, después de la adición de la carga



230 799

y de las sustancias auxiliares. Solamente así es posible llevar a cabo la reticulación en condiciones suaves de forma que a partir de las mencionadas composiciones se originen productos elastómeros del tipo del caucho y no geles grumosos.

5 El nuevo procedimiento consiste en esencia en la vulcanización de organosiloxanos (A) difuncionales, lineales, considerablemente condensados, aunque no resinosos, de fórmula general:



10 en donde R representa un resto alquilo o arilo, por ejemplo metilo, etilo, fenilo, o también un resto sustituido como trifluorometilfenilo $C_6H_4CF_3$, X significa un resto R o hidrógeno y n es por lo menos 50, por adición de un agente reticulador (B) apropiado, en presencia de un catalizador de condensación (C) dando productos de cauchos de silicona de la forma deseada.

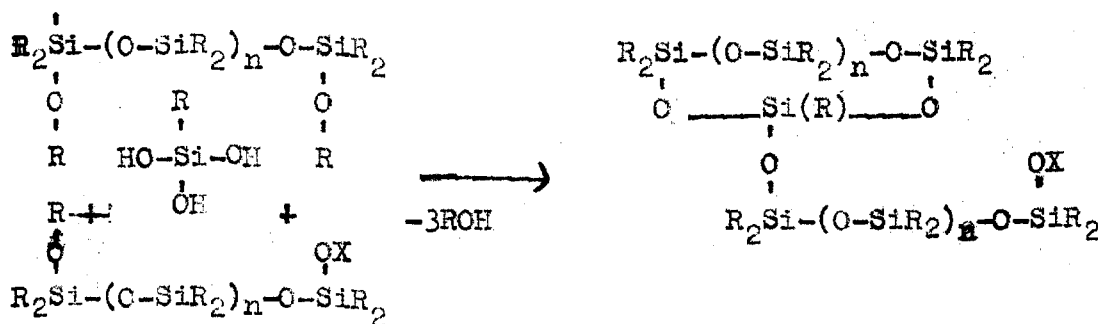
15 Los siloxanos (A), que se emplean como componentes principales, de acuerdo con el invento, son predominantemente difuncionales; pueden contener, sin embargo, pequeñas cantidades de componentes monofuncionales. Sin embargo, las unidades monofuncionales deben estar contenidas en una cantidad tan pequeña que existan todavía grupos hidróxilo o alcoxilo reactivos. Por tanto, solamente pueden existir
20 cantidades mayores de unidades monofuncionales cuando éstas estén compensadas por las cantidades correspondientes de unidades difuncionales. La funcionalidad total debe aproximarse en todo caso a 2, esto es encontrarse en el intervalo de
25 1,9 a 2,1.

230 799

Los componentes adicionales que se emplean como agentes reticuladores (B) están representados en primer lugar por compuestos orgánicos de silicio polifuncionales, éste es que contengan más de dos grupos funcionales. Estos son, o compuestos organosilícicos de fórmula general $R_m SiX_{4-m}$, en donde R representa un resto alquilo o arilo, X un grupo reactivo condensable, como por ejemplo un grupo oxi, alcoxi, aroxi o amino, y m un número desde 0 hasta por debajo de 2, o los correspondientes siloxanos. Dentro de ellos se encuentran principalmente los siguientes grupos de compuestos:

- a) Silanos de fórmula $R_m SiX_{4-m}$;
- b) Los correspondientes di-, tri-, tetra- o poli-siloxanos;
- c) Resinas organopolisiloxánicas con una funcionalidad de más de 2, preferentemente superior a 2,5;
- d) Polisiloxanos orgánicos de hidrógeno de fórmula $R_m HSiO_{3-m/2}$ en donde m es distinto de 0 y menor de 2.

De acuerdo con el invento la cadena bifuncional de un siloxano (A) se condensa por ejemplo con un formador de uniones transversales (a) tri-funcional, por ejemplo de acuerdo con el esquema siguiente:





230 799

Los compuestos organosilícicos utilizables como formadores de uniones transversales presentan como grupos reactivos preferentemente grupos alcoxilo. Otros grupos reaccionan más lentamente que los grupos alcoxilo, de tal manera que cuando se utilizan tales compuestos de silicio sustituidos debe añadirse más compuesto formador de uniones transversales para obtener una rápida vulcanización. Como formadores de uniones transversales son apropiados de entre los silanos (a), en primer lugar, los compuestos de fórmula $R_mSi(OR')_{4-m}$, en donde R representa un resto alquilo, por ejemplo, tetraetoxisilano, metiltrietoxisilano y feniltrietoxisilano, además los siloxanos (b), como el dimetiltetraetoxidisiloxano y el dimetil-difenil-hexaetoxi-tetrasiloxano.

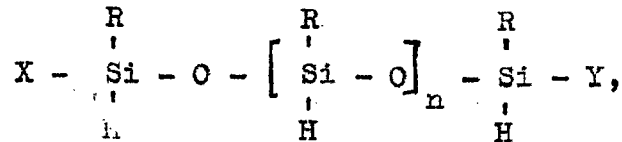
Las resinas organopolisiloxánicas que pueden considerarse como formadores de uniones tridimensionales (c) son ante todo los metilsiloxanos, o resinas que presenten unidades monometílicas como también dimetílicas o monofenílicas, en todo caso preferentemente aquéllas que tengan grupo etoxi como grupos reactivos. También son utilizables, por ejemplo, resinas etilsiloxánicas con una relación R/Si de 1,4:1 y un 15% de grupos butoxi o con una relación R/Si de 1,1:1 y 10% de grupos metoxi, así como resinas metilfenilsiloxánicas con 50% de unidades monometílicas y un 25% tanto de dimetílicas como de monofenílicas.

De acuerdo con el invento se utilizan todavía con más éxito que los formadores de uniones transversales antes citados y los propuestos anteriormente, los polisiloxanos



230 799

orgánicos de hidrógeno (d) de fórmula general




5 en donde R es un resto hidrocarburo ordinario, como el metilo y fenilo, X e Y son grupos reactivos como OH, OR, OSi(CH₃)₃ et. Si se considera en estos siloxanos al hidrógeno como grupo funcional se trata igualmente en esta caso de un organosiloxano más que difuncional; ésto se deduce del hecho de que
10 en la vulcanización se desprende hidrógeno. El producto de reacción de un polixiloxano de metilo e hidrógeno sería por separación total de hidrógeno una resina de metilsilicona que presenta una relación R:Si de 1:1.

15 El empleo de tales polisiloxanos de metilo e hidrógeno presenta, frente al estado de la técnica que se ha descrito, todavía más ventajas:

- a) La vulcanización tiene lugar más rápidamente.
- b) Los vulcanizados presentan mejor resistencia al entallado.
- 20 c) Los vulcanizados se adhieren mejor sobre el vidrio, metal y sobre los tipos normales de caucho de silicona y pueden utilizarse por tanto como adhesivos en frío para el caucho de silicona.

25 d) En la vulcanización con polisiloxano de metilo e hidrógeno se desprende hidrógeno; es por tanto posible, eligiendo condiciones adecuadas llevar a cabo, durante el proceso de vulcanización, una producción de espuma, es decir, que mediante un procedimiento relativamente sencillo se obtie-



230 799

ne un caucho de silicona espumoso, esponjoso o celular.

5 e) Contrariamente a lo que ocurre en los cauchos de silicona que han de vulcanizarse con peróxidos, los productos que contienen polisiloxanos de metilo e hidrógeno pueden vulcanizarse también en presencia de agua; son adecuados por tanto para la fabricación de latex de caucho silicona.

10 El componente más que difuncional se utiliza como formador de uniones transversales preferentemente en cantidades desde un 0,5 hasta un 10%, referido al peso de componente siloxánico difuncional. Una cantidad mayor de formador de uniones transversales no tiene efecto para la vulcanización, puesto que el componente principal difuncional solo contiene un número limitado de grupos hidroxilo o alcósilo reactivos y es realmente tanto menor cuanto mayor sea la magnitud molecular del siloxano difuncional. Así es que generalmente solo actúa vulcanizando una cantidad limitada del agente formador de uniones transversales. Por consiguiente, un exceso de formador de uniones transversales tendría solo el carácter de una carga, que haría el producto más duro y menos elástico, o se evaporaría si el agente es un compuesto volátil. En realidad, las mezclas de acuerdo con el invento pueden contener más del 10% de formador de uniones tridimensionales, aunque la elasticidad desciende naturalmente al aumentar la cantidad de este en la masa; si se utilizan cantidades mayores de formador de uniones transversales, se obtienen masas de presión resinosas.

15

20

25

230 799

En determinadas condiciones, pueden considerarse como agentes formadores de uniones tridimensionales (B) los silicatos de polialquilo (e). Sin embargo, las combinaciones organosilíceas de composición determinada presentan en general en muchos aspectos mejor actividad como formadores de uniones transversales para organopolisiloxanos (A) que los silicatos de polialquilo. Como la funcionalidad de los agentes formadores de uniones transversales antes descritos (B), de fórmula $\text{RSi}(\text{OX})_3$, o de los correspondientes siloxanos, es menor que la funcionalidad de los silicatos de polialquilo, la vulcanización en frío tiene lugar más lentamente que utilizando los silicatos de polialquilo; en general puede decirse que la vulcanización dura 5 veces más que con los silicatos de polialquilo. Esta es una ventaja decisiva, puesto que el tiempo de vulcanización, es decir el tiempo de trabajado de las masas catalizadas es considerablemente mayor. En los silicatos de polietilo se puede contar solamente con 1 hora de tiempo de vulcanización, después de la adición del catalizador, mientras que en el caso de compuestos de fórmula $\text{RSi}(\text{OX})_3$ debe emplearse sin duda un tiempo de 5-10 horas. Este tiempo prolongado no rige naturalmente para los polisiloxanos de alquilo e hidrógeno, en los que sin embargo hay que tener en cuenta el adelanto que supone el que puedan vulcanizarse también en sistemas acuosos, el que simultáneamente puedan formar espuma y que puedan efectuarse aglutinaciones. Además, la contracción en la vulcanización utilizando silicatos de

230 799^b

polialquilo es aproximadamente 0,5% mayor que utilizando compuestos de fórmula $\text{RSi}(\text{OX})_3$; asciende al 2% frente al 1,5% en los últimos. Además, la reactividad de los silicatos de polialquilo es tan grande que las masas se vulcanizan también lentamente sin adición de aceleradores de vulcanización, es decir, que la conservación de masas que contengan silicatos de polialquilo es considerablemente peor que la de masas que contengan combinaciones del tipo $\text{RSi}(\text{OX})_3$; las últimas pueden almacenarse por lo menos 6 meses frente a 1-2 meses en las primeras. Además, los vulcanizados gruesos, que han sido vulcanizados con combinaciones de fórmula $\text{RSi}(\text{OX})_3$ presentan una formación de burbujas mucho menor al calentarlos rápidamente, que los vulcanizados que hayan sido vulcanizados con silicatos de polialquilo. Además las masas que han sido vulcanizadas con silicatos de polialquilo son considerablemente más sensibles a la humedad que las que han sido vulcanizadas con compuestos $\text{RSi}(\text{OX})_3$; ya que los silicatos de polialquilo se hidrolizan mucho más fácilmente. Cuando se utilizan silicatos de polialquilo es obligado emplear materiales de carga bien secos, pues en caso contrario la vulcanización tiene lugar poco satisfactoriamente, después de un breve almacenamiento, debido a la descomposición hidrolítica del silicato de polietilo.

Se ha descubierto, por el contrario, con sorpresa, que no solo son utilizables con éxito como formadoras de uniones transversales las combinaciones organosilícicas indicadas, sino que también son especialmente apropiados para

230799

ello productos reactivos del ácido silícico (f). Deben entenderse aquí como ácidos silícicos los que presentan un contenido en grupos reactivos que se encuentran principalmente en la superficie, en especial grupos oxí y alcoxiester o átomos de hidrógeno, que se hallan unidos a átomos de silicio. Era inesperado que semejantes ácidos silícicos actuaran simultáneamente entrelazando químicamente y vulcanizando, así como mejorando las propiedades mecánicas y la estabilidad al calor de los cauchos de silicona.

Como formadores de uniones transversales (f) pueden servir por ejemplo ácidos silícicos que se obtienen por hidrólisis del cloroformo de silicio. También los ácidos silícicos pueden tratarse de tal modo superficialmente, mediante gasificación o impregnación con cloroformo de silicio o silanos o siloxanos orgánicos de hidrógeno, que la superficie presente uniones SiH- . Finalmente, puede realizarse una esterificación superficial de los ácidos silícicos con alcoholes, por ejemplo con butanol, dando ácidos silícicos alcoxilados. Como productos de partida para este perfeccionamiento, pueden utilizarse cargas de ácidos silícicos, que se aplican de acuerdo con el invento en forma reactiva. Los productos silícicos que se utilizan de acuerdo con el invento se obtienen en la forma conocida o por los procedimientos ordinarios. Son también utilizables algunos productos comerciales, que presenten reaccionabilidad, por ejemplo, el ácido silícico "Aerosil 600" que contiene grupos SiOH- , y además el ácido silícico esterificado "Valron-



230 799

Estersil" (Du Pont de Nemours) y el ácido silícico "Silicon-Oxyhydride" que contiene grupos SiH- (Linde Air Products). Como formador de uniones transversales es también adecuado el "Siloxen" de H. Kautsky y el polidioxodisiloxano de H. Kautsky y R. Müller.

5

Con los ácidos silícicos empleados de acuerdo con el invento, se obtienen cauchos de silicona con mejores propiedades mecánicas, en especial con una mayor resistencia a la tracción y resistencia al entallado más elevada, que la que puede obtenerse con siloxanos tratados con peróxidos, polisilicatos de alquilo, polisiloxanos de metilo e hidrógeno y combinaciones de fórmula general RSi(OX)₃. Observese como comparación, que con los agentes de vulcanización últimamente citados se obtiene una resistencia máxima a la tracción de 75 Kg/cm² y una resistencia al entallado como máximo de 12 Kg/cm², mientras que los elastómeros de acuerdo con el invento, según se deduce de los ejemplos, presentan valores muy superiores. Además, estas cargas con uniones superficiales SiH presentan la ventaja de que la vulcanización tiene lugar también en medio acuoso como en los polisiloxanos de metilo de hidrógeno.

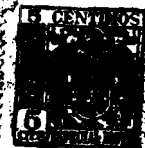
10

15

20

Se ha descubierto, finalmente, que no solamente son apropiadas como agentes reticuladores las combinaciones de silicio, sino que también los compuestos orgánicos de titanio (g) preferentemente esteres de titanio, como el titanato de butilo o sus polímeros, pueden utilizarse con éxito. Los elastómeros obtenidos con ellos presentan

25



6 OCT 1951

230 799

determinadas ventajas. Así la adherencia sobre metales de los cauchos de silicona entrecruzados con esteres de titanio es mejor que utilizando combinaciones de silicio.

5 Para la condensación o vulcanización de acuerdo con el invento son por ejemplo utilizables los siguientes catalizadores (C) conocidos para el endurecimiento de resinas de silicona:

Jabones metálicos, como p. ejemplo ricinoleato de estaño y naftenato de cobalto;

10 Quelatos metálicos, como por ejemplo acetilacetato de cromo;

Salas metálicas de tioles y ácidos ditiocarbámicos, por ejemplo, la sal de plomo del mercaptobenzotiazol y etilfenilditiocarbamato de cinc;

15 Oxidos metálicos, por ejemplo, óxidos de mercurio, cadmio y plomo (PbO);

Combinaciones organometálicas, por ejemplo, acetato de fenil-mercurio y dilaurato de dibutil-estaño;

20 Bases orgánicas, preferentemente bases nitrogenadas, por ejemplo, trietanolamina, y polietilenimina;

Materiales básicos de carga, como el asbesto;

Catalizadores ácidos, como el ácido bórico, y especialmente ácidos orgánicos como el oleico.

25 Los ácidos y bases orgánicas son, entre otros, de especial valor. Por el contrario, las sales metálicas de ácidos carboxílicos sencillos tienen en muchos casos la desventaja de que o actúan muy lentamente (p. ej. 2-etil-hexanoato de cinc) o dejan de desear fisiológica-

230 799

mente (p. ej. el octanoato de plomo), empeoran la estabilidad al calor de los productos finales (p. ej. octanoato de plomo) o hacen cambiar el color de la masa (p. ej. 2-etilhexanoato de hierro o cobalto).

5 Los aceleradores de condensación se añaden preferentemente en un 0,1 a 5%, referido al peso de componente siloxánico difuncional; cuanto más elevado es el contenido en acelerador de condensación, tanto más rápidamente tiene lugar como es natural la vulcanización.

10 A las mezclas de compuesto difuncional, agente de entrecruzamiento y acelerador de condensación, se les puede añadir evidentemente las cargas y materiales adicionales normales en la técnica del caucho de silicona para mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia a la deformación permanente. Al mismo tiempo pueden mezclarse además
15 antioxidantes y cargas orgánicas.

Las composiciones de acuerdo con el invento pueden utilizarse por ejemplo como masas de obturación, impregnación y moldeo, como agente de barnizado o revestimiento, así como para la fabricación de artículos de todas clases por moldeo o inyección. Pueden utilizarse por endurecimiento por el calor o en frío. Especialmente en el
20 último caso encuentran aplicación para la impregnación de materiales orgánicos como el papel, generos téxtiles, etc.

25 Las masas de pintura y de moldeo del invento son especialmente apropiadas para rodear y embutir arrollamientos eléctricos, para la fabricación de sustancias estratificadas, cintas aislantes y otros materiales para el aislamien-

OCT. 1952



230 799

to eléctrico. Estas masas pueden emplearse también para la fabricación de moldes para el moldeo de resinas etoxilínicas y de poliésteres.

A continuación se describirán algunas formas de llevar a cabo el invento:

I. Empleo como dispersión

Las dispersiones de caucho de silicona de vulcanización en caliente, que son conocidas desde hace mucho tiempo, tienen la desventaja de que presentan una viscosidad muy elevada para contenidos en sólidos muy pequeños, y que deben diluirse hasta un contenido en sólidos del 15% para que puedan ser utilizados en el procedimiento de inmersión o por pulverización con pistola así como para extenderse con pincel.

Además, tampoco es posible con dispersiones de caucho de silicona de vulcanización en caliente, extender superficies mayores, como p. ej. chimeneas o instalaciones de calefacción, para protegerlas contra la corrosión, ya que tales superficies tan grandes no pueden ser vulcanizadas suficientemente.

Incluso aunque fuese posible, p. ejem. la calefacción de una capa de caucho de silicona, vulcanizable en caliente, extendida sobre las paredes de una chimenea, al poner en marcha la chimenea, no puede realizarse una vulcanización suficiente, puesto que la temperatura de vulcanización necesaria se alcanza solo lentamente y por lo tanto la mayor parte del agente vulcanizador está sometida a una descomposición lenta sin efectividad. Además, la vulcanización de cauchos de silicona, vulcanizables en caliente, se interrumpe rápi-



230 799

damente en pinturas para exteriores si, p. ej. llueve sobre las masas sin vulcanizar, ya que el peróxido utilizado como agente de vulcanización reacciona preferentemente con el agua y no con el siloxano.

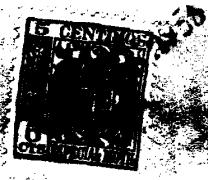
5 En realidad, es posible fabricar dispersiones de caucho de silicona vulcanizables en caliente, que no presenten el inconveniente de un escaso contenido en sólidos con una elevada viscosidad. Esto ocurre cuando se utiliza en la fabricación del caucho de silicona, vulcanizable en caliente, un polisiloxano de peso molecular bajo. Sin embargo, en este caso es necesario utilizar más del 4% de peróxido como agente de vulcanización con objeto de obtener una vulcanización no adherente, con lo cual la estabilidad al calor de la goma de silicona empeora notablemente, puesto que el entrecruzamiento alcanza un grado elevado y los productos de descomposición del peróxido empleado en exceso actúan desfavorablemente sobre las propiedades de envejecimiento del siloxano.

10

15

20 Las dispersiones de las composiciones de caucho de silicona vulcanizables en frío de acuerdo con este invento no presentan las mencionadas desventajas, puesto que se mantienen con baja viscosidad sin menoscabo de la estabilidad al calor con contenidos elevados en sólidos y pueden vulcanizarse en frío también en presencia de agua, p. ej. de lluvia. La desventaja de las dispersiones normales de caucho de silicona, vulcanizable en frío, consistió solamente en que las dispersiones presentan un tiempo de trabajado muy limitado después

25



230 799

de la adición del catalizador de endurecimiento necesario, es decir que las soluciones catalizadas gelifican con relativa rapidez.

De acuerdo con el invento, el tiempo de trabajado de dispersiones de caucho de silicona catalizadas se aumenta considerablemente o se impide generalmente la solidificación para contenidos en sólidos no demasiado elevados, cuando se añaden a estas dispersiones diluyentes orgánicos oxigenados, principalmente alcoholes sencillos, éteres, ésteres y cetonas. Para conseguir un aumento del tiempo de trabajado es necesario que las mezclas de agentes dispersantes, utilizadas en la obtención de las dispersiones, contengan por lo menos un 10% de los citados diluyentes. Cuanto mayor sea la adición de los citados diluyentes, tanto más pronunciada es la acción sobre el tiempo de trabajado de las dispersiones catalizadas. Sin embargo, una adición de más del 30 al 40% de diluyente no es posible en general, ya que no son buenos disolventes para el siloxano polímero.

Las dispersiones descritas son adecuadas ante todo y muy especialmente como agentes de pintura y de recubrimiento.

II. Empleo de masas modificadas

La aplicación de las masas de caucho de silicona vulcanizable para la obtención de productos moldeados, revestimientos y similares, está limitada como es sabido por el elevado precio del caucho de silicona. Se ha descubierto además que no es posible la mezcla de tales masas



230 799

p.ej. con los plastificantes o disolventes ordinarios de elevado punto de ebullición, ya que éstos se exudan rápidamente de la masa, incluso cuando se forma una pasta mezclándolos intimamente con una carga antes de la adición.

5 Por el contrario, las masas de caucho de silicona vulcanizables en frío, de acuerdo con el invento, no solo son compatibles con determinados plásticos, en especial con polimerizados vínicos, sino que además las mezclas obtenidas no exudan el plastificante contenido en el polimerizado orgánico. Se ha encontrado que el cloruro de polivinilo es especialmente apropiado, especialmente en forma de pastas.

10

Ciertamente que mediante tales adiciones empeoran las propiedades mecánicas de las masas de caucho de silicona. Sin embargo, de manera sorprendente, las nuevas mezclas presentan también ventajas especiales. Así por ejemplo, se mejora la adherencia del caucho de silicona vulcanizado en frío sobre metales y superficies plásticas.

15

Además, las composiciones modificadas de acuerdo con el invento pueden emplearse en aplicaciones que son inaccesibles para las masas de caucho de silicona vulcanizables en caliente. Así, este caucho no es posible pulverizarlo sobre cable recubierto con cloruro de polivinilo o polietileno, ya que los plásticos últimamente citados deformarían el cable en la vulcanización, debido a sus propiedades termoplásticas. Por el contrario las nuevas masas de caucho de silicona vulcanizables en frío pueden pulverizarse perfectamente sobre los citados cables mejorando con ello la estabilidad a la intemperie, la estabilidad al ozono y la resistencia

20

25

230 799



cia a las descargas en corona del cable de plástico.

Estas masas modificadas representen, no solamente productos a base de cauchos de silicona vulcanizados en frío más económicos mediante el mezclado, sino que también son perfectamente aplicables en muchos campos a causa de sus nuevas propiedades. Esto es así no solo para revestimientos sino también para su aplicación como materiales de reproducción de todas clases.

III. Empleo como masas de reproducción

Como las masas de reproducción de yeso, compuestas y de alginato, hasta ahora empleadas presentan ciertas desventajas, es sabido que desde hace tiempo se trata de conseguir la preparación de productos mejores. Así, se ha propuesto ya la obtención de masas de moldeo a partir de caucho natural o gutapercha así como de caucho artificial u otros plásticos orgánicos que sean elásticos y cohesivos, pero que no presenten propiedades adhesivas, en determinados casos mezclados unos con otros y con adición de plastificantes, así como las cargas ordinarias y sustancias adicionales adecuadas. Como plásticos elásticos apropiados se han propuesto los esteres policríficos, y otros compuestos polivinílicos, así como siliconas y cauchos de silicona. A pesar de que algunas de estas sustancias presentan ventajas, no han podido imponerse en parte por una falta de exactitud en las dimensiones, a causa de su olor o de su actividad fisiológica y en parte a causa de su contenido en plastificantes que emigran o se exudan, no produciendo masas de reproducción duraderas. Por ejemplo, las masas de caucho de sili-



230 799

cona, vulcanizables en caliente, eran poco apropiadas en la técnica dental para utilizarlas como masas de moldeo en la boca, ya que las reproducciones debían ser vulcanizadas posteriormente a elevada temperatura.

5 Se ha encontrado que los elásticos de silic-
na endurecibles en frío, de acuerdo con el invento, son
materiales excelentes para la preparación de reproducciones
moldeadas estables y exactas en sus dimensiones. Su empleo
se funda en la comprobación de que estas masas no se endu-
10 recen generalmente a temperatura ambiente dando productos
elásticos blandos, sino después de un tiempo suficientemen-
te corto, es decir de pocos minutos.

15 Las nuevas masas de moldeo pastosas se pueden
moldear, extender y verter, siendo también inodoras e indi-
ferentes fisiológicamente. Pueden utilizarse con éxito para
sacar reproducciones de piezas técnicas y formas artísticas
o de artes industriales, además para exigencias médicas y
de las ciencias naturales, como por ejemplo, como relleno
intermedio adherente de prótesis de brazos y piernas, para
20 moldear cuerpos vivos y muertos del hombre y animales, para
apósitos y usos dentales y otros semejantes. Se obtienen
así modelos totalmente exactos en sus dimensiones, que
incluso después de largo almacenamiento conservan la forma,
son estables a la temperatura y permanecen elásticos, que
25 en caso necesario pueden cortarse, y verter nuevamente sin
que tenga lugar un encogimiento apreciable. La mezcla del
siloxano difuncional (A) que contiene en determinados casos



230 799

cargas y además sustancias adicionales, con el agente formador de uniones transversales (B) y el catalizador de endurecimiento (C) se efectúa poco antes de su empleo.

5 Para el objeto citado, las masas de acuerdo con el invento, son de carácter gomoso y elástico y fáciles de manejar en su utilización práctica. El material se solidifica rápidamente, es estable en su forma, al calor y al frío y no se altera por la humedad de cualquier clase. Es especialmente aplicable para el moldeo de cuerpos, en especial miembros humanos, ante todo para usos odontológicos como material de moldeo para obtener una reproducción de la boca y de los dientes, puesto que reproduce al natural las distintas proporciones de un corte transversal. Es también adecuado para formar las prótesis de todas clases, con lo cual son más fáciles de soportar por el paciente. En los vendajes de escayola o de gasa, el material obtenido de acuerdo con el procedimiento puede utilizarse como base igualmente con ventaja, y al encontrarse inmediatamente sobre las partes del cuerpo que se han de unir, su elasticidad debe ser favorable para la curación. El material es también conveniente para obtener reproducciones del oído, para ajustar los aparatos de oír, así como para otras partes del cuerpo, para vendajes, por ejemplo fracturas de brazos y piernas, así como en general como material de moldeo para usos industriales, por ejemplo, en la industria de joyería, pudiendo encontrar también aplicación en forma colada como material de aislamiento.

10

15

20

25

230 799

IV. Empleo como material de relleno en raices dentales

Las composiciones de caucho de silicona, vulcanizables en frío, de acuerdo con el invento, a las que pueden añadirse los agentes ordinarios en el tratamiento de raices, como por ejemplo, calmantes, desinfectantes y desvitalizantes, pueden emplearse con especial ventaja como masas de relleno para raices en el tratamiento odontológico de dientes enfermos, puesto que a los pocos minutos de su introducción en el alojamiento de la raíz se endurece dando una masa sólida aunque elástica, que posee la ventaja de que se puede separar fácilmente, si aparecen complicaciones después del tratamiento. Las nuevas masas de relleno para raices poseen además la ventaja de que ya no es necesario el empleo de tarugos de relleno de gutapercha, metal noble o materiales similares.

V. Empleo como material de obturación

Para la obturación de las junturas, por ejemplo, de planchas, conductos y otros materiales de construcción de hormigón o cerámica es sabido que se emplean, aparte del betún, pez o asfalto, diferentes plásticos. Se ha encontrado, sin embargo, que estas sustancias no pueden hacer frente al ataque de las bacterias que se encuentran en todos los suelos, por ejemplo, el *Aspergillus niger* o el *Penicillium glaucum*. El betún y los plásticos, como el polietileno, son más bien un substrato favorable para tales bacterias, de tal manera que, debido a la actividad de las bacterias, estos materiales de obturación se destruyen en pocos años. Se ha encontrado además que el betún y los plásticos están sujetos en el transcurso del tiempo a un resquebrajamiento



230 799

5 progresivo por oxidación, de tal modo que en los puntos de obturación aparecen grietas si la cañería se dobla algo, por un hundimiento del suelo, en los lugares de junta. Una serie de productos gomosos elásticos, como el caucho natural o artificial poseen junto a malas propiedades de envejecimiento, la desventaja de que su estabilidad al frío es pequeña, esto se pone en evidencia especialmente cuando las conducciones han de empotrarse en revestimientos de carreteras de hormigón así como en capas superiores del suelo.

10 Las composiciones de caucho de silicona, vulcanizables en frío, representan excelentes agentes de obturación para juntas entre materiales de construcción. Estas masas no presentan las desventajas anteriores. Son totalmente estables al envejecimiento, al frío y a las bacterias y tienen además una elasticidad suficiente para ceder a las dilataciones de las juntas por desplazamiento de las piezas sobre o en el suelo. Además de las excelentes propiedades citadas, la masa presenta la ventaja de que se adhiere bien a las masas cerámicas, hormigón, etc. Por

15 tanto, las composiciones son utilizables, en algunos casos después de mezcladas con cargas apropiadas y/u otras sustancias adicionales ordinarias, para el relleno de juntas entre planchas, tubos y otras piezas de construcción de piedra, hormigón y otros morteros o masas cerámicas, y por

20 ejemplo, materiales de construcción, planchas de carreteras, pistas de despegue, etc., de hormigón y masas análogas, incluso con conducciones de hormigón, arcilla, loza, porcelana, etc.

230 799

VI. Empleo como material de revestimiento de metales

Es sabido que en la construcción de automóviles y aviones así como en la industria de maquinaria deben revestirse grandes planchas metálicas con masas plásticas para eliminar las vibraciones de estas planchas, ya que solo de este modo es posible evitar los ruidos desagradables en el funcionamiento de los nuevos medios de transporte y máquinas. Agentes activos para la eliminación de vibraciones de planchas metálicas, p. ej. partes de carrocerías, son conocidos a base de las resinas plásticas más diferentes y mezclas de resinas y cargas. Sin embargo, en muchos casos, no pueden emplearse tales agentes de eliminación de vibraciones porque el módulo de elasticidad de la resina sintética empleada varía con la temperatura. La mayoría de las veces no pueden emplearse a bajas temperaturas, pero también utilizándolas a altas temperaturas, la masa se vuelve ya a menudo demasiado termoplástica, para ser activa como agente de eliminación de vibraciones. A temperaturas más elevadas tiene lugar un resquebrajamiento y envejecimiento relativamente rápido de las masas que afecta esencialmente a la actividad del aglutinante. Con frecuencia los agentes entran también en contacto con aceites de máquinas calientes que los disuelven o destruyen.

El caucho de silicona sería de suyo el adhesivo ideal como agente de eliminación de vibraciones. Sin embargo, los tipos de caucho de silicona conocidos hasta ahora, vulcanizables en caliente, no son apropiados para una aplicación técnica, ya que la necesaria vulcanización en caliente de planchas mayores

230 799

o es irrealizable o demasiado engorroso. Además es imposible vulcanizar cauchos de silicona, vulcanizables en caliente, en presencia de cargas especialmente adecuadas como amortiguadoras de ruidos, como por ejemplo polvo de corcho, ya que estas sustancias reaccionan preferentemente con el peróxido empleado como agente de vulcanización, pero no con la silicona.

Por el contrario, las composiciones de caucho de silicona vulcanizables en frío de acuerdo con el invento, son especialmente apropiadas como revestimientos perfectamente adherentes para superficies de metales, sobre todo de chapas metálicas, particularmente como aglutinantes de masas amortiguadoras de ruidos y vibraciones, puesto que primeramente pueden tratarse también con polvo de corcho, lana de asbesto y cargas análogas amortiguadoras de ruidos y en segundo lugar porque su vulcanización puede realizarse sin agentes auxiliares especiales.

En este caso la adherencia de las masas sobre el metal no puede realmente mejorarse mediante los adhesivos conocidos para las masas vulcanizables en caliente, como silicato de tetractilo o silicato de polietilo, sin embargo, se obtienen una buena adherencia si se barniza primeramente la superficie metálica con una solución de resina de silicona. Contrariamente a la técnica empleada hasta ahora, no es necesario cocer esta pintura-base de resina de silicona como se hace ordinariamente, ya que los agentes de endurecimiento o formadores de uniones transversales (3) de acuerdo

230 799

5 con el invento son adecuados para endurecer la resina
de silicona a temperatura ordinaria. Así, por ejemplo, el
dilaurato de dibutil-estaño, solo o en combinación con
un silicato de tetraalquilo o polisilicato, o en combina-
10 ción con un polisiloxano de alquilo e hidrógeno endurece
suficientemente la capa previa de resina de silicona. En
este caso no es necesario añadir los citados agentes de
endurecimiento a la solución de resina de silicona, sino
que son suficientes las cantidades de agente de endureci-
15 miento o formador de uniones tridimensionales existentes en
el caucho de silicona vulcanizable en frío y que se difun-
den de este en la capa de resina, para endurecer de modo
suficiente la imprimación de resina de silicona y sujetar-
la a la superficie metálica. Este resultado es de gran
20 significación para las pinturas de silicona y susceptible
de aplicación general, independientemente de si los re-
vestimientos de caucho de silicona se aplican o no sobre
la pintura de resina.

VII. Aplicación a la fabricación de productos
estratiformes

25 Uno de los objetos del invento es la fabrica-
ción de productos estratiformes a partir de una o más ca-
pas portadoras unidas con caucho de silicona que se endu-
rece en frío.

La fabricación de productos estratiformes por
ejemplo a partir de tejidos diferentes y/o de hojas metá-
licas con una unión de caucho de silicona para su empleo

230 799

como material de empaquetadura o de canalización, por ejemplo en forma de tubo, y la fabricación de materiales aislantes eléctricos estratificados con una trabazón de caucho de silicona para la obtención de bobinas y para el aislamiento de barras de Roebel para las máquinas eléctricas, ha tomado, como es sabido, en los últimos años un incremento considerable. Semejantes productos estratiformes se caracterizan, junto con buenas propiedades mecánicas por un escaso hinchamiento en los disolventes, por una buena resistencia contra la deformación permanente y por excelentes propiedades eléctricas. Por desgracia, la fabricación de tales productos estratificados o productos de aislamiento estratiformes era hasta ahora muy engorrosa, puesto que el caucho de silicona debía vulcanizarse a temperaturas elevadas. Para evitar la formación de burbujas en este proceso, era necesario llevar a cabo la vulcanización a presión en moldes o a la presión del vapor en calderas de presión, o en el caso de aislamientos eléctricos en máquinas dobladoras. Como estos productos estratiformes, como por ejemplo tubos o aislamientos de arrollamientos de grandes motores, tienen a veces considerables dimensiones, este procedimiento es extraordinariamente engorroso y caro y en muchos casos no es realizable de ningún modo.

Con las composiciones de caucho de silicona vulcanizables en frío del presente invento, pueden salvarse las dificultades antes citadas. Sin embargo, la presencia de catalizadores de endurecimiento (C) hace que las masas



230 799

5 deban trabajarse muy rápidamente, ya que a causa de su corto tiempo de trabajado, se endurecen por si mismas a temperatura ambiente con demasiada rapidez. Es obligado, por tanto, añadir cada vez pequeñas porciones de caucho de silicón reciente con el agente de endurecimiento y elaborar estas porciones lo más rápidamente que sea posible. Sin embargo, no se puede evitar que se deteriore una cierta cantidad de cada adición ya que no puede trabajarse de manera suficientemente rápida. Esta dificultad se salva si no se aplica la masa de caucho de silicón como tal, sino que la sustancia soporte necesaria para la fabricación del material estratiforme, como por ejemplo la hoja metálica, tejido de vidrio u otro material textil, se impregna bien con el necesario formador de uniones transversales (B) o con el catalizador de endurecimiento (C) y se extiende sobre el material soporte la masa siloxánica en una forma no endurecible, es decir que contenga solo los otros componentes adicionales (B) o (C). Sobre ella se aplica en caso necesario una nueva capa de material soporte, que esté impregnada con catalizador, etc. Si han de obtenerse materiales estratiformes relativamente delgados, puede operarse con el material soporte sin tratar, e impregnar después de preparado el material estratiforme con el material adicional que falta en la masa de siloxano. De este modo tiene lugar un endurecimiento en frío de la bobina terminada por difusión de los dos componentes uno en el otro en el material estratiforme apilado. La masa de siloxano aplicada tiene como es

230 700

natural un tiempo de trabajado prácticamente ilimitado, ya que solamente está contenido en la masa uno de los dos componentes adicionales necesarios para el endurecimiento.

5 Finalmente, también es posible preparar dos masas siloxánicas diferentes, una de las cuales contenga el catalizador de endurecimiento y la segunda que contenga el formador de uniones tridimensionales. En este caso se impregna el material soporte, por ejemplo tejido de vidrio,
10 con una de las masas y se aplica sobre este soporte una capa de la otra masa.

EJEMPLO 1

100 g de un dimetil-polisiloxano de peso molecular 500.000 se mezclaron en un mezclador de rodillos con 70 g
15 de tierra de diatomeas calcinada, 10 partes de una resina de metil-silicona que contenía 5% de grupos etoxi y 1,5 partes de dilaurato de dibutil-estaño y el laminado obtenido se vulcanizó a temperatura ordinaria y asimismo a 50, 100, 150 y 200°. La tabla siguiente indica las propiedades
20 de los vulcanizados obtenidos:

Tiempo de vulcanización	4	8	24	1	1	0,5	0,1 horas
Temperatura de vulcanización	20	20	20	50	100	150	200 °C
Resistencia a la tracción	25	28	35	30	32	35	45 Kg/cm ²
Alargamiento de rotura	390	370	350	350	360	350	330 %
25 Dureza SHORE (escala A)	45	50	55	50	55	60	60

EJEMPLO 2

100 g de un dimetil-polisiloxano con una viscosi-

230 799

dad de 300 cSt se mezclaron con 50 g de tierra de batán,
10 g de fenil-tributoxisilano y 5 g de óxido de plomo. Con
la masa fluida se revistió una bobina en un molde de chapa.
Después de dejarlo estar durante 3 días a la temperatura
5 ambiente la masa se solidificó dando un cuerpo elástico
sin burbujas. La pérdida de peso después de dos días de en-
vejecimiento de esta masa a 200° ascendió solo a 1,2%.

EJEMPLO 3

10 100 g de un polisiloxano, formado de 93 moles % de
unidades de dimetilsiloxano y 7 moles % de unidades de metil-
fenilsiloxano, que presentaba una viscosidad de 5000 cSt, se
mezclaron con 200 g de electrografito, 10 g de tetraetoxi-
silano, que tenía un contenido de SiO_2 del 40%, y 5 g de
octanoato de plomo. La masa se vulcanizó durante 20 minutos
15 a 150°. Se obtiene un caucho de silicona con una conducti-
bilidad de 100 Ohm/cm.

En vez de tetraetoxisilano puede utilizarse tam-
bién una resina metilsiloxánica con una relación R/Si de
1,1:1 y un 10% de grupos metoxi.

EJEMPLO 4

20 La mezcla del ejemplo 1 se trató, en vez de con 1,5
partes de dilaurato de dibutil-estaño, con 3 partes de los
catalizadores de condensación indicados en la tabla siguien-
te y después de un día de vulcanización a la temperatura am-
25 biente se midieron las propiedades mecánicas:

230 799



Catalizador	Resistencia a la tracción Kg/cm ² .	Alargamiento de rotura %
Acetilacetato de hierro	10	200
Etil-fenil-ditiocarbamato de cinc	15	250
5 Acetato de fenil-mercurio	25	320
Trietanol-amina	42	410
ácido bórico	7	110

EJEMPLO 5

10

La mezcla de acuerdo con el ejemplo 1 se preparó, en vez de con la resina de metilsilicona, con el 10% de los siguientes formadores de uniones tridimensionales y después de un día de vulcanización a temperatura ambiente se midieron los siguientes valores:

15

Agente formador de uniones transversales	Resistencia a la tracción Kg/cm ²	Alargamiento de rotura %
Metiltriétoxissilano	31	310
20 Resina de silicona obtenida de 50 moles % tanto de unidades monometílicas como de unidades monofenílicas, con 15 moles % de grupos oxi	25	290
Siloxano obtenido a partir de 50 moles % de unidades monometílicas y de unidades dimetílicas, con el 10% de grupos etoxi	35	340

25

EJEMPLO 6

Se mezclaron 100 g de un dimetil polisiloxano de 1000 cSt, 200 g de silicato de circonio, 1 g de aldol- α -

230 799

naftilamina como antioxidante, 10 g de la resina de metilsilicona del ejemplo 1 y 1,5 g de maleato de dibutil-estaño. Después de dejar estar durante 24 horas a la temperatura ambiente, se había formado una masa elástica de excelente estabilidad al calor.

EJEMPLO 7

100 g de un dimetilpolisiloxano, de peso molecular 500.000, se mezclaron en un mezclador de rodillos con 100 g de tierra de diatomeas calcinada y 2 g de polisiloxano de metilo e hidrógeno (viscosidad 150 cSt). A partir de esta mezcla se inyecta en la máquina de inyección un cordón redondo de 5 mm de diámetro y se sumerge a continuación en un baño de dilaurato de dibutil-estaño como catalizador de entrecruzamiento. Después de 10 minutos a temperatura ambiente se obtiene así un cordón de caucho de silicona vulcanizado con una resistencia a la tracción de 50 Kg/cm² y un alargamiento de rotura del 350%.

EJEMPLO 8

100 g de un dimetil-polisiloxano con una viscosidad de 20.000 cSt se mezclan en un mezclador de rodillos con 50 g de tierra de batan, 5 g de polisiloxano de metilo e hidrógeno (viscosidad 100 cSt) y 5 g de octanoato de cinc. Con la masa obtenida se recubre un tejido de vidrio y el tejido recubierto se abandona una hora a temperatura ambiente, con lo que se forma sobre el tejido una capa elástica de caucho. El tejido de vidrio es muy apropiado como cinta aislante eléctrica.

230 799

EJEMPLO 9

100 g de un dimetil-polisiloxano, con una viscosidad de 1000 cSt, se mezclaron con 100 g de creta de Champagne, 5 g de polisiloxano de metilo e hidrógeno y 5 g de dilaurat de dibutil-estatio y la mezcla se vierte en un molde de metal, que se recubrió con una solución de jabón para separar el molde con facilidad. Después de dejarlo estar 2 horas a la temperatura ambiente puede sacarse del molde un bloque de caucho de silicona espumoso.

10 EJEMPLO 10

La mezcla del ejemplo 3 se emulsionó con agua por adición de un 2% de oleato de trietanolamina, formándose así un latex de caucho de silicona con un contenido en sólidos de 60%. Por cada 100 g de esta mezcla se añaden a continuación 3 g de polisiloxano de metilo e hidrógeno y un g de dimaleato de dibutil-estatio. Con este latex se impregna un tejido de algodón y la masa se vulcaniza por calefacción a 100° durante 5 minutos.

EJEMPLO 11

20 En un mezclador de rodillos se mezclan 5 g de polisiloxano de metilo e hidrógeno con 50 g de la mezcla del ejemplo 2 (mezcla X) y otros 50 g de la mezcla del ejemplo 2 con 5 g de trietanolamina (mezcla Y). Una plancha de caucho de silicona se recubre con la mezcla X y con la mezcla Y se recubre una segunda plancha de caucho de silicona. A continuación se juntan ambas superficies recubiertas, teniendo cuidado de que la mezcla X se mezcle con la mezcla Y mediante

25

230 799

un ligero desplazamiento. Después de conservar una hora a la temperatura ambiente se obtiene una unión sólida de las dos planchas de caucho de silicona. Este procedimiento puede utilizarse también análogamente para pegar planchas de caucho de silicona con vidrio o metal.

5

EJEMPLO 12

100 g de un polímero de dimetilpolisiloxano, de una viscosidad de 1000.000 cSt, se trataron con 50 partes de un producto de ácido silícico, cuyos grupos superficiales SiOH- estaban esterificados con butanol. A la masa se añadió 1 gramo de trietanolamina y un g de óxido de plomo. Después de dejarla estar durante 24 horas a temperatura ambiente, se obtiene un vulcanizado con una resistencia a la tracción de 88 Kg/cm², un alargamiento del 600% y una resistencia al entallado de 20 Kg/cm.

10

15

EJEMPLO 13

100 g de un polímero de siloxano, formado de 95 moles de unidades de dimetilsiloxano y 5 moles % de unidades de difenilsiloxano se trituraron con 2 g de octanoato de cinc y 40 g de un producto de ácido silícico en forma de partículas finas, que se había obtenido por combustión de tetracloruro de silicio en corriente de hidrógeno a la temperatura más baja posible y cuyas superficies presentan numerosos grupos SiOH. Después de dejarlo estar durante 5 horas a temperatura ambiente la masa estaba totalmente vulcanizada.

20

25

EJEMPLO 14

100 g de un dimetil-polisiloxano se mezclaron con

230 799

50 g de un producto de ácido silícico, que se había obtenido del siguiente modo: se hace pasar una corriente de nitrógeno lenta a través de un recipiente que contiene cloroformo del silicio, y la corriente de nitrógeno, cargada de cloroformo de silicio, se hace pasar por una placa porosa a un recipiente con agua enfriada con hielo, con lo cual se hidroliza el cloroformo de silicio. Este producto se utiliza entonces según se indicó antes. Si a esta masa se le añade un 0,5% de dilaurato de dibutil-estano, se vulcaniza en 25 horas a la temperatura ambiente. El caucho de silicona obtenido presenta una resistencia a la tracción de 102 Kg/cm², un alargamiento de rotura de 620% y una resistencia al entallado de 25 Kg/cm.

EJEMPLO 15

La mezcla del ejemplo 3 se preparó, en vez de con un producto obtenido de cloroformo de silicio hidrolizado, con un producto de ácido silícico tratado por gasificación con cloroformo de silicio y que presentaba una superficie de 150 g/m² y un tamaño medio de partículas de 20 µ. El caucho de silicona así obtenido se vulcaniza en 15 minutos a 150° y presenta una resistencia a la tracción de 99 Kg/cm² con un alargamiento de rotura de 670% y una resistencia al entallado de 18 Kg/cm. Se obtienen resultados análogos cuando se lleva a cabo la gasificación de la carga antes citada con monometildiclorosilano CH₃ SiH(Cl)₂, en lugar de cloroformo de silicio.

EJEMPLO 16

100 g de un dimetilpolisiloxano con una viscosidad de 2000.000 cSt se mezclaron con 70 g de una tierra de diato-

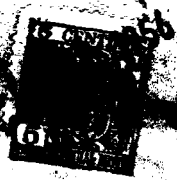
230 799

meas calcinada y 5 g de un titanato de butilo polímero de punto de ebullición 250°C/8 mm. A continuación se añaden 2 g de dibutilamina, con lo que la masa se solidifica después de 3 horas a temperatura ambiente, dando un cuerpo elástico de caucho. En lugar de dibutilamina pueden utilizarse también como catalizadores de condensación otros catalizadores, como el dilaurato de dibutil-estaño, octanoato de cinc u óxido de plomo.

Los vulcanizados preparados de acuerdo con los ejemplos 1 a 16 se transforman en productos con la forma deseada antes o durante el proceso de vulcanización.

EJEMPLO 17

Se prepara una masa de caucho de silicona vulcanizable en frío, mezclando 100 g de dimetilpolisiloxano, de una viscosidad de 15.000 cSt, con 50 g de polvo de cuarzo, 10 de carburo de silicio en polvo y 20 g de tierra de infusorios, en un mezclador de 3 rodillos. A partir de esta masa se prepara una dispersión al 80% por amasado con xilol y a continuación una parte de ésta se diluye con diferentes diluyentes hasta un 50% de contenidos en sólidos. Por cada 100 cm³ de dispersión diluida se le añaden como agente de endurecimiento, un g de dilaurato de dibutil-estaño y 2 g de hexaetoxidisiloxano y se observa la variación de viscosidad a intervalos determinados de tiempo. El resultado se resume en la tabla siguiente:



230799

Viscosidad en segundos
(recipiente DIN boquilla de 4 mm)

Dispersión	Diluyente	Después de		
		0	10	50 horas
A	Toluol	65	600	gelificado
B	Butanol	70	75	85
C	Acetato de etilo	65	70	90
D	Metiletilcetona	60	65	75
E	Eter dibutílico	65	75	75
F	Tricloroetileno	60	gelificado	gelificado
G	Tetracloruro de carbono	60	"	"
H	Cloruro de metileno	60	"	"

5

10

De aquí resulta que solamente la adición de diluyentes que contengan oxígeno impide la gelificación. Extendiendo las dispersiones obtenidas sobre superficies del tipo deseado se obtienen excelentes revestimientos o pinturas.

15

EJEMPLO 18

100 g de dimetilpolisiloxano de una viscosidad de 30.000 cSt se mezclaron en un mezclador con 50 g de tierra de diatomeas calcinada. Esta mezcla de silicona se mezcla a continuación en la relación 1:1 con una pasta de cloruro de polivinilo de la composición siguiente: 70 g de polvo de PVC, 25 g de ftalato de diamilo y 5 g de dilaurato de dibutilestaño. A 10 g de esta mezcla se le añaden a continuación 2 g de polisiloxano de metilo e hidrógeno de una viscosidad 150 cSt, con lo cual tiene lugar la vulcanización en 5 minutos. En la vulcanización no se observó ni contracción ni exudación del plastificante. En los casos presentados se encuentra que es especialmente conveniente que el dilaurato de dibu-

20

25

230 799

til-estaño, aplicado como acelerador de condensación para el entrecruzamiento de la masa de silicona, es asimismo un excelente estabilizador del cloruro de polivinilo.

EJEMPLO 19

5 100 g de un dimetilpolisiloxano con una viscosidad de 30.000 cSt se mezclan en un mezclador de 3 rodillos con 70 g de tierra de infusorios y 30 g de polvo de mica. A continuación se mezclaron 10 g de esta masa con 3 g de un silicato de polietilo, que presenta un 50% de grupos etoxilo, y 10 0,5 g de dilaurato de dibutil-estaño, con lo cual la masa aumenta lentamente en consistencia. Después de unos 6 minutos esta masa algo espesada se toma con una cuchara, por ejemplo en la técnica odontológica, y se introduce en la boca. La persona ensayada muerde ahora en esta masa pastosa y la mantiene 15 en la boca durante unos 10 minutos. Finalmente la emprenta ya vulcanizada se extrae.

EJEMPLO 20

20 10 g de la masa del ejemplo 19 se mezclaron con un g de un polisiloxano de metilo e hidrógeno de 100 cSt y un g de dibutilamina, con lo cual tiene lugar la vulcanización, en las condiciones descritas en el ejemplo 19 en 3 minutos a temperatura ambiente.

EJEMPLO 21

25 100 g de un dimetilpolisiloxano de una viscosidad de 200.000 cSt se mezclan en un mezclador de rodillos con 200 g de silicato de circonio. A 10 g de esta masa se añade a continuación 2 g de una resina de metil-silicona, en la que la

230 799

relación R:Si es 1,2:1 y que contiene 15% de grupos hidroxilo libres, y 1 g de dilaurato de dibutil-estaño, con lo cual la vulcanización tiene lugar en 15 minutos en las condiciones indicadas en el ejemplo 19. En la vulcanización no se observa ninguna contracción.

5

EJEMPLO 22

Se prepara un polímero con una viscosidad de 30.000 cSt por polimerización de un aceite de dimetilsilicona, por medio de un compuesto de fósforo-nitrógeno según la patente alemana número 930.481. A partir de este dimetilpolisiloxano se obtuvo una masa de moldeo por adición sobre cada 100 g de polímero de 50 g de tierra de infusorios y 4 g de polisiloxano de metilo e hidrógeno; la masa se vulcanizó por adición de 2% de dilaurato de dibutil-estaño. Se encontró así que la masa de moldeo se vulcanizó en 2 minutos a temperatura ambiente sin adherencia.

10

15

EJEMPLO 23

Por polimerización de un octametil-ciclotetrasiloxano con 0,05% de hidróxido potásico a 150° se prepara un polímero con una viscosidad de 30.000 cSt, se disuelve el polímero en tolueno y se añade a continuación lentamente, con buena agitación, suficiente etanol hasta que precipiten aproximadamente el 10% del polímero añadido en forma de cuerpos insolubles. A continuación se continúa precipitando con etanol, hasta que aproximadamente el 70% del polímero añadido ha precipitado. Esta fracción con una viscosidad de 18.000 cSt se carga a continuación según el ejem-

20

25

230 799

5 plo 22 con 50 g de tierra de infusorios y 4 g de polisilo-
xano de metilo e hidrógeno por cada 100 g de polímero y el
producto se vulcaniza por adición de un 2% de dilaurato
de dibutil-estaño. En 3 minutos se obtiene a temperatura
ambiente un vulcanizado sin adherencia.

EJEMPLO 24

10 10 Kg de un dimetilpolisiloxano con grupos hidró-
xilo finales y con una viscosidad de 100.000 cSt se mezcla
con 10 Jg de tierra de batán y 20 g de polisiloxano de me-
tilo e hidrógeno de una viscosidad 100 cSt. A cada 10 Kg
de esta masa se le añadieron 2 Kg de dilaurato de dibutil-es-
taño y con esta masa se obturaron las junturas de tubos de
hormigón.

EJEMPLO 25

15 15 Se prepara una mezcla de 10 Kg. de aceite de sili-
cona de viscosidad 30.000 cSt, 5 Kg de creta de Champagne
y un Kg de una resina de metilsilicona con una relación
R:Si de 1:1 y un contenido en grupos etoxi del 15%. A esta
mezcla se le añaden 400 g de dilaurato de dibutil-estaño
20 obteniéndose con ello una masa de obturación como en el
ejemplo 24.

EJEMPLO 26

25 25 Una chapa metálica bien limpia y desengrasada se
barniza con una solución de resina de silicona, que había
sido obtenida de acuerdo con la patente alemana número
873.433. Sobre esta base se aplica a continuación una masa
de caucho de silicona, vulcanizable en frío y capaz de ex-

230 799

tenderse, que tenía por ejemplo la siguiente composición:

10 Kg de dimetilpolisiloxano, de viscosidad 20.000 cSt, 5 Kg de polvo de asbesto y 5 Kg de tierra de infusorios y además 200 g de polisiloxano de metilo e hidrógeno de viscosidad 150 cSt y 50 g de dilaurato de dibutil-estaño. Esta masa se vulcaniza en frío, después de añadir el último componente, es decir, el dilaurato de dibutil-estaño, en unas 3 horas; después de 24 horas de abandonarlo a la temperatura ambiente se obtiene, efectivamente, la adherencia óptima sobre metales. La adherencia sobre el metal es entonces mayor que la resistencia del propio caucho de silicona.

Si la plancha metálica se trata, por el contrario, con uno de los adhesivos ordinarios hasta ahora, como el silicato de tetraetilo o el silicato del polietilo, no se obtiene ninguna adherencia.

EJEMPLO 27

Una chapa metálica se barniza con una solución de una resina de metiletóxipolisiloxano, obtenida de acuerdo con la solicitud de patente alemana W 12.744 IVc/39c, utilizando como agente de condensación un complejo de ácido bórico-metanol, y a continuación se extiende sobre ella una masa de caucho de silicona de la siguiente composición:

100 g de dimetilpolisiloxano de viscosidad 10.000 cSt, 50 g de tierra de infusorios, 30 g de polvo de corcho, 5 g de polisiloxano de metilo e hidrógeno de viscosidad 250 cSt, 0,2 g de dilaurato de dibutil-estaño y 0,2 g de trietanolamina. La masa aplicada se vulcaniza a la tempera-

1956
6

230 799

5 tura ambiente en una hora y media, después de la adición de los dos últimos componentes, con lo cual la masa forma fácilmente espuma al mismo tiempo por la elevada adición de polisiloxano de metilo e hidrógeno y con ello se eleva su acción amortiguadora de ruidos. Después de dejarla estar 24 horas a temperatura ambiente la solidez de la adherencia de la capa de caucho sobre la superficie metálica es mayor que la propia resistencia de la capa de caucho.

EJEMPLO 28

10 100 g de un aceite de dimetilsilicona de una viscosidad de 50.000 cSt se mezcla con 50 g de carbonato cálcico y 20 g de tierra de infusorios. A esta masa se le añaden a continuación 3 g de silicato de polietilo con un contenido en grupos etoxilo del 55% y a partir de la masa se prepara un tubo estratiforme del siguiente modo:

15 Un vástago metálico pulido, que se había frotado con algo de aceite de máquinas para facilitar la separación del molde, se recubre de masa de silicona. A continuación se enrolla sobre ella una cinta de lana de vidrio que había sido impregnada con una solución al 20% de laurato de dibutil-estaño en acetona. Sobre esta capa se aplica de nuevo la masa antes citada y se enrolla nuevamente con cinta de lana de vidrio impregnada con laurato de dibutil-estaño. Este proceso se repite tantas veces como sea necesario para
20 obtener el espesor de pared deseado. Después de 30 minutos de dejarlo estar a temperatura ambiente el tubo estratiforme así obtenido se endurece dando una masa elástica com-



230 799

puesta entre tela de vidrio y caucho de silicona que puede separarse del vástago.

Para la preparación de materiales estratiformes más delgados, es suficiente trabajar con capas de tejidos de vidrio sin impregnar y únicamente una vez terminada la envoltura total, se impregna ésta superficialmente con el catalizador:

EJEMPLO 29

100 g de un aceite de dimetilsilicona de una viscosidad de 10.000 cSt se tratan con 100 g de polvo de cuarzo y 3 g de trietanolamina. Con esta masa se impregna un conductor eléctrico, por ejemplo, un hilo de cobre plano de 10 x 3 mm, y se enrolla sobre el mismo una capa de cinta de tejido de vidrio, que se había impregnado con una solución al 5% en tolueno de polisiloxano de metilo e hidrógeno de una viscosidad de 20 cSt. Sobre esta capa se extiende de nuevo la masa de caucho de silicona anterior y se continúa operando de este modo hasta alcanzar el espesor de aislamiento deseado.

Naturalmente que este proceso puede llevarse a cabo de modo análogo con otros materiales de soporte distintos del tejido de vidrio, por ejemplo, con seda natural, algodón, papel, papel de mica, o mica. Cuando a la masa de aislamiento deba dársele una conductibilidad metálica puede aplicarse sobre la envoltura una hoja metálica.

230 799

.oOo. N O T A .oOo.

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:

5 12.- Procedimiento para la fabricación de productos organopolisiloxánicos elásticos caracterizados porque organopolisiloxanos (A), predominantemente bifuncionales, lineales y considerablemente condensados, aunque no resinosos, de fórmula general:



en donde R es un grupo alquilo o arilo, X es H o R y n es por lo menos 50, se vulcanizan para dar productos de la for-

230 799

ma deseada por adición de un agente reticulador (B) apropiado, en presencia de un catalizador de condensación (C).

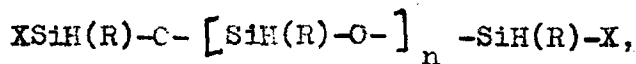
5 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan como reticuladores compuestos organosilícicos polifuncionales.

10 3º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como agente reticulador (B) se utilizan silanos de fórmula $R_m SiX_{4-m}$, en donde R es alquilo o arilo, X grupos reactivos y m desde 0 hasta aproximadamente 1,5.

4º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como agente reticuladores (B), se utilizan tetraalcoxisilanos, preferentemente tetraetoxisilano.

15 5º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como agente reticulador (B) se utilizan resinas organopolisiloxánicas con una funcionalidad mayor de 2, preferentemente mayor de 2,5 y que preferentemente tengan grupos alcoxi.

20 6º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 5, caracterizado porque como agente reticulador (B) se utilizan organopolisiloxanos de hidrógeno de fórmula:



en donde R es alquilo o arilo y X son grupos reactivos.

25 7º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en vez de compuestos organosilícicos polifuncionales se utilizan productos reactivos de ácido silícico como agentes reticuladores (B).

8º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 7,

230 799

caracterizado porque como agente reticulador (B) se utilizan los productos obtenidos por esterificación incipiente de cargas de ácido silícico.

5 9º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 7, caracterizado porque como agente reticulador (B) se utilizan los productos obtenidos por tratamiento superficial de ácidos silícicos mediante gasificación o impregnación con cloroformo de silicio u organosilanos o siloxanos de hidrógeno.

10 10º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 7, caracterizado porque como agente reticulador (B) se utilizan los productos obtenidos por hidrólisis del cloroformo de silicio.

15 11º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente reticulador (B) se utilizan compuestos orgánicos de titanio, preferentemente ésteres de titanio.

20 12º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el agente reticulador (B) se utiliza en cantidades desde 0,5 hasta el 10% aproximadamente, calculado sobre el siloxano (A).

25 13º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque como catalizador de condensación (C) se utilizan sales metálicas de ácidos orgánicos, quelatos metálicos, óxidos metálicos, combinaciones organometálicas, así como ácidos y bases orgánicas e inorgánicas.

14º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1

230 799

a 6, caracterizado porque se emplea de 0,1 a 5% de un catalizador de condensación (C) referido al siloxano (A).

5 15^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se utilizan conjuntamente sustancias adicionales, como cargas, pigmentos y agentes protectores del envejecimiento.

10 16^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la vulcanización se verifica por debajo de 100^o, preferentemente a temperatura ambiente y sin utilizar presión.

15 17^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque la vulcanización se lleva a cabo poniendo el siloxano (A) en forma de una dispersión en presencia de agentes diluyentes orgánicos que contengan oxígeno, en determinados casos junto con otros diluyentes o disolventes.

20 18^a.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque como diluyente se utilizan alcoholes, éteres, ésteres y cetonas simples.

20 19^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 17 y 18, caracterizado porque el diluyente se emplea en cantidades de por lo menos 10 y como máximo 30 a 40%, calculado sobre las mezclas de dispersante.

25 20^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque la vulcanización se lleva a cabo en presencia de plásticos orgánicos, en especial polimerizados vinílicos, como el cloruro de polivinilo.

230 799

21^o.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque las composiciones (A), (B), (C), recién preparadas se moldean al iniciarse la vulcanización.

5 22^o.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque las composiciones (A, B, C), recién preparadas se utilizan al comienzo de la vulcanización como material para el moldeo de cuerpos, en especial de miembros humanos sobre todo para aplicaciones dentales.

10 23^o.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque las composiciones (A, B, C), recién preparadas, se utilizan al comienzo de la vulcanización, en su caso mediante adición de los agentes para el tratamiento de raíces, como por ejemplo calmantes, desinfectantes o devitalizantes, como materiales de relleno para raíces.

15 24^o.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque las composiciones (A, B, C), recién preparadas se utilizan al comienzo de la vulcanización, en caso necesario mediante adición de cargas apropiadas y otras sustancias adicionales ordinarias, como material elástico de obturación de juntas para cuerpos de construcción y otros estructurales.

20

25 25^o.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque las composiciones recién preparadas se utilizan al comienzo de la vulcanización como recubrimientos o aglutinantes para masas de revestimiento para revestir sólidamente las superficies metálicas.

26^o.- Procedimiento según la reivindicación 25, ca-

230 799

racterizado porque los revestimientos se aplican sobre superficies metálicas con una primera capa de resina de silicona.

5 27^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 25 y 26, caracterizado porque la resina de silicona aplicada como capa de imprimación se endurece por medio del catalizador (C) o reticulador (B) empleado a temperatura ambiente al mismo tiempo.

10 28^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 25 a 27, caracterizado porque la primera capa de resina de silicona se endurece simultáneamente por la capa de recubrimiento (A, B, C).

15 29^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque para la preparación de materiales estratiformes a partir de capas de material soporte y composiciones (A, B, C), el catalizador (C) o el reticulador (B) se incorpora al siloxano (A) y con el otro componente (B ó C) se carga el material soporte o el producto estratiforme terminado y la vulcanización tiene lugar durante la fabricación del material estratiforme.

20

25 30^a.- Procedimiento según la reivindicación 29, caracterizado por que el catalizador (C) o el reticulador (B) se incorpora a una masa siloxánica (A) que se utiliza para la impregnación de la capa de material soporte, mientras que los otros componentes adiciones (B ó C) se incorporan a una segunda masa siloxánica (A) que se utiliza como capa intermedia.

230 799

31^a.- Procedimiento para la fabricación de productos organopolisiloxánicos elastómeros.

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

5 Esta Memoria consta de cincuenta hojas escritas a máquina por una sola hoja.

Madrid,

6 OCT. 1956

P.A.

Alberto de Elizabur

Alde