

AÑO

Expediente núm.



242324

242324

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCION.**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** **INVENCION** por **20** años, en España

a favor de

SOCIETE DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC, , de nacionalidad
entidad francesa domiciliado en **21, rue Jean-Goujon,**
~~edific~~ **PARIS, Francia.** núm.

por:

• **Procedimiento de fabricación de elastómeros a base de**
diorganopolisilósanos".

Nº 8298

Agente Sr. **Gómez-Acebo y Modet.**



PATENTE DE INVENCION

SC.1555.- COMPOSITIONS ORGANOPOLYSILOXANIQUES
POUR ELASTOMERES VULCANISABLES A
TEMPERATURE AMBIANTE.

242324

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de fabricación de elastómeros a base
"de diorganopolisiloxanos".

=====

Solicitante:

SOCIETE DES USINES CHIMIQUES RHONE POULENC, entidad
francesa, domiciliada en 21 Rue Jean Goujon, PARIS,
Francia.

=====

La presente invención se relaciona con un proce-
dimiento de preparación de productos elastómeros a base de
organo-polisiloxanos y se relaciona más especialmente con
un procedimiento para efectuar la referida preparación a
5. la temperatura ambiente.

Ya se han descrito composiciones a base de
organopolisiloxanos vulcanizables en frío, en elastómeros.
Tales productos contienen por lo general, agentes de
reticulación tales como los silicatos o polisilicatos
10. de alconilo, los siloxanos con radicales SiH, productos de



esterificación de cargas silíceas, etc. y catalizadores de condensación que, por lo general, son derivados metálicos (plomo, estaño, etc.).

5. Para ciertas aplicaciones, tales como aquellas en que los productos se ponen en contacto con la piel o las mucosas, por ejemplo, en el caso de los moldes dentales, es esencial que los productos utilizados estén exentos de toxicidad y que no provoquen al contacto de los tejidos reacción alguna irritante o desagradable.

10. Uno de los objetos de la presente invención, es preparar productos que respondan a las referidas condiciones.

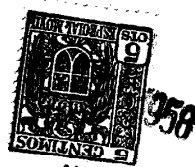
15. Otro objeto es obtener masas vulcanizables en frío que se utilizan para las aplicaciones en que un calentamiento esté contra-indicado o que sea difícil de realizar en el momento de la aplicación del producto. Este es el caso de numerosos pegamentos, particularmente el de los elastómeros ya vulcanizados que sirven de juntas en aparatos tales como motores, proyectores, aparatos domésticos; también es el caso del tratamiento de tejidos delicados, de la envoltura de circuitos eléctricos, etc.

20. La presente invención en la que han participado Messieurs Louis CRYZERIAT y Pierre DUMONT se relaciona con composiciones que se transforman progresivamente a temperatura ordinaria en sólidos elásticos, y que se obtienen añadiendo de 0,5 a 10% de metiltriacetoxisilano a diorganopolisiloxanos líquidos, de estructura lineal de viscosidad comprendida entre 5000 y 50000 centistokes a 25° C. de preferencia 20000 a 100000 centistokes y que contienen por lo menos 0,1% del grupo hidroxilo.



- 3 - 242324

- Ha sido notable y sorprendente comprobar que la sola adición de metiltriacetoxisilano es suficiente para garantizar la vulcanización de la mezcla, no siendo necesario catalizador alguno para garantizar la transformación de los polisiloxanos líquidos en elastómeros. En el curso de la vulcanización que se efectúa sin desprendimiento de calor aparente, se comprueba un ligero olor de ácido acético a medida que la masa reaccional se hace más densa para alcanzar finalmente el estado elástico.
- 5.
10. La duración de concentración que puede variar en grandes límites, de algunos minutos a algunas horas, o hasta más, depende particularmente de las proporciones de metiltriacetoxisilano empleado.
- De todos modos, estas proporciones son siempre reducidas, de preferencia del orden de 1 a 5% con relación a los organopolisiloxanos.
- 15.
- El metiltriacetoxisilano puede obtenerse, por ejemplo, a partir de metiltriclorosilano, según uno de los procedimientos descritos por la sociedad solicitante en las patentes francesas N° 1.003.073 de 29 de Noviembre de 1946 y N° 950.583 de 23 de julio de 1947.
- 20.
- Muchas veces resulta fácil o conveniente utilizar el metiltriacetoxisilano diluido por compuestos que no tienen por sí mismos acción vulcanizante, como, por ejemplo, el octametilciclotetrasiloxano, el dimetildiacetoxisilano, polvos inertes, etc.
- 25.
- En cuanto a los organopolisiloxanos que constituyen la base de las composiciones de la presente invención, estos son líquidos preparados a partir de diorganosilanos difuncionales R_2SiX_2 (designando R un radical hidrocarbo-
- 30.



nado alifático o aromático, halogenado o no y X un grupo hidrolizable tal como halogeno o alcoxí) lo más exentos posible de derivados mono o trifuncionales.

- Como resulta bastante difícil de obtener un
5. diorganosilano difuncional puro, se prefiere con frecuencia purificar los polisiloxanos procedentes de la hidrólisis. A este respecto, los bajos polímeros cíclicos tales como el trimero, el tetramero o el pentamero, que con productos bien definidos y estables,
10. son particularmente interesantes. Es por lo que es conveniente conducir la hidrólisis del silano difuncional en condiciones tales que se obtenga la proporción más elevada posible de polisiloxanos cíclicos. Este es el caso, por ejemplo, cuando se hidroliza dimetildiclorosilano con agua en medio etéreo. Uno de los procedimientos preferentes para transformar los diorganopolisiloxanos cíclicos purificados en líquidos utilizables en la
15. presente invención consiste en polimerizarlos por calentamiento con un álcali (potasa o sosa cáustica) en presencia de agua.
- 20.

Otros procedimientos de preparación de diorganopolisiloxanos, tales como el que consiste en calentar por ejemplo a unos 200 a 300°, los productos obtenidos por hidrólisis de un diorganosilano hidrolizable previamente purificado por destilación, cristalización, etc., es

25. igualmente conveniente.

Aun cuando no es necesario añadir cargas a los diorganopolisiloxanos preparados como queda indicado para obtener compuestos vulcanizables en frío, su empleo

30. está con frecuencia indicado cuando se desean productos



dotados de buenas propiedades mecánicas.

- En este orden de ideas, las diferentes formas de sílice comercial, tales como las sílices naturales (las celitas, por ejemplo) de precipitación (Santocel, Hi-Sil, etc.) o de combustión (Aerosil) son muy convenientes. Cargas especialmente tratadas, tales como las sílices modificadas en superficie por grupos alcoxi o tratadas por ciertos compuestos organosilícicos, confieren a los elastómeros obtenidos, propiedades aun mucho mejores. Por último, óxidos metálicos tales como la alúmina, los óxidos de hierro, de cinc, o de cadmio, se utilizan igualmente.
- 5.
- 10.

- Se ha comprobado además que, cuando se desea efectuar una vulcanización rápida, por ejemplo en tiempos del orden de 2 a 15 minutos, es conveniente añadir, ya sea a los organopolisiloxanos, cargados o no, o ya sea al metiltriacetoxisilano, compuestos orgánicos varios, tales como ácidos oxálico, paraminobenzóico o bases nitrogenadas tales como: morfolina, etanolaminas, dietilaminoetanol, metildietanolamina, orto-toluenosulfenida, derivados de la urea etc... Estos cuerpos habitualmente empleados en reducida dosis, del orden de 0,1 a 2% con relación a los organopolisiloxanos, se designarán de aquí en adelante con el nombre de "aceleradores".
- 15.
- 20.

- Dada la variada gama de los tiempos de concentración que se pueden realizar escogiendo convenientemente las proporciones de metiltriacetoxisilano y eventualmente de acelerador, los compuestos de la presente invención son convenientes para todos los usos, a los que se destinen los elastómeros siliconas: juntas diversas, moldeados, en particular biológicos (usos dentales, prótesis diversas, etc.)
- 25.
- 30.



obtención de productos estratificados, pegado de gomeros de siliconas ya hayan sido vulcanizadas o no, según el procedimiento de la presente invención, cubiertas de circuitos eléctricos, tratamiento de tejidos, etc...

5. Los ejemplos siguientes, en los que las partes se entienden en peso, se dan a título indicativo pero no limitativo.

EJEMPLO 1 -

- Se prepara un aceite dimetilpolisiloxánico calentando durante 3 h.1/2 en atmósfera de nitrógeno a 150°
10. 5.000 partes de octametilciclotetrasiloxano (punto de fusión 17° 5) con 5 partes de una solución acuosa de potasa a 10%. Se obtiene un aceite, cuya viscosidad en caliente es de 31000 centistokes, a la que se añaden
15. en 5 h.40 minutos, en pequeñas porciones 16,5 partes de agua. La viscosidad del líquido es entonces de 1730 centistokes en caliente. Se deja refrigerar durante 15 horas, después se neutraliza la potasa por agitación con 50 partes de sílice Hi-Sil X 303. El líquido obtenido,
20. de viscosidad 13,400 centistokes a 25°, se calienta después, en corriente de nitrógeno a unos 195° - 200° con objeto de eliminar los productos volátiles. A la salida del condensador de agua, se recogen 655 partes de líquido mientras que queda en la caldera 4345 partes de un aceite,
25. de viscosidad 21.000 centistokes a 25° cuyo porcentaje de los grupos hidroxilo es de 0,15%.

EJEMPLO 2 -

- Se añaden 3 partes de metiltriacetoxisilano a 100 partes del aceite preparado en el ejemplo 1. Se obtiene
30. un líquido incoloro con el que se efectúan diversos



ensayos.

- a) Se le extiende sobre una placa de vidrio en una capa delgada (espesor 0,5 mm.) que se endurece en 30 minutos a temperatura ambiente.
5. b) Se le coloca en un recipiente de baquelita, de modo que se tenga una capa de 7,5 mm. de espesor que se vulcaniza pasadas 48 horas.
- c) Aplicado sobre una tablita de madera, el líquido da transcurrida una hora, un enlucido flexible y transparente.
10. b) Se coloca el líquido entre dos placas de vidrio y se aplica una ligera presión que se mantiene durante 3 minutos. Se obtienen después de 24 horas, un excelente vidrio de seguridad. En efecto, bajo la acción de un golpe el vidrio se rompe, pero permanece pegado a la capa vulcanizada intermedia.
- 15.

EJEMPLO 3 -

- a) Se tritura en 100 partes de aceite del ejemplo 1, 10 partes de sílice de combustión "Aerosil", después 3,3 partes de metiltriacetoxisilano. El líquido viscoso obtenido se ha utilizado con éxito para pegar productos estratificados vidrio-silicona.
20. b) Se añaden a 100 partes del mismo aceite y con trituración, 25 partes de sílice Celite 350, 1 parte de ácido oxálico y 3,75 partes de metiltriacetoxisilano.
- 25.

Se obtiene una masa que puede aplicarse fácilmente sobre madera o acero y que, después de 20 minutos da un enlucido flexible.



EJEMPLO 4 -

- Se cargan en un mezclador 500 partes de aceite, preparado como en el ejemplo 1 a las que se añaden en 11 minutos 50 partes de sílice de combustión, después 250 partes de sílice "Celite superfloss" y 50 partes de óxido de cinc. Después de 10 minutos de mezclado, se añaden otras 500 partes de aceite y se mezcla 20 minutos más. Se obtiene así una mezcla pastosa que se utiliza para preparar diversas composiciones.
5. 10. a) A 135 partes de la mezcla se añade con agitación 1,2 parte de dietil-amino-etanol. No se comprueba pasado el tiempo, modificación alguna aparente de la mezcla que no se vulcaniza después de transcurrida una semana.
- b) A 135 partes de la mezcla inicial, se añade 1,2 parte de dietilaminoetanol, la mezcla terminada, se tritura aún con 4 partes de metiltriacetoxisilano durante un minuto, sobre una placa de vidrio con ayuda de una espátula.
15. 20. La mezcla se espesa rápidamente, después de la dá forma durante 30 segundos y se utiliza inmediatamente para la toma de impresiones dentales. Con dicho objeto, se aplica entre las mandíbulas de un paciente y se la deja así 1 minuto $1/2$. Después de haberla retirado se comprueba que en la masa elástica obtenida, las
25. 30. impresiones de los dientes han quedado inscritas con una gran nitidez. En el curso de la operación, el paciente no ha hallado sabor alguno a la composición ni ha experimentado después de la operación ninguna sensación desagradable o irritante.
- c) A 135 partes de la mezcla inicial, se añaden con tritura-



ción 5,24 partes de una mezcla que contenga 4 partes de metiltriacetoxisilano, 1,2 parte de dietilaminoetanol y 0,04 parte de ácido p-aminobenzóico. La masa obtenida se comporta como la preparada según b).

5. d) A 135 partes de la mezcla inicial, se añade, siempre con trituración 1,2 parte de o-toluenosulfamida y 4 partes de metiltriacetoxisilano. Sobre la masa obtenida se aplica una moneda que se retira cuando ha fraguado la masa, es decir, transcurridos 28 minutos. Se comprueba que el relieve de la moneda ha quedado inscrito en la materia con gran fidelidad.
10. e) Se mezclan 4 partes de metiltriacetoxisilano con 135 partes de mezcla inicial. La composición obtenida fragua en una hora.

15. Se observa por los ensayos anteriores que solo la composición a) que no contiene metiltriacetoxisilano, no se vulcaniza prácticamente a la temperatura ordinaria.

EJEMPLO 5 -

20. Se mezclan 200 partes del aceite obtenido en el ejemplo 1, con 80 partes de Celite, 350, y una parte de óxido de cinc.

25. Añadiendo 3 partes de metiltriacetoxisilano a 100 partes de la pasta, se obtiene una masa que se transforma después de 15 horas en un sólido elástico. Antes de ser vulcanizada, esta composición se prensa en un molde en una hoja de 2 mm, de espesor.

A la salida del molde, se corta una probeta de tipo H3 (norma AENOR T46-002) en la hoja obtenida a fin de determinar las propiedades mecánicas del elastómero.

30. La resistencia a la tracción es de 25,6 kgs./cm² y el



alargamiento de 290%.

La dureza Shore A es de 50.

Transcurridas 24 horas, la resistencia a la tracción se eleva a 39 kgs./cm², el alargamiento es de 260% siendo la dureza Shore de 58.

5.

EJEMPLO 6 -

Una composición parecida a la del ejemplo 4 se obtuvo mezclando 100 partes del aceite preparado en el ejemplo 1 con 25 partes de Celite 350 y 0,5 parte de óxido de cinc. Después de añadir 4,35 partes de metiltriacetoxisilano, se obtuvo una pasta pegajosa que se utiliza para pegar extremo con extremo un tubo de elastómero metilpolisiloxánico de 6 mm. de diámetro interior y 10 mm. de diámetro exterior.

10.

15.

La resistencia a la tracción del producto pegado, determinada después de 16 horas, es de 23,8 kgs./cm².

EJEMPLO 7 -

Un aceite metil y fenilpolisiloxánico de viscosidad 62.600 centistokes a 25° conteniendo 5,6% de grupos fenilo con relación a los radicales metilo se preparó a partir de octametilciclotetrasiloxano y de octafenilciclotetrasiloxano por un procedimiento análogo al que se describe en el Ejemplo 1.

20.

25.

Por adición de 3 partes de metiltriacetoxisilano a 100 partes de aceite, se obtuvo un líquido que se aplicó sobre una placa de vidrio. Se transformó después de 30 minutos en una película (0,5 mm. de espesor) sólida adherente al vidrio.

30.

Se prepara después, a partir del aceite metil



y fenil-polisiloxánico antedicho, una composición análoga a la que se ha descrito en el ejemplo 3 , punto b), siendo tan solo diferente el aceite empleado.

5. La masa obtenida fragua en 2 minutos después de haberla añadido metiltriacetoxisilano.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Francia con fecha 12 de julio de 1957

15. nº 743.149 ,acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: " Procedimiento de fabricación de elastómeros a base de diorganopolisiloxanos"; caracterizándose

20. por lo siguiente:

25. 1ª.- Procedimiento de fabricación de elastómeros a base de diorganopolisiloxanos, caracterizándose porque se vulcaniza a la temperatura ambiente un diorganopolisiloxano líquido constituido esencialmente por unidades de fórmula R_2SiO en la que R representa un radical hidrocarbonado, de estructura lineal, de viscosidad comprendida entre 5000 y 500000 centistokes a 25° C., conteniendo por lo menos 0,1% de radicales hidroxilos con relación al peso de polisiloxano en presencia de 0,5

30. a 10% , de metiltriacetoxisilano con relación al



peso de polisiloxano, conteniendo los reactivos eventualmente una o varias cargas; y de 0,1 a 2% de un compuesto orgánico que desempeña el papel de catalizador.

- 2^a.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 1^a, caracterizándose por los puntos siguientes tomados separadamente o en combinación:
5. a) los radicales hidrocarbonados del diorganopolisiloxano son radicales metilo; b) las cargas son en particular sílice y eventualmente óxido de cinc y óxido de cadmio;
10. c) los compuestos orgánicos utilizados como catalizadores son en particular las etanolaminas, el dietilaminoetanol, la o-toluenosulfamida, el ácido oxálico.

- 3^a.- Procedimiento de fabricación de elastómeros a base de diorganopolisiloxanos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 9 JUN. 1958

SOCIETE DES USINES CHIMIQUES RHONE POULENC.

J. GOMEZ REBO Y MODET
S. P.