

256 221



256227

MEMORIA DESCRIPTIVA

D E

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA, A FAVOR DE COMPAGNIE DE SAINT GOBAIN, DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE (FRANCIA), rue de Victor Hugo, nº 62.

s o b r e :

"METODO PARA LA SILICONIZACION PERMANENTE DE SUPERFICIES VITREAS Y/O VITRIFICADAS".-



- La presente invención se refiere a un método industrialmente utilizable para la siliconización permanente de superficies vítreas y/o vitrificadas, estando este método esencialmente caracterizado en el terreno industrial del tratamiento superficial de productos vítreos o vitrificados, por el hecho de que
- 5.- se aplican sobre la superficie a tratar derivados orgánicos del silicio que son hidrolizables al aire húmedo, pero susceptibles de hidrolizar bastante lentamente para engendrar una reacción que podría ser considerada como repartida en el tiempo, entre
- 10.- las diferentes moléculas que participan en la propia reacción, de modo a dar lugar a fenómenos de autocatálisis de la condensación polisiloxánica entre los grupos silanólicos presentes y producir una película estable y estrechamente adherida o químicamente unida a la superficie misma, sin tener que recurrir a
- 15.- la intervención de factores auxiliares físicos exteriores, tales como por ejemplo empleo del calor, de radiaciones o similares, como el empleo de los métodos conocidos lo exigía hasta el presente.
- Otro objeto de la presente invención está representado por
- 20.- la realización de un método de siliconización superficial que no utiliza ni engendra o engendra escasamente y de cualquier modo en una proporción no peligrosa, productos perjudiciales para el personal y/o los materiales e instalaciones en el medio en que tiene lugar la aplicación.
- 25.- Es conocido que el tratamiento por compuestos organosilícicos de superficies vítreas y/o vitrificadas, cuando presenta un carácter permanente, es decir cuando el procedimiento técnico general según el cual se ha efectuado, ha determinado además de la formación de una película superficial polisiloxánica estable delgada una unión efectiva entre dicha película y
- 30.- la superficie vítrea, presenta ventajas considerables, como



2227

por ejemplo la mejora de las características físicas, químicas, mecánicas, eléctricas, etc. superficiales, mejoras que entrañan en particular para los objetos de vidrio otras numerosas ventajas de carácter técnico y de alcance industrial.

- 5.- Es conocido igualmente que en el actual estado de la técnica para obtener un tratamiento de carácter permanente por compuestos silícicos, es necesario emplear procedimientos que comprenden al menos dos fases distintas, y precisamente una primera fase constituida por el tratamiento de la superficie vítrea con un derivado organo-silícico que tengan caracteres particulares en estado reactivo solamente en condiciones particulares (calor, radiación, etc.) y una fase ulterior de polimerización y/o de copolimerización de la capa superficial delgada del derivado organo-silícico por mediación de un tratamiento térmico y/o el empleo de radiaciones particulares,
- 10.- que dan lugar a la formación de las uniones polisiloxánicas y a la union consiguiente con el vidrio.
- 15.-

- Se comprende bien porqué estos procedimientos por razones evidentes, no han sido explotados sino en casos específicos en que la siliconización de la superficie vítrea es indispensable y como, por otro lado, han sido efectuadas tentativas para realizar una siliconización permanente en una sola fase de fabricación, que además de la ventaja de reducir considerablemente los gastos, habría consentido la explotación fuera de los locales expresamente equipados y sobre objetos de forma y dimensiones particulares y/o en situaciones particulares, como por ejemplo las superficies vítreas y/o vitrificadas de elementos que forman parte de conjuntos especiales no susceptibles de ser sucesivamente tratados.
- 20.-
- 25.-

- 30.- Incluso el empleo de organo-clorosilanos, pese a su

250227



5.- carácter de agresividad para las personas y los materiales, fué tomado en consideración, pero no da un resultado efectivo sino mediante la aplicación de la segunda fase de fabricación antes citada, presentando dichos productos características químicas tales que dejan entrever la posibilidad teórica de alcanzar el objeto.

10.- La Solicitante ha considerado entonces la hipótesis de que, para los órgano-clorosilanos, la no concordancia entre la teoría y la práctica dependen del hecho de que dichos productos presentan una velocidad de hidrólisis muy elevada y desprenden ácido clorhídrico gaseoso, dado el espesor muy pequeño de la película depositada; de ello deriva la formación muy probable sobre la superficie vítrea de silanoles, según la reacción siguiente :

15.- $Rn Si Cl (4-n) + (4-n) H_2O \rightarrow Rn Si (HO) (4-n) + (4-n) HCl$
que para su condensación en siloxanos exigen tratamientos químico-físicos de activación o bien las condiciones indicadas relativas a la segunda fase del tratamiento.

20.- La Solicitante ha observado, y esto constituye la idea fundamental de la solución relativa a la presente invención, que tratando una superficie vítrea y/o vitrificada con derivados orgánicos de silicio susceptibles de hidólisis en presencia de aire húmedo, encontrándose dichos derivados bajo forma de dispersión líquida o gaseosa que pueden ser aplicados sobre la superficie en capas muy delgadas, si en dichos derivados orgánicos de silicio o en una parte importante de ellas, están unidos químicamente al silicio grupos que dan lugar a una hidrólisis relativamente lenta y además susceptible de hacer plausible al menos una de las hipótesis siguientes :

30.- a) reacción molecular con los grupos silanoles que existen

256227



para la formación de una unión siloxánica.

- b) acción deshidratante ejercida sobre los dos grupos silanos y siempre para la formación de una unión siloxánica.
- 5.- c) producción por hidrólisis de una sustancia comprendida en el grupo de las sustancias normalmente consideradas como favorecedoras y/o catalizadoras de la condensación siloxánica.
- 10.- sobre la superficie vítrea y/o vitrificada por simple exposición al aire húmedo se forma una película polisiloxánica estable y estrechamente adherida y/o químicamente unida a la propia superficie sin ninguna necesidad de una fase sucesiva de aplicación de medios agentes auxiliares, tales como : tratamientos térmicos, radiaciones o similares.
- 15.- Se han observado ventajas industriales particulares por la Solicitante conforme a la presente invención, en el empleo a título de compuestos órgano-silícicos a hidrólisis relativamente lenta y que corresponden a las hipótesis teóricas precedentemente formuladas, ésteres de órgano sililo derivados de
- 20.- ácidos oxigenados a constante de disociación muy baja, tales como por ejemplo los ácidos orgánicos monocarboxílicos de cadena hidrocarbónica no sustituida por grupos hidroxílicos, aminas o similares, empleados aisladamente o en mezcla con otros derivados órgano-silícicos a velocidad de hidrólisis más elevada.
- 25.- Se han verificado igualmente ventajas ulteriores utilizando siempre según la presente invención mezclas susceptibles de dar lugar teóricamente, por hidrólisis completa de todos los derivados órgano-silícicos que las componen-incluidos los ésteres de órgano-sililos a la formación de mezclas que contienen di-
- 30.- les y trioles, con exclusion de monoles. Particularmente

256227



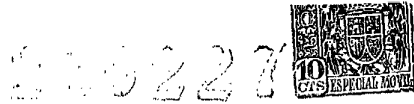
ventajas se muestran las mezclas en las que, después de la hidrólisis completa, la proporción entre dioles y trioles está comprendida entre los valores $3/1$ y $3/2$.

- 5.- Además, siempre en el terreno de la presente invención, se ha comprobado por la solicitante que han sido obtenidas ventajas ulteriores cuando la mezcla de los órgano-derivados del silicio, hidrolizables en silanoles, a la cual es presentada la superficie vítrea y/o vitrificada a siliconizar, contiene ésteres de órgano-sililo en cantidad tal que el número de los grupos hidroxílicos que sustituyen en la hidrólisis los radicales de ácidos oxigenados de esterificación excede el número de hidroxilos fijos en la hidrólisis de los compuestos restantes de la mezcla.

- 10.- Evidentemente, para alcanzar los efectos ventajosos tales como los que han sido descritos precedentemente, se pueden utilizar los productos que derivan o bien de la acción directa de los ácidos orgánicos sobre los clorosilanos en presencia de vestigios mínimos de agua, o bien los que derivan de la esterificación del grupo órgano-sililo según un procedimiento cualquiera conocido, por ejemplo la reacción entre los clorosilanos y los anhídridos de ácidos orgánicos, etc.

- 15.- Se comprenden fácilmente las ventajas industriales considerables que consiente la presente invención ya al eliminar en los procedimientos de siliconización permanente los gastos del tratamiento térmico o por radiación para la polimerización definitiva y unión de la película siloxánica sobre la superficie vítrea y/o vitrificada.

- 20.- Conviene añadir a esta ventaja fundamental las otras menos importantes, que derivan del hecho de que por los medios verificados por la Solicitante, la siliconización prácticamente



permanente de superficies vítreas y/ vitrificadas puede ser efectuada igualmente sin tener que recurrir a aparatos especiales y con un grado considerable de seguridad para las personas y los materiales, porque los productos utilizados no son perjudiciales y/o son solamente en medida muy reducida y no peligrosa para las personas o el material y pueden ser llevados sobre la superficie a tratar con una facilidad extrema bajo cualquier forma de dispersión, tal como vaporización, aerosolización, solución en disolventes inertes (hidrocarburos ésteres, disolventes clorados, etc.) consintiendo así la posibilidad de tratamiento incluso de elementos ya instalados o de cualquier forma no susceptibles de ser transportados y sometidos a la acción de las instalaciones normales.

Con objeto de esclarecer ulteriormente los ventajosos resultados de la presente invención, a continuación se mencionan algunos ejemplos explicativos y no limitativos de los tratamientos efectuados por la Solicitante sobre los aisladores de vidrio para uso eléctrico.

Gracias a estos tratamientos se han utilizado como productos de siliconización, ésteres de metil-sililo de ácido acético preparados por reacción de una mezcla de metil-triclorosilano y de metil-di-clorosilano (2 : 1) con ácido acético glacial en presencia de vestigios de agua (producto A) y por reacción de dicha mezcla de cloro-metilsilano con anhídrido acético según la técnica bien conocida de preparación de acetatos de metil-sililo (producto B).

EJEMPLO 1

El producto A fué introducido en un aparato conocido de aerosolización y a flujo de aerosol han sido sometidos durante cortos períodos (15-20 segundos) aisladores en parte de vidrio Hardex

5.- y en parte de vidrio Pyrex, de modo que cada elemento de su superficie fué bañado por dicho flujo y una película muy delgada de producto fué depositada y distribuída sobre esta superficie. Después del tratamiento, los aisladores han sido dejados al aire ambiente (temperatura media 18° humedad relativa 70%) durante 48 horas y seguidamente sometidos a ensayos eléctricos de resistencia superficial.

EJEMPLO 2

10.- Se ha procedido como en el ejemplo precedente sustituyendo el producto A por el producto B. Estos aisladores fueron dejados al aire ambiente (temperatura media 18° y humedad relativa 70% durante 48 horas y seguidamente sometidos a ensayos eléctricos. Los resultados medios de los ensayos eléctricos fueron los siguientes :

- 15.- - aisladores Pyrex - resistencia superficial $6,1 \times 10^6$ Mohmios
 - " Hardex " " 5×10^5 "

20.- a saber valores idénticos a los obtenidos por término medio utilizando soluciones de los mismos productos A y B en disolventes inertes (ejemplo hexano) en concentración de alrededor de 0,5% con relación al sílido, aplicados a brocha o por aspersion.

25.- Ninguno de los aisladores Pyrex ha presentado una resistencia superficial inferior a $5,5 \times 10^6$ Mohmios; ninguno de los aisladores Hardex ha presentado valores inferior a $4,6 \times 10^5$ Mohmios. Dichos resultados presentan un interés particular si se les compara con los valores de resistencia superficial medios de los aisladores no tratados :

- 25.- - aisladores Pyrex - resistencia superficial 4×10^5 Mohmios
 - " Hardex - " " 2×10^5 "

30.- y para los aisladores análogos tratados con los métodos convencionales que comprenden la fase de aplicación del tratamiento



256227

térmico o de irradiación :

- aisladores Pyrex - resistencia superficial $5,2 \times 10^6$ Mohmios
- " Hardex - " " " 4×10^5 "

EJEMPLO 3

- 5.- Se ha procedido de modo análogo para preparar el producto resultante de la reacción de la misma mezcla de organo-silanos con ácidos oléico, siempre introducidos en cantidades casi iguales. Al ser en este caso la reacción un poco menos viva, hay que favorecerla por una ligera elevación de la temperatura. El producto de reacción ha sido, esta vez también, disuelto en hexano, estableciéndose el porcentaje de modo que la solución final continúe siendo del 0,5 % del producto de reacción calculado sobre la base de silicio.
- 10.-

- Resulta evidente de los ejemplos precedentes que el tratamiento según la invención presenta igualmente la ventaja de consentir resultados superiores a los obtenidos con los métodos utilizados hasta el presente.
- 15.-

- Se han verificado resultados análogos provenientes de la siliconización superficial según la presente invención en el tratamiento de otros muchos cuerpos huecos, tales como por ejemplo cuerpos huecos de vidrio, o con superficie vitrificada tales como porcelana, objetos esmaltados y similares.
- 20.-

- Aunque en los ejemplos antes citados se haya hecho referencia a dos tipos particulares de derivados orgánicos del silicio, ha de entenderse que se han mencionado solamente a título de ejemplo que no limita en modo alguno las ventajas ofrecidas por la presente invención, cuyo alcance en todo caso debe ser considerado bastante más vasto, y que puede extender a todos los tipos de ésteres di-mono y de órgano sililos con ácidos orgánicos oxigenados y en particular orgánicos, y mezclas de estos
- 25.-
- 30.-

256227



ésteres con otros derivados del silicio hidrolizables según lo que ha sido descrito precedentemente y/o que resultan de las reivindicaciones siguientes :

N O T A

5.- En resumen, la presente patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones :

- 10.- 1ª.- Metodo de siliconización permanente de superficies vitreas y/o vitrificadas, caracterizado porque consiste en depositar sobre la superficie vítrea y/o vitrificada a tratar, una mezcla de derivados organo-silícicos hidrolizables por aire húmedo, cuya parte preponderante presenta una velocidad de hidrólisis relativamente lenta y que contienen grupos reactivos que determinan por simple exposición al aire ambiente, en condiciones normales de temperatura y humedad, la condensación siloxánica de los grupos silanólicos presentes y por consiguiente la transformación completa de la delgada capa de órgano-derivados del silicio presentes sobre la superficie vítrea y/o vitrificada, en una película órgano-polisiloxánica estable y adherida y/o químicamente unida a la indicada superficie sin intervención de
- 15.-
- 20.- agentes auxiliares, tales como tratamientos térmicos, irradiación y similares.

25.- 2ª.- Método, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla de órgano-derivados del silicio depositada sobre la superficie vítrea y/o vitrificada, contiene en parte preponderante ésteres de órgano-sililos derivados de ácidos oxigenados particularmente orgánicos.

30.- 3ª.- Método, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque consiste esencialmente en la aplicación sobre dichas superficies vítreas y/o vitrificadas de composiciones de ésteres de organosililos de la fórmula general $Ry - nSi (COCR') n$,



- fórmula en la que R es un radical hidrocarbónico monovalente, no es 2, eventualmente 3, y cada R' es un radical hidrocarbónico saturado, y en exponer seguidamente dicha superficie tratada al aire húmedo, que tenga preferentemente una humedad relativa de al menos el 50% a temperatura ambiente, obteniéndose después de hidrólisis y condensación, una película organosiloxánica adherente a dichas superficies.
- 5.-
- 4^a.- Método, según la reivindicación 2^a, caracterizado porque los compuestos ésteres organosililos utilizados según el mismo son formados por una mezcla de di-ésteres de órgano-sililos y de tri-ésteres de organosililos.
- 10.-
- 5^a.- Método, según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición organosilícica depositada sobre la superficie vítrea y/o vitrificada a tratar contiene exclusivamente compuestos hidrolizables en dioles y trioles y no contienen prácticamente compuestos hidrolizables en monóles.
- 15.-
- 6^a.- Método, según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición organosilícica hidrolizable en dioles y trioles es tal que la proporción entre los dioles y los trioles teóricamente formados en su hidrólisis está comprendida entre el valor 3/1 y 3/2.
- 20.-
- 7^a.- Método, según la reivindicación 4^a, caracterizado porque la composición organosilícica utilizada conforme al mismo lleva una cantidad preponderante de una mezcla de diésteres de organosililos y de triésteres de organosililos en proporción molar del orden de 3/1 a 3/2, llevando dicha composición además una pequeña cantidad de halógeno-organosilanos.
- 25.-
- 8^a.- Método, según una de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la parte de la mezcla a hidrolización más lenta está contenida en cantidad tal que el número de los grupos OH que puede fijar teóricamente sobrepasa el número de los OH.
- 30.-

256227



teóricamente fijables por la parte restante de dicha mezcla, siempre con la condición de una hidrolización completa presupuesta.

5.- 9ª.- Método, según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la parte preponderante de la mezcla siliconizante, formada por los derivados organosilícicos a hidrólisis relativamente lenta, está constituida por di- y tri-acetatos de organosililos y por sus mezclas.

10.- 10ª.- Método, según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque a título de derivados organosilícicos a hidrólisis relativamente lenta se emplean productos de reacción del ácido acético con mezclas de di-cloro y tri-cloro organosilanos en presencia de vestigios de agua.

15.- 11ª.- Método, según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla siliconizante es depositada sobre la superficie vítrea y/o vitrificada en un estado de dispersión líquida o gaseosa.

12ª.- Método, según la reivindicación 11ª, caracterizado porque la mezcla siliconizante es presentada sobre la superficie vítrea y/o vitrificada en un estado de aerosol.

20.- 13ª.- Método, según la reivindicación 11ª, caracterizado porque la mezcla siliconizante es presentada sobre la superficie vítrea bajo forma de solución.

25.- 14ª.- "MÉTODO PARA LA SILICONIZACIÓN PERMANENTE DE SUPERFICIES VITREAS Y/O VITRIFICADAS", según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria, que constará de 12 páginas mecanografiadas,

Madrid. 3 MAR. 1960

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN,