

PATENTE DE INVENCION

Le A 8178-Spa.



3 01 027

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtencion de emulsiones acuosas de organopolisiloxano".

Solicitante:

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

La invencion se refiere a emulsiones acuosas de organopolisiloxanos líquidos y de soluciones de organopolisiloxanos sólidos resinosos con determinados emulsionadores nuevos.

5.

La obtención de tal emulsión con su-



301027

Aquí tienen "a" y "m" los valores de 1 hasta 4, preferentemente a = 3, m = 4; "b" es 0 o preferentemente 1; $\text{---}(\text{R-O})_n\text{---}$ significa una cadena de óxido polialquilénico o poliarilénico. Aquí

5.

ha de ser el contenido en grupos epóxido ---CH-CH--- del peso molecular 42 en el epoxiorganosilo ---CH-CH--- O

xano mayor a 1 por ciento en peso para garantizar el efecto emulsionador del producto final. En caso

10.

máximo está ligado a cada átomo de silicio un resto epoxidado. Las unidades de siloxano, con las cuales están ligados los restos de poliéter pueden ser mono-, bi- ó trifuncionales. Se da preferencia a las bifuncionales con un resto metílico. Las de

15.

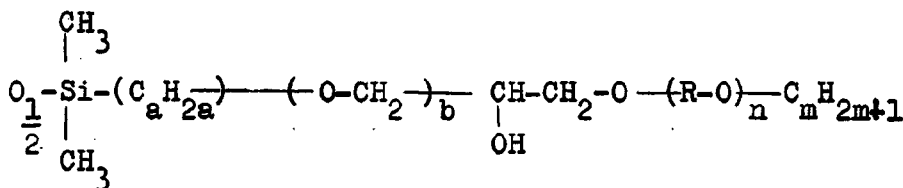
más unidades de siloxano del polietersiloxano son las conocidas unidades hidrocarburo-sustituidas de la fórmula general $\text{R}'_c \text{SiO}_{\frac{4-c}{2}}$ donde cada R' es

metilo o fenilo y c = 1, 2 ó 3. Preferentemente se escoge c = 2 y como miembros finales de las cade-

20.

nas resultantes $\text{O}_{\frac{1}{2}} \text{SiR}'_3$ ó

25.



Los poliglicolmonoalquiloeteres -

$\text{HO---}(\text{R-O})_n\text{---C}_m\text{H}_{2m+1}$ son polimerizados con -

30.

pesos moleculares entre 100 y varios millones, pre



5. ferentemente por debajo de 10 000, obtenidos en forma conocida de óxido etilénico ú óxido propilénico o por polimerización mixta de óxido etilénico con óxido propilénico, 1,2-epoxibutano, óxido isobutilénico, tetrahidrofurano o también con compuestos de la serie aromática, tal como óxido estirólico. Asimismo se pueden emplear también polimerizados mixtos de óxido atilénico y uno o varios otros óxidos alquilénicos de los cuales por lo menos uno contiene una doble unión alefínica,
10. tal como éster glizúrico del ácido metacrílico, éter alliloglizúrico o monoóxido de butadieno. Se encontraron especialmente adecuados los polimerizados de óxido etilénico ú óxido propilénico y polimerizados mixtos de óxido etilénico y óxido propilénico.
- 15.

- El adosamiento de los poliglicolmonoalquiloéteres a los epoxiorganosiloxanos se efectúa a temperaturas entre 40 y 150°C, en caso dado en solución de hidrocarburo, pudiéndose adiccionar trifluoruro de boro o hidróxido potásico en cantidades alrededor de 0,1% del peso del éter poliglicólico como catalizador. Puede ser ventajoso seguir el curso de la reacción mediante comprobación analítica del contenido de grupos epóxido en la mezcla de reacción.
- 20.
- 25.

- Los polietersiloxanos hidrolisis-estables, que contienen grupos HOC, que se obtienen en la forma antes descrita, se reaccionan con -- isocianatos polifuncionales, preferentemente con
- 30.



5. di- ó triisocianatos, a temperaturas entre 20 y - 100°C, cuya progresión se observa por el espesamiento de la mezcla de reacción. La cantidad del isocianato se ha de dimensionar por lo menos tan grande de manera que por cada segundo grupo OH del polietersiloxano corresponda un grupo de isocianato.

10. Preferentemente se emplea sin embargo un exceso de isocianato, lo que en si no ha demostrado ser perturbador. Son para ello adecuados fundamentalmente todos los isocianatos polifuncionales alifáticos y armáticos; se han acreditado - por ejemplo el diisocianato hexametilénico, diisocianato toluilénico, el di-(4-isocianatofenilo)-metano, el di-(4-isocianatofenilo)-dimetilometano, 15. el diisocianato biciclohexílico y el tri-(4-isocianato-fenilo)-tionofosfato.

20. Los productos de reacción con ellos obtenidos son excelentemente adecuados como emulsionadores para la obtención de emulsiones acuosa de polisiloxanos hidrocarburo-sustituídos, que como aceites pueden tener pesos moleculares de más de 60 000 y por lo tanto viscosidades superiores a 10 000 cSt a 20°C o presentarse como resinas en 25. los disolventes aquí usuales. Estos emulsionadores muestran, en comparación con otros, sólo una reducida hidrofilia. En la mayoría de los casos de aplicación de emulsiones de organopolisiloxano, es decir, para la impregnación hidrofóbica, es de considerable 30. ventaja, especialmente para la duración



de la impregnación, el poder emplear un emulsio-
nador poco hidrófilo.

5. La cantidad más favorable del emul-
sionador según la presente invención se ha de com-
probar para cada caso individual. Depende de la con-
centración de la emulsión y de la clase de poli-
siloxano, especialmente de si solución de resina
o aceite. En cada caso se deberá emplear por lo -
menos tanto para que la emulsión lista para el uso
10. contenga en emulsionador 10 % de su peso.

La emulsión se puede efectuar de dos
maneras:

15. Si primeramente se dispersa el emul-
sionador en agua y entonces se emulsiona el orga-
nopolisiloxano en esta dispersión, entonces se ne-
cesita en la mayoría de los casos un dispositivo
emulsionador especial. Emulsiones más estables se
obtienen sin embargo por lo general mezclando pri-
meramente el emulsionador con el organopolisiloxa-
no a una pasta y agregando a esta lentamente el -
20. agua con ayuda de un agitador simple, para peque-
ñas cantidades también simplemente agitando la ma-
no.

Ejemplo 1

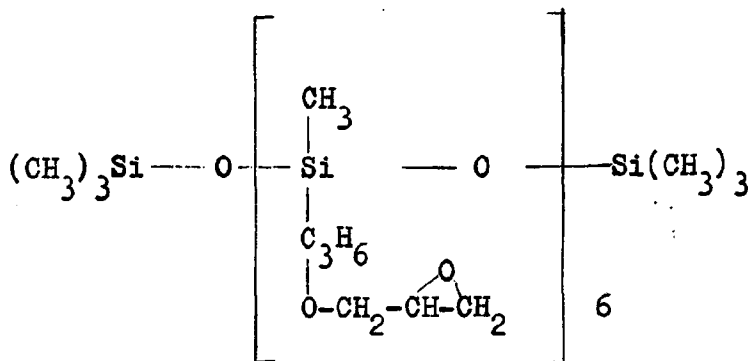
25. 2550 g de un polialquilenoglicolmonobutiloéter --
(Indice OH = 44), obtenido por polimerización mix-
ta de cantidades equimoleculares de óxido etilénico
y óxido propilénico, se mezcla a fondo con 1,9
cm³ de una solución compuesta de partes en peso -
30. iguales de BF₃ y tetrahidrofurano. A ello se le -



301027

agregan 400 g de un epoxiorganooctasiloxano, obtenido en forma conocida, que contiene 21 porcientos en peso de grupos de epóxido (C₂H₂O, peso molecular 42), de la formula

5.



10.

y la mezcla de reacción se calienta agitando durante 2,5 horas a 120°C. Se obtiene así un polieter-siloxano soluble en agua, que contiene grupos HOC, en el que analíticamente no se pueden demostrar grupos epóxidos.

15.

A esto se agregan a temperatura ambiente 150 g de toluilenodisocianato que, después de algunos minutos, empieza a reaccionar bajo formación de espuma y lento aumento de la viscosidad de la mezcla. Después de media hora de duración de la reacción a 20°C se agregan agitando lentamente 9,3 litros de agua y en la solución así obtenida se dispersan con ayuda de un dispositivo emulsionador usual 3100 g de α, ω-bis-(trimetilosiloxi)-polidimetilosiloxano de 1000 cSt de viscosidad a 20°C.

20.

25.

30.

Se obtiene así una emulsión viscosa, acuosa y es-

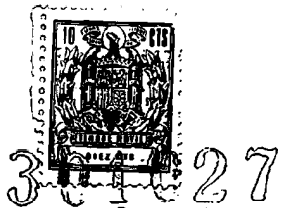
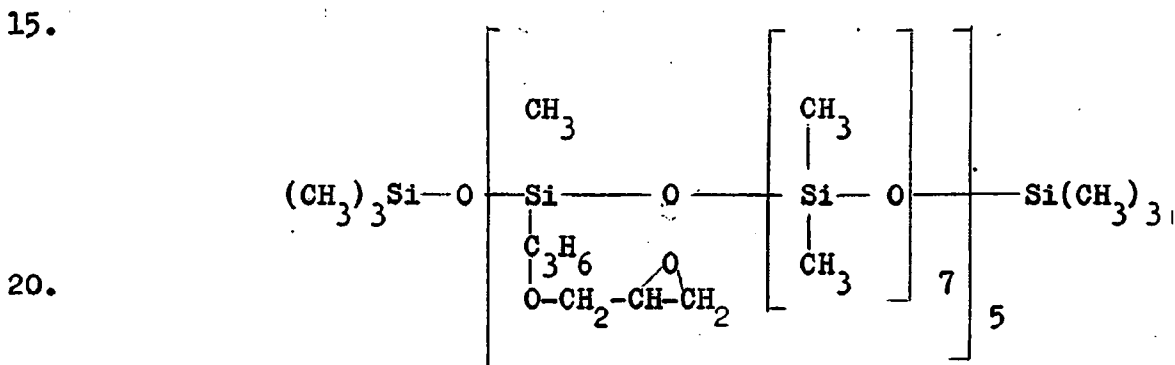


table con un contenido de aproximadamente un 20% en peso de aceite de siloxano, que se puede emplear como medio de hidrofobización y separador de moldes.

5. Ejemplo 2

350 g del mismo éter polialquilenoglicolmonobutílico, como descrito en el ejemplo 1, se diluyen con 350 g de tolueno, esta solución se mezcla con 0,26 cm³ de una solución compuesta de partes iguales de BF₃ y tetrahidrofurano y a esto se agregan 200 g de un epoxiorganopolisiloxano que contiene 5,6 porcientos en peso de grupos de epóxido (C₂H₂O, peso molecular 42), obtenido en la forma usual, de la fórmula



Esta mezcla de reacción se calienta aproximadamente 10 horas al reflujo hasta hervir y entonces se destila de ella el disolvente. El poliétersiloxano residual no es soluble en agua. Se mezcla a temperatura ambiente con 30 g de diisocianato toluilénico y se agita durante media hora.

25.

Al producto de reacción así obtenido se agregan 500 g de α, ω -bis-(trimetilosiloxi)-

30.



1027

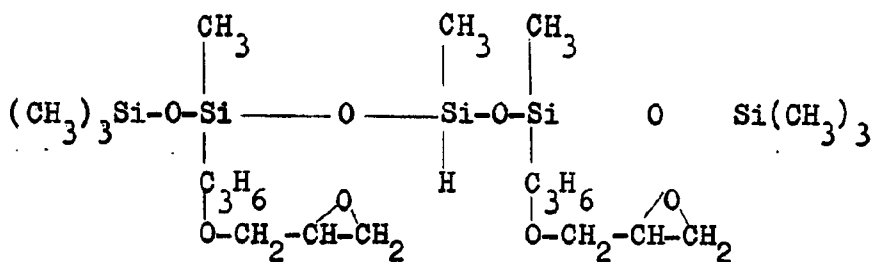
5. polidimetilosiloxano de 100 cSt de viscosidad (20°C) y la masa se mezcla a fondo. A la pasta así obtenida se agregan finalmente agitando y lentamente 700 cm³ de agua y de esta manera se prepara una emulsión estable, viscosa.

Ejemplo 3

Tres emulsiones estables se preparan de la manera siguiente:

Se mezcla cada vez la cantidad indi-

10. cada en la tabla siguiente bajo "A" del mismo éter polialquilenoglicolmonobutílico, como descrito en el ejemplo 1, con 0,2 por ciento de esta cantidad de la solución de BF₃ en tetrahidrofurano antes descrita y además con 100 g de un epoxiorganopentasiloxano obtenido en forma conocida, conteniendo 15. 15 por ciento en peso de grupos epóxido (C₂H₂O, peso molecular 42), de la formula



25. Esta mezcla se deja reaccionar durante 4 horas a 80°C. Después se agrega al polieter-
 siloxano formado a 20°C la cantidad indicada en la
 tabla bajo "B" de diisocianato toluilénico, se es-
 30. pera media hora y el producto así obtenido se mez-



301027

cla con la cantidad de α, ω -dihidroxipolidimetilossilonado ("Aceite") indicada en la tabla, de 20 000 cSt de viscosidad (20°C). Después se introduce y agita la correspondiente cantidad de agua.

5. Tabla de cantidades

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>Aceite</u>	<u>Agua</u>
a)	500 g	30 g	600 g	1200 cm ³
b)	150 g	25 g	250 g	500 cm ³
10. c)	66 g	15 g	150 g	250 cm ³

Ejemplo 4

Tres otras emulsiones de buena estabilidad se obtienen como sigue:

15. Se mezclan (a) 70 g de éter polietilenoglicolmonobutílico del peso molecular 325 (Índice OH = 346), (b) 63 g de éter polipropilenglicolmonobutílico del peso molecular 325 (Índice OH = 345) (c) 67 g de éter polialquilenoglicolmonobutílico, obtenido de cantidades equimoleculares de óxido etilénico y óxido propilénico, del peso molecular 200 (Índice OH = 542), cada vez con 0,1 cm² de la solución de BF₃-tetrahidrofurano descrita y 100 g del mismo epoxiorganopentasiloxano como descrito en
20. el ejemplo 3 y las mezclas se dejan reaccionar durante aproximadamente 3 horas a 80°C. Después se agrega a temperatura ambiente a cada uno de los polietersiloxanos resultantes 5% en peso de diisocianato toluilénico y las mezclas se dejan reaccionar a
25. aproximadamente 20°C. durante aproximadamente media
- 30.



301027

hora.

5. A los emulsionadores así obtenidos se agregan, en el caso (a) la misma cantidad, en los casos (b) y (c) dos veces la cantidad en peso de α, ω -bis-(trimetilosiloxi)-polidimetilosiloxano del 1000 cSt de viscosidad (20°C) y las masas se mezclan a fondo. A las tres pastas se agregan finalmente agitando en los casos (a) y (b) el doble, en el caso (c) el triple de agua referido a las cantidades de emulsionador en cada caso.
- 10.

Ejemplo 5

Siete emulsiones de buena estabilidad se pueden obtener de la manera siguiente:

15. Se mezclan 1000 g del mismo éter polialquilenoglicolmonobutílico, como descrito en el ejemplo 1, con 1,9 cm³ de la solución de BF₃-tetrahidrofurano allí descrita y 200 g del mismo epoxior ganopentasiloxano descrito en el ejemplo 3, y las mezclas se dejan reaccionar aproximadamente durante
20. 3 horas a 80°C. Por cada 100 g del polietersiloxano así obtenido se agregan entonces a temperatura ambiente uno de los isocianatos mencionados en la tabla a continuación y las mezclas se dejan reaccionar durante aproximadamente media hora.

25. A los emulsionadores así obtenidos se agregan la cantidad mencionada en la tabla bajo -- "Aceite" de α, ω -bis-(trimetilosiloxi)-polidimetilosiloxano de 1000 cSt de viscosidad (20°C) y después agua en las cantidades según la tabla.

30.

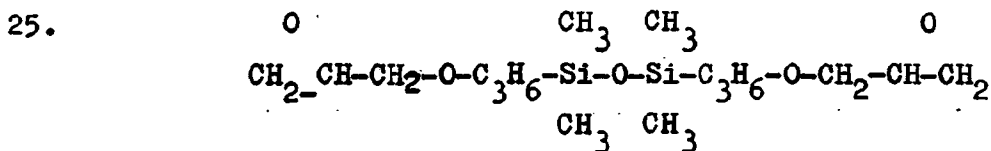


301027

	<u>Aceite</u>	<u>Agua</u>
5.		
10.		
15.		

Ejemplo 6

20. 250 g del mismo éter polialquilenoglicolmonobutílico, como descrito en el ejemplo 1, se mezcla con 0,19 cm³ de la allí descrita solución de BF₃-tetrahidrofurano y además con 46 g de un epoxiorganodisiloxano, obtenido en forma conocida, de la fórmula

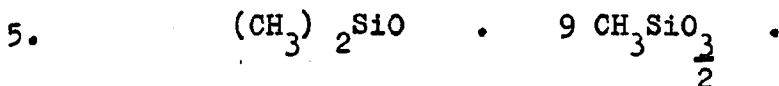


30. Esta mezcla de reacción se calienta aproximadamente durante 4 horas a 90°C: el polietersiloxano así formado se agregan ahora a 80°C 20 g de diisociana-



301027

to toluilénico y media hora más tarde 200 g de una solución de partes en peso iguales de tolueno y resina de metilopolisiloxano de la composición



Después de mezclar igualmente se agregan agitando 300 cm³ de agua y se obtiene así una emulsión de muy buena estabilidad.

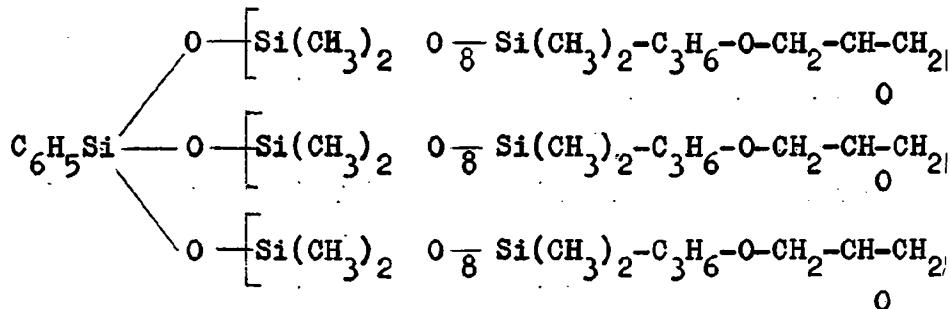
10.

Ejemplo 7

125 g del mismo éter polialquilenoglicolmonobutílico como descrito en el ejemplo 1, se mezclan con 0,75 cm³ de la solución de BF₃-tetrahidrofurano allí descrita y además con 80 g de un epoxiorganopolisiloxano obtenido en forma conocida, conteniendo 5 por ciento en peso de grupos epóxido (C₂H₂O, peso molecular 42), de la fórmula

15.

20.



25.

Esta mezcla se calienta durante 3 horas a 80°C, se enfría entonces a 20°C, se mezcla primeramente con 20 g de diisocianato toluilénico y media hora más tarde con 200 g de la solución de resina de metilopolisiloxano descrita en el ejemplo 6 y finalmente con 200 cm³ de agua. Se obtiene una -

30.

emulsión estable.



NOTA

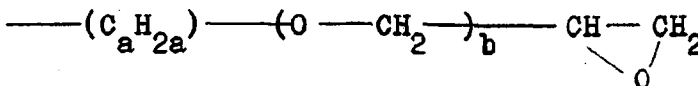
301027

- 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 a modificaciones de detalle en cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 15 de junio de 1.963 bajo el número F 40.004 IVc/39b, acogiendo-se por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita la Patente de Invención por 20 años de España sobre: "Procedimiento para la obtención de emulsiones acuosas de organopolisiloxano"; caracterizandose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª.- Procedimiento para la obtención de emulsiones acuosas de organopolisiloxano empleando poliétersiloxano, caracterizado, porque como emulsionador se emplea el producto de reacción de un poliétersiloxano hidrolisis-estable, que contiene grupos HOC y de un isocianato polifuncional.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como componente poliétersiloxánico del producto de reacción se selecciona el producto de adosamiento de un monoéter polialquilenoglicólico a un epoxiorganopolisiloxano de cuyos grupos orgánicos por lo menos uno corresponde



a la fórmula

301027



5.

con a = 1, 2, 3 ó 4 y b = 0 ó 1.

10.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la cantidad del componente isocianático del producto de reacción se ha seleccionado tan grande que el número de los grupos isocianáticos ascienda por lo menos a la mitad del de los grupos HOC del componente poliétersiloxánico.

15.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente isocianático del producto de reacción se selecciona - diisocianato hexametilénico, diisocianato toluilénico, di-(4-isocianatofenilo)-metano, di-(4-isocianatofenilo)-dimetilometano, diisocianato biciclohexílico o tri-(4-isocianatofenilo)-tionofosfato.

20.

5ª.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque primeramente se agrega el emulsionador al organopolisiloxano a emulsionar y después el agua.

25.

6ª.- Procedimiento para la obtención de emulsiones acuosas de organopolisiloxano; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

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

30

Madrid 15 JUN. 1964

FARBENFABRIKEN BAYER AGTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODE
P. P.

