

305717

PATENTE DE INVENCION



Ref: SC. 2413.

305717

Memoria Descriptiva
sobre

"Método de preparación de elastómeros de diorganopolisiloxanos".

=====
Solicitante: RHONE -POULENC S.A., entidad francesa, residente
en 22 Avenue Montaigne, PARIS 8e, Francia.

=====
Este invento tiene por objeto elastó-
meros de diorganopolisiloxanos, y su preparación
por vulcanización de composiciones diorganopoli-
siloxánicas, en caliente, bajo la acción de un per
5. carbonato orgánico y muy especialmente de percarbo

30 5717

- 2 -



nato de O-O-terciobutilo y de O-isopropilo.

Hace algunos años que es conocida la preparación de los elastómeros de diorganopolisiloxano, por vulcanización en caliente de gomas diorganopolisiloxánicas, por medio de un peróxido orgánico.

5.

El primer compuesto peroxigenado utilizado para preparar un caucho de silicona, ha sido el peróxido de benzoilo cuyo empleo da lugar a productos elásticos dotados de propiedades mecánicas generalmente satisfactorias, pero ofrece inconvenientes para la vulcanización de objetos de sección gruesa.

10.

Con estos objetos, se observa en efecto una tendencia a la formación de burbujas o alveolos. Se ha tratado de paliar este inconveniente llevando a cabo las vulcanizaciones a presión, pero además de que estos constituyen una complicación, los resultados obtenidos no siempre son suficientemente buenos.

15.

Se han utilizado otros peróxidos tales como el hidroperóxido de cumeno, el perbenzoato de di-t-butilo, los peróxidos de lauroilo, de ciclohexanona, etc. Algunos poseen verdaderamente la ventaja de dar productos gruesos de estructura adecuada, pero o sus temperaturas de utilización no son bien adecuadas a determinadas aplicaciones, o los productos vulcanizados obtenidos no tienen una resistencia a la tracción o una elongación suficientes.

20.

25.

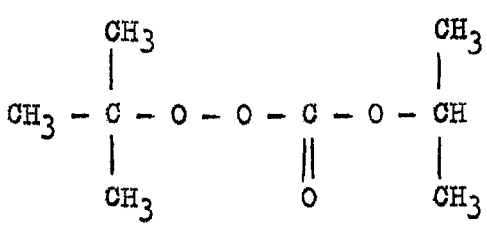
Los peróxidos generalmente preconizados, ofrecen también el inconveniente de precisar, en muchos casos, una vulcanización en atmósferas no-oxigenada, y por otra parte, de no poder utilizarse con

30.



las mezclas que contienen como cargas, el negro de humo.

- 5. El objeto de este invento es el proporcionar elastómeros de diorganopolisiloxanos sin limitación de espesor, exentos de burbujas o alveolos, que puedan contener negro de humo como carga, que presenten muy buenas propiedades mecánicas, una superficie no pegajosa y una estabilidad elevada a alta temperatura, 250° por ejemplo. Otro objeto de este invento
- 10. es proporcionar un procedimiento de preparación de estos elastómeros, sencillo y eficaz, merced al empleo del percarbonato de O-O terciobutilo y de O-isopropi-
lo. Con este peróxido, la vulcanización de las gomas diorganopolisiloxánicas, puede realizarse a la presión atmosférica y en presencia de aire. Este peróxido, que
- 15. a continuación se indicará por EPIC y que tiene por fórmula



- 20. se describe en la Patente americana Nº 2.374.789 solicitada el 21 de Marzo de 1944 en la que se indican únicamente como catalizadores de polimerización compuestos orgánicos de función etilénica.

La temperatura de descomposición de EPIC es más elevada que la de la mayoría de los peróxidos

305717

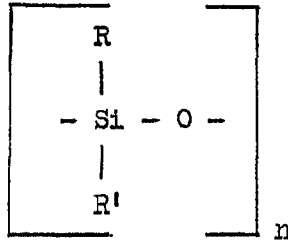
- 4 -



- utilizados con anterioridad para la vulcanización de los organopolisiloxanos. Mientras basta calentar durante 40 minutos a 100° el peróxido de benzoilo para liberar la mitad del oxígeno activo, es por el contrario necesario elevar el EPIC a 130° para obtener el mismo resultado. Por este hecho, la temperatura de vulcanización de las composiciones diorganopolisiloxánicas vulcanizadas mediante EPIC, es más elevada que con productos como el peróxido de benzoilo.
5. Esto no constituye sin embargo, necesariamente, un inconveniente, dado que se trata de composiciones y de aplicaciones para las cuales no es posible excluir el calor. De ello resulta, en especial, una seguridad de empleo al tratarse de la confección de mezclas
10. en los mezcladores de gran capacidad, evitando una vulcanización prematura durante la confección de dichas mezclas. Esta particularidad del EPIC, de no descomponerse más que a temperatura relativamente elevada, tiene también una ventaja cuando se trata
15. de obtener simultáneamente determinados resultados que no pueden obtenerse a las temperaturas de utilización de los peróxidos corrientes, o que sólo pueden conseguirse incompletamente a estas temperaturas.
20. La proporción de EPIC en las composiciones de acuerdo con este invento, pueden variar de 0,1% a 10% en peso, con respecto al peso de la goma.
25. Los diorganopolisiloxanos utilizables
30. de acuerdo con este invento, son homopolímeros, co-

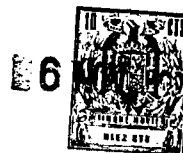


polímeros o mezclas de homopolímeros o copolímeros, de estructura lineal, que tengan la consistencia de una goma y cuya molécula esté constituida por grupos tales como



5. Convienen perfectamente gomas tales como las descritas en la Patente Francesa nº 1.329.088, solicitada el 28 de abril de 1962. Los radicales hidrocarburoados R y R' pueden ser de tipos relativamente variados; pueden ser radicales alcoilos, alquencilos, cicloalcoilos, cicloalquencilos, o radicales bencénicos y,
10. en especial, radicales metilo, etilo, butilo, ciclohexilo, vinilo, alilo, fenilo, toliilo, así como radicales de los tipos indicados, en los que uno o más átomos de hidrógeno se substituyen por átomos de halógeno, en especial cloro.
- 15.

- Estas gomas se utilizan en general mezcladas con cargas. En primer lugar aparecen las cargas llamadas de refuerzo, constituidas por la sílice extremadamente fina cuyo diámetro medio de las partículas es de algunos μ o de algunas decenas de μ ; estas sílices pueden eventualmente haberse tratado por un compuesto organosilícico. Puede utilizarse también sílice más basta u otras cargas tal como el cuarzo machacado, alúmina, óxido de titanio, carbonato o sulfato de cal, óxidos de hierro, etc. Es también po-
- 20.
- 25.



- sible utilizar los distintos negros de humo empleados en la industria del caucho. La proporción de carga a emplear, puede variar entre límites bastante amplios, en función de las propiedades deseadas. Es posible, por ejemplo, operar con proporciones de 10 a 200 partes de carga para 100 partes de goma.

- Las composiciones así obtenidas pueden vulcanizarse bien en moldes cerrados o bien en autoclave a vapor, o bien también al aire, a temperaturas comprendidas, con preferencia, entre 130 y 300°C. Esta operación, que dura generalmente de algunos segundos a 30 minutos, vá seguida, ventajosamente, por una recocción a una temperatura de 200 a 250°C, que tiene por objeto eliminar los productos volátiles formados durante la vulcanización.

Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo aclaran este invento e indican de qué modo puede aplicarse en la práctica.

EJEMPLO 1 -

- a) Se prepara una goma diorganopolisiloxánica, condensando, en presencia de potasa, octametilciclotetrasiloxano al que se ha añadido 0,08% de tetradecametilhexasiloxano como limitador de cadena y 0,23% de tetrametiltetravinilciclotetrasiloxano. El metilvinilpolisiloxano obtenido, se neutraliza con 0,1% de sílice finamente dividida y se calienta a 170°C para arrastrar los productos volátiles. La goma así obtenida tiene una viscosidad de 25 millones de centipoises a 25°C.
- b) Se malaxan, en un mezclador de dos ci-



5. cilindros, 1.000 partes de esta goma con 363 partes de sílice de diatomeas, 352 partes de sílice de precipitación, 43,5 partes de sílice de combustión de superficie específica de 300 m²/g y 10,2 partes de óxido rojo de hierro. Se añaden además 1,8 partes de (tetrametiletilenodioxi)dimetilsilano, utilizado como agente antitixotropia.

10. Se incorporan finalmente 17,7 partes de EPIC en la mezcla anterior y se vulcaniza la masa "cauchosa" obtenida, calentándola a 150°C durante 10 minutos en moldes de 150 x 150 x 2 mm sometida a una presión de 50 kg/cm². La vulcanización terminada, se recuecen las planchas obtenidas, en estufa ventilada, a 250°C durante 16 horas.

15. Después del enfriamiento, se obtienen láminas de aspecto homogéneo y exentas de burbujas o alveolos. La medida de las propiedades mecánicas en probetas de tipo H3 (norma AFNOR T 46-002) proporciona los resultados siguientes: resistencia a la tracción, 63 kg/cm²; elongación a la rotura, 145%.

20. EJEMPLO 2 -

25. Se mezclan en malaxador de dos cilindros, 608 partes de goma preparada como en el Ejemplo 1a), 380 partes de sílice de combustión y 12 partes de (tetrametiletilenodioxi)dimetilsilano. Se divide la masa obtenida en dos partes iguales, a las que se añaden, a una de ellas 6 partes de EPIC (mezcla A) y a la otra, a título de comparación, 6 partes de peróxido de dicumilo (mezcla B).

30. Estas mezclas se introducen sucesiva-



5. mente en un "molino" con hélice de 40 mm, para formar tubos que se vulcanizan por un método continuo en un túnel calentado por tubos de radiación infraroja, constituido por dos elementos de 1 m de longitud cada uno; la temperatura en el centro del primer elemento es de 230°C y en el del segundo, de 250°C.

10. Con la mezcla A puede utilizarse una velocidad de extrusión que puede llegar hasta 6,5 m por minuto obteniéndose, en las condiciones anteriores, una vulcanización completa. Con la mezcla B, por el contrario, no puede excederse una velocidad de 5,5 m/minuto.

15. Duplicando la proporción de BPIC utilizado, puede elevarse la velocidad de trabajo a 8,25 m/minuto con la mezcla A.

20. Este ejemplo indica que las composiciones de acuerdo con este invento, pueden vulcanizarse de modo continuo, en presencia de aire y a la presión atmosférica, proporcionando buenos resultados en estas condiciones.

EJEMPLO 33 -

25. Se prepara una composición goma + sílice + agente antitixotrópica idéntica a la del Ejemplo 2 y luego se divide la masa obtenida en cuatro partes iguales, a las que se añade respectivamente, BPIC (mezcla A), peróxido de dicumilo (mezcla B), peróxido de benzoilo (mezcla C) y peróxido de dicloro-2,4 benzoilo (mezcla D) a razón de una parte de peróxido por 100 partes de goma. Estas mezclas se distribuyen en seguida en cuatro moldes de forma troncocónica

30.



(altura, 50 mm, diámetro de las bases, 55 mm y 45 mm) para llenarlos por completo. Se cierran los moldes y se calientan durante 30 minutos a una presión de 180 kg/cm² siendo las temperaturas adoptadas, 150° para las mezclas A y B, y 125° para las mezclas C y D.

Las piezas vulcanizadas obtenidas se someten inmediatamente a una recocción en la estufa, primero durante tres horas a 150°, luego durante tres horas a 175°, tres horas a 200° y, finalmente, 16 horas a 250°. El objeto de este tratamiento es poner la materia vulcanizada en un estado estable tal, que no evolucione ya durante el empleo. Se comprueba luego, después de este tratamiento que solamente las piezas A y B tienen un aspecto homogéneo, mientras que las piezas C y D han estallado.

Además, si se corta el material en el sentido de la altura, se comprueba que las piezas A y B no presentan burbujas o alveolo alguno mientras que las piezas C y D presentan grandes cavidades.

EJEMPLO 4 -

Se prepara una composición goma + sílice + agente antitixotrópico, idéntica a la del Ejemplo 2 y luego se distribuye en cuatro partes a las cuales se añade 0,3%, 0,9%, 1,5% y 3% de BPIC (porcentaje ponderal con respecto a la goma). Las mezclas se colocan inmediatamente en moldes como se indica en el Ejemplo 1, y se vulcanizan durante 10 minutos a 150°C sometidas a 50 kg/cm². Se realiza una medición de las propiedades mecánicas en probetas H3 cortadas en las planchas obtenidas. Se recuce inmediatamente la materia

5717



restante durante 16 horas a 250°C y se miden las propiedades mecánicas de las láminas así tratadas. Los resultados obtenidos son los siguientes

	Proporciones de EPIC			
	0,3%	0,9%	1,5%	3%
<u>Antes de la re-cocción</u>				
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	73,5	80	71	73
Elongación (%)	510	460	425	450
<u>Después de la re-cocción</u>				
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	73,5	80	70	56
Elongación (%)	280	250	210	220

EJEMPLO 5 -

5. Se preparan dos mezclas cada una de las cuales contiene 100 partes de goma, 100 partes de sílice de diatomeas, y 6 partes de EPIC; la goma de una de las mezclas es una goma puramente dimetilpolisiloxánica de viscosidad 25 millones de centipoides a 25°;
10. la goma de la otra mezcla es una goma metilfenilpolisiloxánica, que contiene 1 grupo fenilo para 18 grupos metilo, y cuya viscosidad es de 25 millones de centipoides a 25°C. Se calientan inmediatamente estas mezclas como anteriormente, durante 10 minutos en molde a 150°C y se obtienen placas homogéneas y vulcanizadas, de cualidades comparables.

EJEMPLO 6 -

A 100 partes de goma idéntica a la uti-



lizada en el Ejemplo 1 a), se añaden 50 partes de negro de acetileno y 0,9 parte de BPIC. Se moldean láminas como anteriormente, se calienta durante 10 minutos a 150°C para vulcanizar y, después de enfriamiento se cortan en la plata probetas H3.

5.

Se eleva en seguida a 250°C durante 16 horas el resto de las placas, en las que se cortan también probetas H3.

10.

La medición de las propiedades mecánicas en las probetas ha proporcionado los resultados siguientes

<u>Resistencia a la tracción</u>		<u>Elongación</u>	
<u>Antes de la re-cocción</u>	<u>Después de la re-cocción</u>	<u>Antes de la re-cocción</u>	<u>Después de la re-cocción</u>
a 250°C	a 250°C	a 250°C	a 250°C
38,5 km/cm ²	40 km/cm ²	295 %	295 %

Se comprueba que el elastómero obtenido ofrece una notable estabilidad para el calor y que el peróxido utilizado es eficaz en las mezclas que contienen negro de humo.

15.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones

305717

- 12 -



- 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 Solicitud de Patente presentada en
5. Francia nº PV. 952.870 de fecha 6 de noviembre de 1.963 acogiéndose, por lo 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 Patente de Invención por
10. 20 años en España: "MÉTODO DE PREPARACION DE ELASTOMEROS DE DIORGANOPOLISILOXANOS"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Método de preparación de elastómeros a base de: diorganopolisiloxanos, de una o varias cargas y eventualmente de diversos coadyuvantes tales como agente antitixotrópico, caracterizado porque se efectúa la vulcanización de los organopolisiloxanos por medio de 0,1 a 10% de percarbonato de O-O terciobutilo y de O-isopropilo con relación a los diorganopolisiloxanos.
20. 2ª.- Método de preparación, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la goma está esencialmente constituida por moléculas lineales formadas por unidades del tipo $-(RR'SiO-)$ en los que R y R' son radicales hidrocarbureados monovalentes.
25. 3ª.- Método de preparación, según reivindicación 1ª, caracterizado porque se caldean las composiciones vulcanizables a una temperatura superior a 130º.
30. 4ª.- Método de preparación de elastó-



meros de diorganopolisilozanos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid

6 NOV. 1964

RHONE-POULENC, S.A.

A. GOMEZ ACEBO Y MODE
S.A.