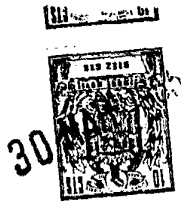


30 MAR 1965

308900

P.- 28.559

S-5338-J



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 3 de Febrero de 1965, con el Núm. 308.900

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE SUBSTRATOS REVESTIDOS"

Este invento se refiere a un procedimiento para tratar superficies metálicas o silíceas para mejorar la resistencia a la corrosión y a la oxidación a alta temperatura de las primeras y para mejorar la adherencia de las resinas sintéticas a ambas.

5 Más particularmente el invento se refiere a un procedimiento que emplea mercapto-organosilanos y siloxanos para proporcionar protección para metales y artículos que tienen superficies metálicas o silíceas revestidas con mercapto-organo-siliconas y/o con composiciones que contienen tales mercapto-organo-siliconas. El

10 presente invento se refiere también en general a la preparación

308900



de artículos metálicos o silíceos revestidos con resina sintética, y más particularmente a la preparación de revestimientos de resina de polisulfuro fuertemente adherentes sobre substratos de metal o vidrio, y a los artículos revestidos así preparados.

5 Hasta ahora, han sido propuestos una amplia variedad de silanos y siloxanos organo funcionales como revestimientos protectores para superficies metálicas, tales como de cobre y plata, que muestran una marcada tendencia a la corrosión y oxidación superficial por los constituyentes atmosféricos. Tales compuestos de
10 silicio incluyen el gama-aminopropiltriethoxisilano y los aductos epoxi de compuestos de amino-organo-silicio.

 Especialmente las superficies de cobre y plata han mostrado dificultad para ser protegidas del empañamiento y la oxidación. En el caso de la plata, el sulfuro de hidrógeno contenido en la
15 atmósfera, incluso en las concentraciones más mínimas puede causar una seria descoloración superficial en cosa de días. El cobre, a causa de su excelente conductividad térmica, es empleado extensamente en usos a alta temperatura en que la oxidación de la superficie forma un revestimiento de óxido gris-azulado no-adherente
20 que se exfolia fácilmente para presentar una nueva superficie para el nuevo ataque. Además, ya que tanto el cobre como la plata poseen un lustre agradable cuando están limpios, estos metales son deseables para su utilización en artículos de decoración. Sin embargo, este uso requiere que se impida constantemente esta descoloración superficial.
25

 Concurrentemente con el aumento relativamente reciente en la utilización de vidrio y otros materiales silíceos en la industria de la construcción, industria automovilística, fabricación de equipos para procedimientos químicos y similares, se ha producido un marcado aumento en el interés sobre resinas sintéticas que
30



puedan ser utilizadas en unión con el vidrio para permitir la unión a otros materiales de construcción tales como metales. Mientras que la superficie no porosa del vidrio y su alta inercia química son ventajosas desde el punto de vista de la resistencia
5 frente al deterioro por la atmósfera ambiente y de su capacidad para ser limpiada, estas mismas propiedades crean difíciles problemas en los esfuerzos para unir vidrio con otros materiales, tales como por ejemplo compuestos de calafateado. Los polímeros de polisulfuro que pueden ser curados hasta un estado similar al caucho
10 han sido el objeto de interés particular como materiales de obturación o calafateado principalmente a causa de su sobresaliente resistencia a los disolventes y a los aceites, impermeabilidad a los vapores y gases, y a la resistencia al oxígeno, a la luz y al ozono. Aunque las resinas de polisulfuro muestran inicialmente,
15 o desarrollan durante su uso, cierto grado de afinidad natural para los substratos no porosos, se ha encontrado que tal afinidad es inadecuada en muchas aplicaciones deseadas.

Por ello es un objeto general del presente invento proporcionar un material de revestimiento para superficies metálicas que
20 impide la corrosión y empañamiento superficial de artículos metálicos, y que por sí mismo no perjudica el aspecto del artículo.

Es un objeto más particular proporcionar un material de revestimiento para plata y cobre que es aplicado fácilmente y que es altamente resistente a su separación por temperaturas elevadas y
25 por la abrasión normal en uso.

Es otro objeto más proporcionar una composición de pulimento para superficies de plata que no solamente es capaz de separar cualquier empañamiento superficial existente, sino que también proporciona simultáneamente un revestimiento protector contra futuras
30 descoloraciones superficiales por ataque químico.

3 0 8 9 0 0



Otro objeto general del presente invento es proporcionar un método de unir firmemente composiciones polímeras de polisulfuro a metal, vidrio y otros substratos silíceos no porosos.

Estos y otros objetos, que resultarán evidentes de la lectura de la memoria que aparece seguidamente, se logran de acuerdo con el presente invento aplicando a un substrato de metal o silíceo una composición que comprende un compuesto de mercapto-organo-silicio en que el grupo mercapto está enlazado al silicio a través de un radical orgánico hidrolíticamente estable, y en el que al menos uno de los tres grupos restantes enlazados con el silicio es un grupo hidrolizable. El compuesto de mercapto-organo silicio puede ser aplicado a un substrato metálico o silíceo, y ser puesto en contacto después de esto con una resina de revestimiento de polisulfuro, o puede ser mezclado inicialmente con una resina de polisulfuro y la mezcla así obtenida puede ser aplicada después de esto a un substrato metálico o silíceo, y ser curada.

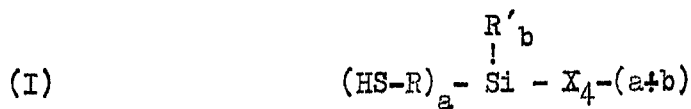
Apropiados para su uso en el presente invento son los mercapto-organosilanos y mercapto-organo-polisiloxanos, incluyendo materiales copolímeros, que contienen a la vez unidades de mercapto-organosiloxano y unidades de hidrocarbilsiloxano. Cada uno de estos materiales contiene el grupo $(HS-R-Si \equiv)$ en que R es un radical hidrocarburo divalente exento de insaturación alifática, y en el que al menos un enlace libre del silicio está unido a un grupo hidrolizable, tal como halógeno, hidrocarbiloxi, acetoxi o acriloxi, o un átomo de silicio unido con éste a través de un único enlace de oxígeno, y los restantes enlaces están unidos a hidrocarbilos.

Los mercapto-organo-silanos que se pueden emplear apropiadamente en la práctica de este invento son los que tienen la fór-

3 0 8 9 0 0



mula general:



5

en que R es un radical hidrocarburo divalente exento de insaturación alifática, a es un número entero que tiene un valor entre 1 y 2 inclusive, R' cada vez que aparece en la molecula es el mismo o diferente radical hidrocarburo monovalente exento de insaturación alifática, X es un grupo hidrolizable tal como halógeno, acetoxi, acriloxi, o un grupo OR', b es un número entero que tiene un valor entre 0 y 2 inclusive, con la condición de que el valor de (a + b) no sea mayor que 3. X es preferiblemente un grupo acetoxi, acriloxi o OR'. Mas preferiblemente X es un grupo OR'.

15

Ilustrativos de los radicales hidrocarburo divalentes representados por R en la fórmula I, son radicales alcoholeno tales como metileno, etileno, propileno, n-butileno isobutileno, hexileno, 2-etilhexileno, n-octileno, decileno y similares; radicales arileno tales como fenileno y naftileno; radicales alcarileno tales como xilileno, tolileno, y similares; radicales cicloalcoholeno tales como ciclopentileno, ciclohexileno y ciclobutileno; radicales aralcoholeno tales como 2-fenilpropileno, feniletileno, bencileno y similares.

20

25

Preferiblemente R es un radical alcoholeno divalente de cadena recta o ramificada, exento de insaturación alifática, que contiene entre 1 y 18 átomos de carbono. Preferiblemente R contiene entre 1 y 10 átomos de carbono.

30

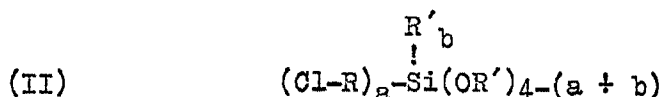
Ilustrativos de los radicales hidrocarburo monovalentes representados por R' en la fórmula I son los grupos alcoholeno de ca-

308900



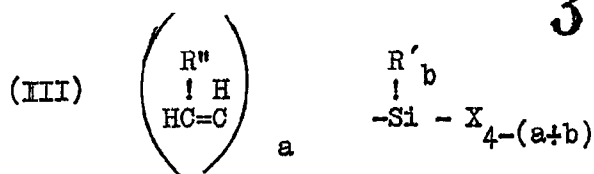
dena lineal o ramificada, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, octilo, 2-etilhexilo y octadecilo; los grupos alcoholo ciclicos tales como ciclopentilo y ciclohexilo; los grupos arilo tales como fenilo, naftilo, y p-fenilfenilo; los grupos alcarilo tales como toloilo y xilenilo; y los grupos aralcoholo tales como bencilo, feniletilo, naftilbutilo y similares. Preferiblemente R' es un grupo alcoholo de cadena recta o ramificada, que contiene entre 1 y 10 átomos de carbono o un grupo fenilo, es decir C₆H₅-.

Los mercapto-organo-silanos de fórmula I son preparados fácilmente por métodos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, todos estos silanos, excepto aquellos en que el grupo HS- está enlazado con el silicio a través del átomo de carbono beta del componente hidrocarbonado divalente, (R), pueden ser formados por la reacción de NaSH con un compuesto precursor clorado de fórmula:



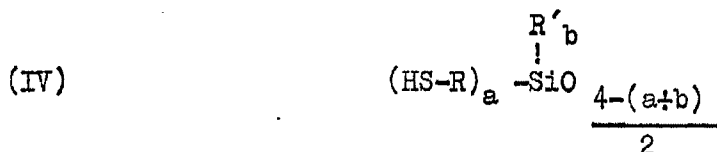
en que R, R', a y b representan los mismos grupos y tienen los mismos valores definidos con respecto a la fórmula I. En general, la reacción se lleva a cabo en un medio disolvente seco inerte tal como metanol bajo condiciones de temperatura ambiente.

A causa de la relativa inestabilidad de los beta cloroetil silanos y silanos similares que contienen cloro beta en el átomo de silicio, no se considera factible la preparación del correspondiente análogo mercaptánico por reacción con NaSH. Estos silanos pueden ser preparados, sin embargo, por reacción de H₂S con un silano reaccionante con la fórmula:



en que R' es hidrógeno o un grupo R'; y R', a, b y (a+b) representan los mismos grupos y tienen los mismos valores definidos con respecto a la fórmula I anterior. La reacción se lleva a cabo ventajosamente a presiones elevadas en un medio orgánico inerte y en presencia de un catalizador generador de radicales libres, tal como azobis-isobutironitrilo, peróxido de benzoilo, peróxido de butilo dterciario o peróxido de dicumilo. Las condiciones de reacción específicas ilustrativas se pueden encontrar en la patente alemana 1.000.817 expedida el 17 de Enero de 1957 a A. Zappel.

Ejemplos característicos de los organo-siloxanos empleados apropiadamente en la práctica de este invento son los que contienen las unidades estructurales:



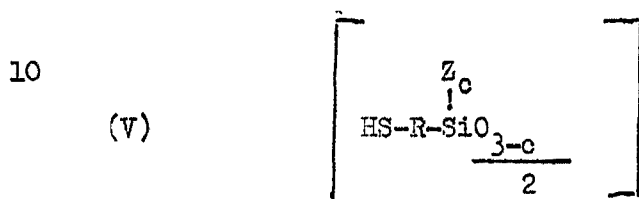
en que R, R', a, b y (a+b) representan los mismos grupos y tienen los mismos valores que en la fórmula I de arriba.

Tales polisiloxanos son preparados por la hidrólisis y condensación de los mercaptoorganosilanos descritos arriba, o por la simultánea hidrolisis y condensación simultánea de tales mercaptoorganosilanos y otros silanos hidrolizables y pueden incluir mercaptohidrocarbilo polisiloxanos de la variedad trifuncional (es decir (a+b) = 1), mercaptohidrocarbilo-polisiloxanos de la variedad difuncional que incluyen polisiloxanos cíclicos o lineales (es decir (a+b) = 2), y mercaptohidrocarbilo-disiloxanos lineales de la variedad monofuncional (es decir (a+b) = 3), así como la mezcla de



compuestos producidos por la hidrólisis simultánea de mercapto-
organo-silanos difuncionales, trifuncionales o monofuncionales.
Se desea que el hidrocarbilo signifique un grupo monovalente com-
puesto de carbono e hidrógeno y exento de insaturación alifáti-
ca.

Los mercaptohidrocarbilsiloxanos apropiados de la
variedad trifuncional pueden ser descritos mas específicamente
como conteniendo la unidad estructural:



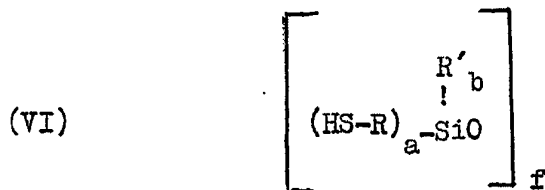
en que R representa los mismos grupos definidos anteriormente
con respecto a la fórmula (I), Z representa un grupo hidroxilo
y/o alcoxi, y c tiene un valor medio entre 0 y 1 y puede valer
hasta 2, pero preferiblemente está entre 0,1 y 1. Los mercapto-
hidrocarbilsiloxanos de esta variedad, que están esencialmente
libres de grupos alcoxi o hidroxilo enlazados con el silicio
(es decir $c = 0$), pueden ser preparados por la hidrólisis com-
pleta y condensación completa de mercaptohidrocarbiltrialcoxi-
silanos, mientras que los mercaptohidrocarbilsiloxanos, en
que Z representa predominantemente grupos alcoxi enlazados con
el silicio, pueden ser preparados por la hidrólisis parcial y con-
densación completa del mismo silano de partida. Por otra parte,
los mercaptohidrocarbilsiloxanos, en que Z representa predo-
minantemente grupos hidroxilo enlazados con el silicio, pueden
ser preparados por la hidrólisis esencialmente completa y conden-
sación parcial de los mismos mercaptohidrocarbiltrialcoxisilanos.
A título de ilustración, un betamercaptoetilpolisiloxano que con-
tiene grupos etoxi enlazados con el silicio puede ser preparado



hidrolizando beta-mercaptopetiltriétoxissilano, con una cantidad de agua insuficiente para reaccionar con todos los grupos etoxi enlazados con el silicio presentes en el silano de partida, y por condensación subsiguiente del hidrolizado así formado, para producir el polímero deseado.

Los mercaptohidrocarbílpolisiloxanos apropiados de la variedad difuncional que incluyen polisiloxanos cíclicos y lineales, pueden ser ilustrados más específicamente por la fórmula estructural:

10



en que a es un número entero que tiene un valor entre 1 y 2, b, tiene un valor entre 0 y 1, y (a+b) tiene un valor máximo de 2; R y R' representan los mismos grupos definidos anteriormente en la fórmula (I); y en que f es un número entero que tiene un valor al menos de 3 y que puede ser hasta de 10 a 15 o incluso mayor para los mercaptohidrocarbílpolisiloxanos cíclicos y al menos de 2 para los mercaptohidrocarbílpolisiloxanos lineales. Tales polisiloxanos cíclicos y lineales pueden ser preparados por la hidrólisis y condensación de mercaptohidrocarbíl(hidrocarbíl)-dialcoxisilanos o di(mercaptohidrocarbíl)dialcoxisilanos. Al llevar a cabo los procesos de hidrólisis y condensación se produce un producto que comprende una mezcla de polisiloxanos cíclicos y lineales, a partir de los cuales se puede aislar y recuperar el polisiloxano deseado. Ilustrativos de los polisiloxanos cíclicos apropiados para su utilización como materiales de revestimiento en este invento son: el tetramero cíclico de beta-mercaptopetilpropilsiloxano y similares. Ilustrativos de polisiloxanos lineales

308900

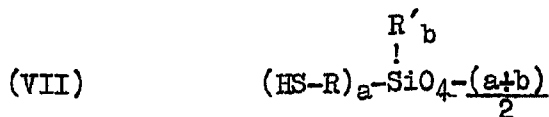
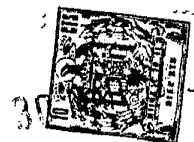
son gama-mercaptopropilmetilpolisiloxano, alfa-mercptoetilmetilpolisiloxano, beta-mercptoetilbutilpolisiloxano, para-mercptofenilheptilpolisiloxano, di(delta-mercptobutil)polisiloxano, 8-mercptooctilmetilpolisiloxano y similares.

5 Incluidos entre los mercptohidrocarbilmopolisiloxanos lineales que se pueden emplear en este procedimiento están los polisiloxanos o polisiloxanos bloqueados en el extremo con alcohol, alcoxi, hidroxilo SiH o SiRSH, que contienen de 1 a 3 de tales grupos enlazados a los atomos terminales de silicio de las moleculas
10 que comprenden las cadenas polimeras. Asi, se pueden emplear tambien como compuestos de partida de mercptohidrocarbilsilicio, mercptohidrocarbilmopolisiloxanos lineales de extremos bloqueados, tales como beta-mercptoetil propilpolisiloxano bloqueado en los extremos con monoetoxi o delta-mercptobutilmetilpolisiloxano bloqueado en los extremos con metildietoxisililo, y similares. Los
15 mercptohidrocarbilmopolisiloxanos lineales bloqueados en los extremos utiles para este procedimiento, pueden ser preparados equilibrando los mercptohidrocarbilmopolisiloxanos ciclicos con compuestos de silicio que contienen predominantemente grupos alcoxi enlazados con silicio, o por hidrolisis simultanea y condensación de
20 trialcohol-alcoxisilanos con mercptohidrocarbilmopolisiloxanos. Los polisiloxanos lineales bloqueados en los extremos hidroxilo pueden ser preparados tambien calentando mercptohidrocarbilmopolisiloxanos lineales o ciclicos con agua.

25 Mercptohidrocarbilmopolisiloxanos copolimericos caracteristicos que pueden ser empleados en el presente invento pueden ser descritos como contenido entre 0,1 y 99,9 (preferiblemente al menos 25) moles por 100, de unidades que tienen la fórmula estructural:

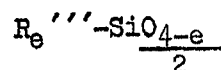
30

3 0 8 9 0 0



5 en que R, R', a, b y (a+b) representan los mismos grupos y tienen los mismos valores anteriormente definidos con respecto a la fórmula I de arriba, y entre 99,9 y 0,1 moles por 100 de al menos otra unidad de siloxano, cuya unidad puede ser una especie diferente de la unidad de arriba o una unidad representada por la estructura

10



en que R''' representa hidrogeno, un grupo alcoholo, tal como metilo, etilo, propilo, butilo y amilo y similares, o un grupo arilo tal como fenilo, naftilo, y toliilo y similares, o un grupo olefinico, tal como vinilo y ciclohexenilo y similares, o un grupo epoxialcoholo, tal como gama-glicidoxipropilo, beta(3,4-epoxi-ciclohexil) etilo y similares, o un grupo acriloxialcoholo o metacriloxialcoholo, tal como metacriloxipropilo y similares, o un grupo de organosulfuro tal como butiltioetilo, y e es un número entero que tiene un valor entre 0 y 2. Similarmente, R''' no necesita ser el mismo en la unidad siloxano y/o en la molecula siloxano. El material copolimero aquí descrito incluye copolimeros que tienen dos o mas unidades diferentes. Los copolimeros apropiados para su uso en nuestro procedimiento pueden contener diversas unidades siloxano combinadas, tales como unidades trifuncionales -mercaptohidrocarbilsiloxano con unidades trifuncionales alcoholo, arilo, alcoholo olefinicos o mixtos, olefinico-siloxano y arilsiloxano o con unidades difuncionales alcoholo, arilo, alcoholos olefinicos o mixtos, olefinico-siloxano y arilsiloxano (cuando e = 1). Estos copolimeros pueden contener tambien

3 08900



diversas unidades siloxano combinadas, unidades difuncionales de mercaptohidrocarbilsiloxano con unidades trifuncionales alcohol arilo, alcoholes olefinicos o mixtos, olefinicos-siloxano y arilsiloxano, o con unidades difuncionales alcohol, arilo, olefinicas y arilsiloxano.

Los copolimeros que contienen unidades trifuncionales de mercaptohidrocarbilsiloxano y otras unidades de siloxano, se preparan preferiblemente por la simultanea hidrolisis y condensacion simultanea de los correspondientes materiales de partida de alcoxisilano. Tales copolimeros pueden contener grupos alcoxi y/o hidroxilo enlazados con el silicio o pueden comprender esencialmente materiales completamente condensados. Los siloxanos copoliméricos lineales y ciclicos se pueden preparar por el método acabado de describir.

Para los artículos metálicos o silíceos revestidos con resina sintética de este invento, los polimeros de polisulfuro, que se pueden emplear apropiadamente, son los productos de polimerización por condensación de un polisulfuro inorgánico alcalino y un dihaluro organico. En general los polimeros son disulfuros, trisulfuros, tetrasulfuros organicos, y sulfuros mas elevados, probablemente no mas altos que hexasulfuros, o mezclas de éstos y se supone generalmente que son de naturaleza lineal aunque de forma concluyente es conocida solamente la estructura de los disulfuros, representada por la fórmula $(R-S-S)_x$ en que R es $\overset{|}{C}$ o

$\overset{|}{(C \dots C)}$ en que $\overset{|}{(C \dots C)}$ es el residuo o resto del dihaluro organico utilizado como uno de los dos reaccionantes esenciales para esta preparacion. Por "residuo" se entiende la porción de un dihaluro organico formado escindiendo esquematicamente ambos átomos de halogeno reactivos desde el dihaluro organico. Los dos

308900

30



	<u>Patente N°</u>	<u>Fecha de concesión</u>
	2.049.974	4 de Agosto de 1936
	2.100.351	30 de Noviembre de 1937
	2.142.144	3 de Enero de 1939
5	2.142.145	3 de Enero de 1939
	2.195.380	26 de Marzo de 1940
	2.206.641	2 de Julio de 1940
	2.206.642	2 de Julio de 1940
	2.206.643	2 de Julio de 1940
10	2.216.044	24 de Septiembre de 1940
	2.221.650	12 de Noviembre de 1940
	2.235.621	18 de Marzo de 1941
	2.255.228	9 de Septiembre de 1941
	2.278.127	31 de Marzo de 1942
15	2.278.128	31 de Marzo de 1942

Estas patentes contienen descripciones extensas de la formación de polimeros lineales.

Los polisulfuros inorganicos alcalinos utilizados como reactivos en la preparación de los polimeros de polisulfuro utilizados en este invento pueden ser simbolizados por la expresión



en que M es un cation inorganico ilustrado por metales alcalinos, es decir, litio, sodio, potasio; metales alcalinoterreos, es decir calcio, bario, estroncio; amonio y similares; S es un átomo de azufre, y a indica el grado del sulfuro inorganico, es decir, el número de átomos de azufre presentes en el anión. Por ejemplo el disulfuro sodico tiene un grado de 2,0, mientras que el tetrasulfuro calcico tiene un grado de 4,0. Una mezcla equimolar de



monosulfuro sodico y disulfuro sodico puede estar representada por $MS_{1,5}$ y el tiosulfato sodico por MS_2 .

Aunque se pueden emplear un gran número de dihaluros organicos de estructura diversa para la preparación de polimeros de polisulfuro, los utilizados mas comunmente y que se encuentran en el comercio son pocos en número, a saber dicloruro de metileno, dicloruro de etileno, dicloruro de propileno, glicerol diclorohidrina, dicloroetil-eter, dicloroetil-formal y dicloruro de triglicol. Las propiedades de la clase de polimeros de polisulfuro, preparados a partir de dicloroetil-formal, especialmente los disulfuros, son particularmente apropiadas para los revestimientos en el presente invento, y por ello estos son preferidos. Los analogos de bromo correspondientes a los antedichos compuestos son mas reactivos que los cloruros pero no se encuentran facilmente. En general cualquiera que sea el dihaluro organico empleado, el halogeno deberá ser de caracter alifatico, ya que los halogenos enlazados a átomos de carbono de doble enlace y a anillos aromáticos, son relativamente no reactivos.

Los polimeros de polisulfuro son preparados facilmente como polimeros líquidos o similares al caucho, y pueden ser enteramente lineales o estar reticulados en diversos grados. Se obtiene una estructura polimera no lineal incluyendo en el sistema formativo de reacción haluros trifuncionales, tales como tricloropropano o incluso haluros tetrafuncionales para producir cadenas ramificadas o reticulación. El curado convencional o vulcanización no produce reticulación. La utilización de polimeros reticulados es particularmente ventajosa ya que se obtiene con ello la resistencia optima a la acción de compresión.

Ambas clases generales de polimeros de polisulfuro, es decir los polimeros líquidos y los cauchos brutos, pueden ser uti-

3 08900



zadas. Los cauchos brutos están clasificados además como: (a) polimeros de alto peso molecular con grupos extremos desconocidos y que pueden ser vulcanizados con oxido de zinc, y (b) polimeros con grupos extremos de tiol que pueden ser vulcanizados con agentes oxidantes. Los polimeros líquidos tienen también grupos extremos de tiol y pueden ser convertidos fácilmente en caucho por agentes oxidantes incluso a la temperatura ambiente.

El alto grado de reactividad química de los grupos tiol hace factible el curado por una extensa variedad de agentes oxidantes, y por esta razón se prefieren los polimeros de polisulfuro terminados por tiol en la práctica de este invento. Se ha encontrado que el peroxido de zinc es un agente efectivo no descolorante cuando tiene la combinación de oxido de zinc con p-quinoxalina dioxima. Se puede emplear también el peroxido de plomo, bien solo, bien en combinación con ácido estearico u oleico como retardadores, para producir una extensa gama de tiempos de curado. Los agentes de curado solubles incluyen generalmente los peroxidos organicos y particularmente hidroperoxido de cumeno que está combinado generalmente con activadores tales como difenil guanidina y trifenilguanidina.

Los metales, cuya resistencia a la corrosión y adhesión a los polimeros de polisulfuro puede ser mejorada tratándolos con los compuestos de mercapto-hidrocarbilo-silicio arriba enumerados, son los metales por debajo de, e incluyendo a, el magnesio en la serie de fuerzas electromotrices. Las aleaciones de estos metales tienen mejorada similamente su resistencia a la corrosión por este tratamiento. Los metales y aleaciones incluyen aluminio, latón, bronce, cromo, hierro, magnesio, níquel, plomo, plata, chapado de plata, plata de ley, hojalata con baño de aleación Sr-Pb hojalata, estaño, berilio, bronce y zinc.



Por este invento, la resistencia a la corrosión de tales metales y la adhesión de polimeros de polisulfuro a tales metales o substratos silíceos es mejorada aplicando una película continua y delgada del compuesto de mercaptohidrocarbilsilicio sobre la superficie del metal, y curando la película para formar un revestimiento adherido sobre la superficie del metal.

El método por el que un compuesto de mercaptohidrocarbilsilicio es aplicado al substrato silíceo o metálico no es crítico y se puede emplear cualquier método que dé como resultado la deposición de una película continua; los revestimientos pueden ser aplicados empleando una solución en disolvente, dispersión en sistemas líquidos, o utilizando materiales de mercaptohidrocarbilsilicio no diluidos. Se pueden preparar también revestimientos por aplicación por pulverización con bombas de aerosol. El método preferido es aplicar el revestimiento desde soluciones acuosas, cuando existe solubilidad, y desde soluciones de disolvente orgánico tales como sistemas disolventes de alcohol y éter. Por ejemplo, los disolventes que pueden ser utilizados incluyen metanol, etanol, propanol, isopropanos, butanol, 2-etilhexanol, monoetiléter de etilenglicol, cloruro de metileno, tricloroetileno, sistemas de disolvente mixto tales como tolueno-monometiléter de etilenglicol, alcoholes y éteres, tales como diisopropiléter y alcoholes e impulsores del tipo de freón tales como clorafluorometanos y etanos.

Los sistemas utilizados para el revestimiento pueden contener cantidades variables del compuesto de mercaptohidrocarbilsilicio. La cantidad del compuesto de mercaptohidrocarbilsilicio presente en el sistema no es crítica y puede variar dentro de un amplio margen. Se han empleado con buenos resultados sistemas que contienen entre 0,05% y 10% en peso, y se pueden emplear sistemas

3 08900



que contienen cantidades mayores del compuesto de mercaptohidrocarbilsilicio. La concentración empleada es en gran parte una cuestión de coste y conveniencia.

5 Después de sumergir el substrato metálico o silíceo en el compuesto de mercaptohidrocarbilsilicio o de pulverizar éste sobre dicho substrato metálico o silíceo, el revestimiento es curado calentándolo a temperaturas algo elevadas, por ejemplo entre 25° y 250°C aproximadamente y por encima, o simplemente dejando reposar al substrato revestido a la temperatura ambiente.

10 Con determinados metales, tales como por ejemplo el cobre, es preferible que el revestimiento sea curado por la utilización de temperaturas elevadas. Por curado del revestimiento, tal como se utiliza aquí, se entiende la fijación o adhesión del revestimiento a la superficie tratada. Parece que se establece un enlace, o enlaces, químicos por una reacción entre el compuesto

15 de mercaptohidrocarbilsilicio y la superficie del substrato. Aunque no se desea estar ligado por cualquier teoría, parece que el enlace se forma, bien formando un complejo o quelato a través del grupo HS- con una superficie metálica, bien enlazando al metal

20 a través de la cadena lateral carbo-funcional unida directamente al silicio juntamente con una unión a través de enlaces Si-O-metal. En el caso de substratos de vidrio, parece que el enlace se constituye uniendo al silicio del substrato a través de grupos Si-O- del compuesto de mercaptohidrocarbilsilicio.

25 El espesor de la película aplicada no es estrechamente crítica y puede variar desde espesores muy pequeños hasta otros relativamente grandes tales como los de mas de 2,5 mm. Se prefieren espesores de película que oscilan entre 0,25 a 2,5 micras, aunque desde un punto de vista económico se pueden emplear espesores de película tan pequeños como capas monomoleculares de sola-

30



mente unas pocas unidades Angstrom. El espesor del revestimiento puede ser regulado por la aplicación.

De acuerdo con una realización del presente invento, un compuesto, o una mezcla de dos o más de los compuestos de mercaptoorganosilicio anteriormente descritos, es aplicado a una superficie limpia de substrato siliceo o metálico deseado para formar un delgado revestimiento y se deja al revestimiento secarse al aire. Después de esto, un polímero de polisulfuro no curado, o al menos parcialmente no curado, en mezcla con un agente de curado para él, es aplicado sobre el revestimiento de compuesto de mercapto-organosilicio y todo el sistema es dejado curar, con o sin aplicación de calor externo, de acuerdo con la naturaleza del agente de curado empleado.

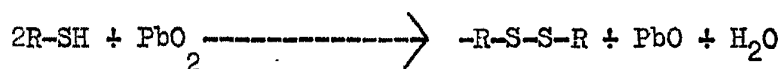
Después que el substrato metálico o siliceo ha sido así preparado con el compuesto de mercaptoorganosilicio, se aplica un revestimiento, de cualquier espesor deseado, del polímero de polisulfuro deseado en mezcla con el agente de curado seleccionado, por cualquier técnica convencional factible. Tal como en el caso de los compuestos de mercaptohidrocarbilsilicio, la composición de revestimiento de polímero de polisulfuro puede ser aplicada por pulverización, inmersión, a partir de solución por aplicación con brocha cuando es apropiado, es decir que el polímero esté suficientemente sin curar de manera que sea soluble, en un molde que contiene el substrato siliceo o metálico y similares.

Disolventes apropiados para los polímeros líquidos de polisulfuro incluyen: benceno, tolueno, dioxano, ciclohexanona, furfural, dicloruro de etileno, fenol, ftalato de dibutilo, y fosfato de tricresilo. Disolventes menos eficaces pero utilizables, incluyen: xileno, acetona, metiletilcetona, acetato de etilo, acetato de butilo, tetracloruro de carbono y 2-nitropropano.

308900



Aunque no se desea estar ligados a ninguna teoría particular, se supone que las excelentes resistencias de la unión entre las superficies de vidrio o metálicas imprimadas y los revestimientos de polímero de polisulfuro, se logra durante el curado del polímero de polisulfuro en virtud de que el agente de curado lleva a cabo una reacción química entre los grupos tiol del revestimiento de imprimación de mercaptoorganosilicio, y los grupos tiol del polímero de polisulfuro. Es posible que el mecanismo de reacción sea sustancialmente más complejo que la simple condensación catalizada de dos grupos tiol para formar un enlace disulfuro con eliminación de agua. Se ha propuesto por ejemplo, en el caso de dióxido de plomo como agente de curado para un polisulfuro líquido terminado en tiol, que el polímero líquido reacciona a través de sus terminales mercaptano para formar un enlace disulfuro, dióxido de plomo y agua:



Simultáneamente, el óxido de plomo que se forma, y está también presente como impureza en el dióxido de plomo, reacciona con el polímero líquido para formar un enlace de mercaptida de plomo:



25

La mayor parte de los enlaces mercaptida son oxidados por el dióxido de plomo a enlaces disulfuro:

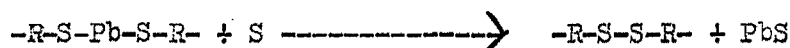


30

Una pequeña porción de los enlaces mercaptida de plomo



puede no ser oxidada a enlaces disulfuro en la última reacción, dando como resultado estructuras mas débiles y menos resistentes al calor que las obtenidas con enlaces disulfuro. Los restantes enlaces mercaptida de plomo pueden ser oxidados por curado con calor o con una pequeña cantidad de azufre:



La reacción de curado es exotérmica y es innecesario el calor. Sin embargo, la reacción es acelerada por condiciones de calor, alta humedad alcalinas y por el azufre; por otra parte los ácidos retardan el curado.

En el caso de hidroperóxido de cumeno como catalizador de curado, el peróxido funciona aparentemente como un manantial de oxígeno en el siguiente mecanismo de curado:



La reacción es exotérmica y es acelerada por un ambiente alcalino. Se pueden formar ácidos orgánicos durante la reacción y el sistema debe ser tamponado para impedir la degradación del polímero. Se utilizan la difenilguanidina y otras aminas tales como tri-dimetil-aminometil fenol como aceleradores y agentes de tamponado, en cantidades entre 0,25 y 1 parte. Altas humedades retardan el curado cuando se utiliza difenilguanidina con hidroperóxido de cumeno. Un sistema menos afectado por la humedad es el que emplea tri-dimetil-aminometilfenol.

La cantidad de catalizador de curado empleado depende en una gran extensión del polímero de polisulfuro en cuestión y del tipo de catalizador utilizado. Sin embargo oscila en general entre 5 y 10 partes en peso aproximadamente de catalizador de cu-

3 08900



rado por 100 partes en peso de polímero de polisulfuro. Para muchos de los polímeros de polisulfuro mas comunes se han establecido las cantidades óptimas de los respectivos agentes de curado, y son bien conocidas. Ya que, sin embargo, los compuestos de mercaptohidrocarbilsilicio que sirven como imprimadores están también implicados en la operación de curado, se necesita un ligero aumento sobre estas cantidades óptimas para obtener el mismo grado de curado.

Las temperaturas de curado son también altamente dependientes de la naturaleza del polímero y del mismo catalizador de curado. Sin embargo, en casi todos los casos, se puede obtener un curado adecuado a la temperatura ambiente si se deja tiempo suficiente para la reacción de curado. Temperaturas aumentadas aceleran la velocidad de curado, siendo sin embargo generalmente apropiadas temperaturas hasta de 52°C aproximadamente.

Aditivos tales como plastificantes, pigmentos de carga y similares pueden estar presentes a voluntad en la composición de polímero.

En otra realización del procedimiento de este invento, los compuestos de imprimación de mercaptohidrocarbilsilicio pueden ser mezclados integralmente con el polímero de polisulfuro no curado o parcialmente no curado junto con el agente de curado, y toda la mezcla previamente formada puede ser aplicada al substrato siliceo o metálico, y curada. Se ha encontrado, sorprendentemente, que esta realización del procedimiento no solamente proporciona excelentes uniones de polímeros de polisulfuro a substratos siliceos y metálicos, sino que también modifica ventajosamente al polímero de polisulfuro propiamente dicho, de manera que por curado se comunican a éste inesperadamente nuevas propiedades.

En los siguientes ejemplos, los radicales orgánicos comun-



mente utilizados estan representados por las dos primeras letras de su nombre, es decir Me=metilo, Et= etilo, etc.

Ejemplo 1: Preparación de $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$

5 (A) Preparación de SHNa.

En un reactor de vidrio de 2 litros equipado con condensador de reflujo, tubo de entrada de gas, termómetro y agitador se cargó un litro de metanol seco. Con agitación se añadieron lentamente 25 g. de sodio y se mezclaron hasta disolverse completamente. Después de esto se hizo burbujear SH_2 dentro del sistema para formar SHNa.

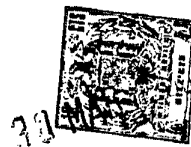
15 (B) Reacción con $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$

Con una ligera capa de SH_2 sobre la solución, preparada en la parte (A), se añadió a esto 200 g. de $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$. En un espacio de una hora se desarrolló una ligera exotermicidad y el sistema fué dejado reaccionar a la temperatura ambiente durante 4 días, durante cuyo tiempo se desarrolló una acumulación de sal. El flúido sobrenadante fué rociado exento de la mayor parte del subproducto de metanol y las sales residuales fueron filtradas seguidamente para producir aproximadamente 300 cm^3 de un flúido de dos fases. Este producto fué destilado bajo presión reducida para dar 83 g. de $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ con las siguientes propiedades:

Indice de refracción	1,4402 a 25°C
Densidad	1,042 g/cm ³ a 25°C
Margen de p. de eb.	53-56°C/0,8 mm de Hg.

30 El espectro infrarrojo del material concordaba con la es-

308900



estructura $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$.

Ejemplo 2: Preparación de $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$

5 En un reactor de vidrio de 500 cm³ de fondo redondo acoplado a una columna de 19 mm. x 500 mm., rellena con nélices de vidrio, y equipada con una columna de fraccionamiento de control de destilación isotérmica, se cargaron:

159 g. de $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$

250 cm³ MeOH(seco)

0,3 g. de sodio

15 El sistema fué calentado a reflujo y la columna de destilación fué regulada para funcionar a aproximadamente 53°C. Durante un periodo de destilación de 17 horas se separaron del sistema 84 g. de volátiles. Estos volátiles estaban compuestos de cantidades iguales de metanol y acetato de metilo. A la solución bruta de mercaptano-metanol se añadió 1 g. de ácido acético. El producto fué destilado seguidamente a través de una columna -
20 Vigreux equipada con una columna de fraccionamiento y una serie de recipientes de vacío, para producir 112,5 g. de producto con las siguientes propiedades:

Indice de refracción	1,4381 a 25°C
Densidad	1,059 a 22°C
P. de Eb.	35°C/1 mmHg

El análisis cromatográfico con gas indicó una mezcla de productos isómeros. Los espectros infrarrojos de estos productos concordaban con las estructuras

30 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ y $\text{CH}_3\underset{\text{SH}}{\text{CH}}\text{Si}(\text{OMe})_3$



Un análisis químico del producto dió:

ANÁLISIS	ENCENTRADO	TEORIA PARA $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$
5 Si	15.3± 0.3%	15.3%
S	17.7± 0.4%	17.6%
SH	18.0± 0.5%	18.1%
OMe	47.8± 0.5%	51

10 Sorprendentemente, se encontró que el beta-mercaptoetil-trimetoxisilano era soluble en agua.

Ejemplo 3: Preparación de $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OMe})_2$

15 En un matraz de fondo redondo de un litro, acoplado al equipo de columna de destilación columna de rectificación y recipiente, descrito en el ejemplo 2, se cargaron

368 g. $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OMe})_2$

400 g. de metanol (seco)

20 0,35 g. de sodio

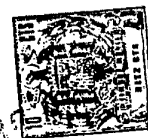
Manipulando los aparatos tal como se describe en el ejemplo 2 se recogieron en total 175 g. de una mezcla de ebullición constante de MeOH/MeAc, que hierve a 54,5-56°C y 175 g. de MeOH que hierve a 64°C. Se añadió 1 g. de ácido acético al contenido de la caldera y se destiló el sistema resultante a través de una columna Vigreux bajo presión reducida para producir 264 g. de $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OMe})_2$ con las siguientes propiedades:

25 Margen de p. de eb. 30-32°C/0,5 mm. Hg

Indice de refracción 1,4451 a 25°C

30 Densidad 0,998 g/cm³ a 26°C

308900



El análisis cromatográfico con gas y el espectro infrarrojo del producto concordaban con las fórmulas $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OMe})_2$ y $\text{CH}_3\text{CHSiMe}(\text{OMe})_2$
 SH

5 Un análisis químico del producto dió:

ANÁLISIS	ENCONTRADO	TEORIA PARA $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
S	19.2	19.3
10 Si	16.7	16.9
C	36.0	36.2
H	8.6	8.45
OMe	37.4	43

15 Ejemplo 4: Preparación de $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{SiO}_{3/2}$

En un reactor de vidrio que contenía 90 g. de solución etanol-agua 90/10, se añadió suficiente KOH para elevar el pH a 12. Se añadieron 10 g. de $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OMe})_3$ y se dejó reposar durante
 20 24 horas a 70°C.

El producto de hidrólisis fué seguidamente desolvatado en vacío a 70°C para producir un sólido de residuo polímero con el siguiente análisis:

25 Analisis	Encontrado	Teoria para $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{SiO}_{3/2}$
% Si	24.0	24.8
% S	27.1	28.3
relación molar S/Si	1.05	1.00



Se encontró que el azufre enlazado al silicio a través del carbono era hidrolíticamente estable bajo las condiciones del experimento.

Ejemplo 5: Preparación de mercaptoetil/metacriloxipropil-siloxano

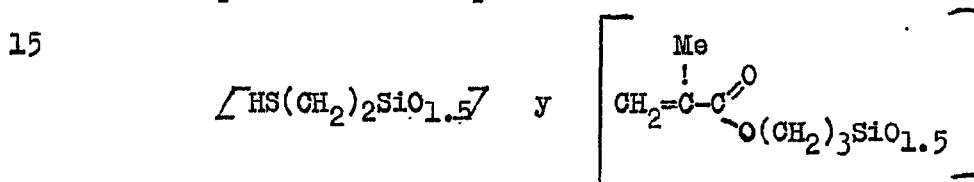
Se cargaron los siguientes materiales en una botella de 0,95 litros:

10 g. $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$

10 g. $\text{CH}_2=\overset{\text{M}}{\underset{\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}$

80 g. de una mezcla etanol-agua (90:10)

Se agitó la botella para mezclar los materiales y para formar un polisiloxano compuesto de unidades con las fórmulas:



Seguidamente se añadieron en la botella 100 g. de la siguiente solución disolvente:

20

90 partes de tolueno
5 partes de n-butanol
5 partes de butil "Cellosolve"

Se agitó la botella para disolver la carga inicial.

25 Cuando se utilizó para formar un revestimiento de imprimación sobre substratos de vidrio o metal, particularmente aluminio y acero, la solución resultante formó un enlace efectivo y endurecible entre el substrato y un revestimiento de polímero de polisulfuro formado subsiguientemente y curado sobre él. Se observó que
30 cuando se aplicó fuerza en intentos de separar la unión a un subs-

308900



trato de vidrio.

Una porción de la solución disolvente resultante, arriba descrita, fué acidificada con suficiente ácido acético para bajar su pH a 5,5. Cuando se utilizó para formar un revestimiento de imprimación sobre substratos de vidrio o metal, particularmente aluminio y acero, la solución acidificada formó un enlace efectivo y endurecible entre el substrato y un revestimiento de polímero de polisulfuro formado subsiguientemente y curado sobre él. Nuevamente, se observó que aparecieron fallos de cohesión en el polímero de polisulfuro cuando se aplicó fuerza en un intento de separar la unión a un substrato de vidrio.

Se prefiere que los substratos metálicos estén exentos de grasa. Sin embargo, se pueden utilizar substratos de metal previamente revestidos como substrato de metal al que son aplicados los revestimientos de imprimación de este invento. Por ejemplo, el substrato de metal puede ser revestido previamente con resinas o polímeros orgánicos tales como los acrílicos, epoxi y similares, o con revestimientos cerámicos y similares. Cuando el substrato metálico ha sido revestido previamente con un polímero acrílico o similar, la utilización de los materiales de imprimación de este invento en sistemas disolventes tales como los utilizados en este ejemplo, se ha mostrado apreciablemente efectivo para formar una unión entre los polímeros de polisulfuro y el substrato metálico revestido.

Ejemplo 6:

Preparación de: Mercaptoetil/fenilsiloxano

Mercaptoetil/amilsiloxano

Mercaptoetil/vinilsiloxano

En cada una de tres botellas de 0,95 l (A, B y C) se cargaron los siguientes materiales:



10 g. de $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$

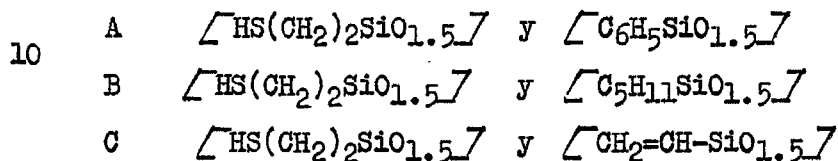
80 g. de una mezcla de etanol-agua (90:10)

En la botella A se cargaron 10 g. de fenil trimetoxisilano

En la botella B se cargaron 10 g. de amiltrimetoxisilano y

5 En la botella C se cargaron 10 g. de viniltrimetoxisilano.

Cada botella fué agitada para mezclar los materiales y para formar los respectivos polisiloxanos que comprenden unidades con las fórmulas:



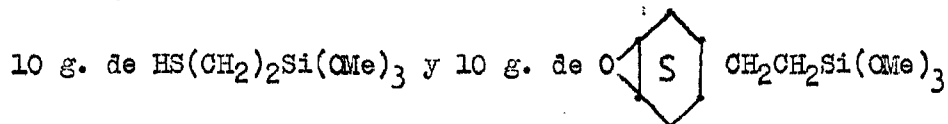
A cada una de las botellas A, B, y C se añadió suficiente ácido clorhídrico para bajar el pH de los sistemas resultantes a 5,5. Cuando se utilizó para formar un revestimiento de imprimación sobre sustratos de vidrio o metal, particularmente aluminio y acero, la solución acidificada formó una unión efectiva y endurecible entre el sustrato y un revestimiento de polímero de polisulfuro formado subsiguientemente y curado sobre él. Se observó que aparecieron fallos de cohesión en el polímero de polisulfuro cuando se aplicó fuerza en un intento de separar la unión a un sustrato de vidrio.

15

20

Ejemplo 7: Preparación de mercaptoetil/epoxiorganosiloxanos

25 En una botella de 0,95 l (A) se cargó una mezcla de los siguientes productos:



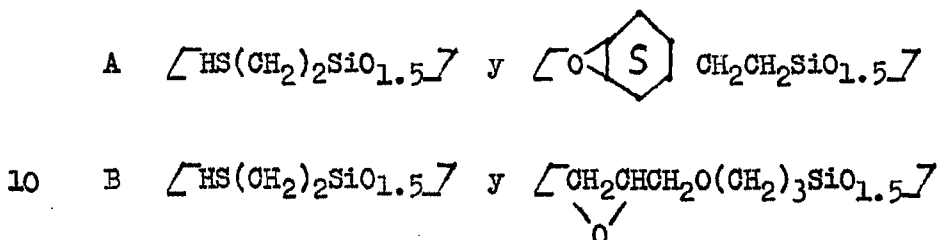
30 En otra botella de 0,95 l (B) se cargó una mezcla de los siguientes silanos:

308900



10 g. $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ y 10 g. de $\text{CH}_2\underset{\text{O}}{\text{CHCH}_2}\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$

A cada una de las botellas se añadieron 80 g. de una mezcla etanol-agua (90:10). La botella fué agitada para mezclar los materiales y para formar los respectivos polisiloxanos que comprendían unidades con las fórmulas:



Seguidamente se añadieron a cada botella 100 g. de la siguiente solución disolvente:

90 partes de tolueno
 15 5 partes de n-butanol
 5 partes de butil "Cellosolve"

La botella fué agitada para disolver la carga inicial.

Cuando se utilizó para formar un revestimiento de imprimación sobre substratos de vidrio o metal, particularmente aluminio y acero, la solución resultante formó una unión efectiva y endurecible entre el substrato y un revestimiento de polímero de polisulfuro formado subsiguientemente y curado sobre él. Se observó que aparecieron fallos de cohesión en el polímero de polisulfuro cuando se aplicó fuerza en un intento de separar la unión a un substrato de vidrio.

Unas porciones de cada una de las soluciones disolventes resultantes, arriba descritas, fueron acidificadas con suficiente ácido acético para bajar el pH de cada una a 5,5. Cuando se utilizó para formar un revestimiento de imprimación sobre substratos de vidrio o metal, particularmente aluminio y acero, la



solución acidificada formó una unión efectiva y endurecible entre el substrato y un revestimiento de polimero de polisulfuro formado subsiguientemente y curado sobre él. Además, se observó que aparecieron fallos de cohesión en el polimero de polisulfuro cuando se aplicó fuerza en un intento de separar la unión a un substrato de vidrio.

Ejemplo 8: Utilización como preventivos de empañamiento para la plata

Se prepararon las siguientes soluciones de mercaptoorganosilicio, disolviendo las siguientes cantidades de compuestos de mercaptosilicio en los siguientes disolventes:

<u>Solución</u>	<u>Gramos de compuesto de silicio</u>	<u>Gramos de disolvente</u>
A	2.5 HSC ₂ H ₄ Si(OMe) ₃	22.5 S [†]
B	2.5 HSC ₂ H ₄ CH ₂ Si(OMe) ₃	22.5 S [†]
15 C	2.5 HSC ₂ H ₄ Si(Me)(OMe) ₂	22.5 S [†]
D	2.5 HSC ₈ H ₁₆ SiMe(OMe) ₂	22.5 S [†]
E	1 [HSC ₂ H ₄ SiMeO] _x	9 EtOH

[†]S = 90% EtOH/10% H₂O/0.04 g. HAc

Las soluciones A, B, y C y D, fueron dejadas reposar durante 15 minutos en la estufa a 70°C. Los paneles de plata fueron limpiados por pulimentado con una rueda pulidora impregnada con un compuesto de pulido comercial, y seguidamente fueron lavados con tolueno. Cuando estuvieron secos, se aplicaron muestras de las soluciones anteriores sobre tejido de algodón a los paneles por fricción, de manera tal que se dejaron espacios sin tratar como comparación entre los espacios revestidos. Los espacios tratados fueron frotados seguidamente hasta sequedad, para dejar una monopelícula transparente sobre la plata. Seguidamente los paneles fueron colocados en una cámara con SH₂/humedad que se preparó colocando en



la cámara una solución de 100 g. que contenía 3% de SHNa y 5% de $\text{SNa}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y un recipiente de agua pura. Adiciones periódicas de aproximadamente 0,5 g. de ácido acético a la solución de sulfuro aumentaron grandemente la concentración de SH_2 . El examen de los paneles 24 horas después mostró que la plata estaba fuertemente empañada donde no había sido revestida. Donde fué revestida con los materiales de esta descripción, estaba libre de empañamiento.

Ejemplo 9: Utilización como antioxidante para superficies de cobre

Las soluciones al 10% preparadas en el ejemplo 8 fueron aplicadas a una pieza de metal de cobre brillante que fué pulimentada frotandola con un agente limpiador alcalino, lavandola con agua y secandola. Las soluciones fueron aplicadas abundantemente, de manera tal que existía un espacio de cobre no tratado entre los espacios tratados. El panel fué dejado secar al aire durante 15 minutos y seguidamente fué colocado en una estufa con circulación de aire a 200°C durante 24 horas. El examen del panel en este momento mostró que dónde el cobre había sido tratado con las soluciones diluidas de mercaptoorganosilicio, el color era brillante y lustroso. Donde el cobre no había sido tratado, se había oxidado y había cambiado hacia un color azul-gris. Este experimento muestra que los compuestos de mercaptoorganosilicio de este invento son antioxidantes para el cobre.

Se ha encontrado también que los mercaptoorganosilanos y siloxanos anteriormente descritos pueden ser aplicados ventajosamente a un sustrato de plata en forma de una composición de pulimentado. Mientras que las composiciones convencionales de pulimentado de la plata son generalmente bastante efectivas para separar revestimientos de empañado de la plata, la superficie bri-

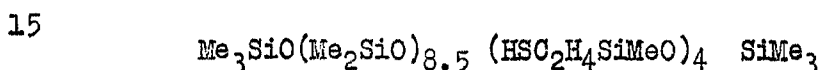


llante nuevamente limpiada resulta de nuevo empañada en un periodo de tiempo relativamente corto. Ya que una de las principales sustancias productoras de empañado en la plata es un compuesto que contiene HS-, es bastante sorprendente encontrar que los
 5 compuestos de mercaptoorganosilicio de este invento no solamente inhiben la acción de limpieza de los pulimentos de plata sino que tambien acrecientan grandemente la resistencia de la superficie de plata a resultar empañada de nuevo.

Ejemplo 10:

10 (A) Se preparó un pulimento de plata suavemente abrasivo consistente en 15 g. de carbonato calcico precipitado y 25 g. de isopropanol.

(B) Una cuarta parte de la composición del capitulo (A) fué mezclada ademas con un copolimero de siloxano con la fórmula:



en cantidad suficiente para que el copolimero de siloxano constituya aproximadamente 1% en peso de la composición total.

(C) Otra cuarta parte de la composición del capitulo (A)
 20 fué mezclada con 1% en peso de un polimero parcialmente condensado de $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OMe})_3$, preparado mezclando a la temperatura ambiente 10 g. del silano con 90 g. de una solución etanol-agua que contenia 10% de agua.

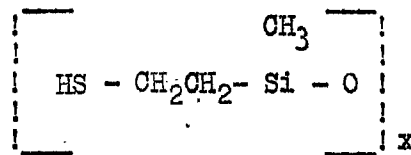
Un panel chapeado de plata fué limpiado completamente puliendo con una rueda impregnada con un compuesto comercial de pulido. Seguidamente una porción del panel fué pulimentada completamente tratandola con la composición del capitulo (A) que no contenia silicón. Dos porciones adicionales del panel fueron vueltas a pulir respectivamente con las composiciones de los capitulos (B) y (C), (que contenian ambas silicón) y seguidamente fue-
 25
 30



ron limpiados por frotación y pulimentadas con un paño. De esta manera, un espacio sobre el panel no tratado con silicona sirvió como comparación. El panel tratado fué colocado en una cámara húmeda con SH₂ que estaba compuesta de una solución en agua de SNa₂, a la que se añadió periódicamente ácido fórmico diluido. En un espacio de 30 minutos, la sección no tratada con silicona del panel resultó fuertemente descolorida mostrando un gran empañamiento. Las dos porciones del panel tratadas con el pulimento que contenía silicona resultaron brillantes y refulgentes y no mostraron evidencia de corrosión.

Ejemplos 11-14

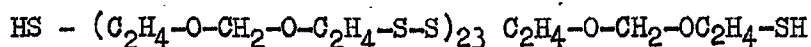
Una serie de cuatro placas de vidrio limpias fueron imprimadas con un revestimiento de un compuesto de mercaptohidrocarsilicio, respectivamente: (a) beta-mercaptoetil trimetoxisilano, (b) gama-mercaptopropiltrimetoxisilano, (c) beta-mercaptoetil (metil) dimetoxisilano, y (d) un polisiloxano con la fórmula unitaria:



en que x es un número tal que el peso molecular medio del polímero es de 1.400 aproximadamente. Las placas de vidrio fueron limpiadas con ácido crómico y agua destilada y los revestimientos de imprimación fueron aplicados desde una solución al 5% en peso en etanol seco. (La solución de polisiloxano contenía algo de polímero no disuelto en suspensión). Los revestimientos de imprimación fueron dejados secar al aire durante 24 horas aproximadamente, antes de la aplicación de la composición de polímero de polisulfuro. La composición de revestimiento de polímero de polisulfuro



consistia esencialmente de 100 partes en peso de un polimero liquido terminado por tiol, representado por la fórmula



5 30 partes en peso de negro de humo; 3 partes en peso de sílice; 0,75 partes en peso de ácido estearico; y 15 partes en peso de una pasta de PbO_2 -xileno que contenia 50% en peso de PbO_2 . La composición de polimero fué aplicada a cada una de las cuatro placas de vidrio imprimadas y a una placa de vidrio no imprimada como comparación. Cada una de las cinco muestras de ensayo fué dejada curar a las temperaturas ambientes durante 72 horas aproximadamente. Al final de este periodo se hicieron intentos de arrancar los revestimientos curados de las placas de ensayo. De la placa de vidrio no imprimada fué arrancado facilmente el revestimiento de polimero de polisulfuro mostrado solamente fallos de adhesión. Todas las muestras de ensayo imprimadas habian desarrollado una fuerte unión con el revestimiento de polimero y mostrando fallos de cohesión, es decir que el revestimiento de polimero se rompió antes que la interfasa vidrio-polimero.

20 Ejemplos 15-18:

Utilizando los mismos mercaptohidrocarbilo-silanos, es decir los (A) (b) y (c) del ejemplo 1 y la misma composición de polimero de polisulfuro del ejemplo 1 sin el agente de curado de PbO_2 , se preparó una serie de tres composiciones de obturación mezclando intimamente una parte de cada uno de los silanos con 100 partes en peso de la composición de polimero de polisulfuro, respectivamente. La mezcla resultante fué dejada envejecer durante 24 horas a la temperatura ambiente. Después de éstos, cada una de las composiciones fué catalizada con 15 partes en peso de una pasta de PbO_2 con 50% en peso de xileno, por 100 partes en peso

3 0 8 9 0 0



de la composición imprimadora de polímero, y fueron aplicadas a probetas limpias de ensayo de vidrio. Después de envejecer durante 72 horas a la temperatura ambiente (-23°C) se había establecido una firme unión entre el vidrio y la composición de revestimiento. Al intentar separar el revestimiento del sustrato, la composición de revestimiento adolecía de fallos de cohesión.

Ejemplo 19:

(A) Se prepara un polímero sólido de polisulfuro por el siguiente procedimiento: a 4,32 moles.kg. de tetrasulfuro sódico disueltos en 2.120 litros de agua se añaden 7,12 kg. de hidróxido sódico y 21,65 kg. de cloruro de magnesio cristalino. La mezcla se calienta preferiblemente a 82°C aproximadamente, y a esto se añade una mezcla consistente en 3,6 moles kg. de dicloroetilformal y 0,018 moles kg. de 1,2,3-tricloro propano. Se añaden lentamente la mezcla de los haluros orgánicos, de manera que con la adición se consume un periodo de tiempo de una hora aproximadamente, durante cuyo tiempo se mantiene a la mezcla de polímero de reacción bajo considerable agitación para producir un producto de reacción similar al látex, altamente dispersado. La mezcla de reacción se calienta continuamente durante 30 minutos a 82°C , después que toda la mezcla de haluro está dentro del tanque, después de lo cual se elevó la temperatura de la dispersión similar al latex a 100°C , y se mantuvo a esta temperatura durante 15 minutos para estar seguro de que la reacción fué completa. El látex así producido se lava varias veces con agua y se aclara después de cada lavado. El látex lavado se trata con 3,6 moles kg. de hidróxido sódico utilizado en la forma de una solución acuosa al 50% en peso con constante agitación y se calienta hasta una temperatura de 78°C aproximadamente durante un periodo de una hora



para separar todos los labiles o isoazufre del polímero. Seguidamente el látex fué lavado dos veces con agua, tal como se describe anteriormente, y fué sometido a un segundo proceso de separación añadiendo al látex 0,36 moles kg. de monosulfuro sódico.

5 El látex fué calentado de nuevo durante un periodo de 30 minutos a 82°C. Seguidamente el látex fué lavado hasta quedar exento del polisulfuro formado como resultado de este proceso de separación. El tratamiento para efectuar un desmembramiento parcial o desdoblamiento es llevado a cabo como sigue:

10 Al látex lavado se añaden 1,17 moles kg. de sulfito sódico anhidro, siguiendo con la adición de 0,11 moles kg. de sulfhidrato sódico y se calentó a 82°C durante 30 minutos. Seguidamente se aclaró y decantó. El agua se separó por evaporación.

15 (B) Una composición de los siguientes ingredientes íntimamente mezclados fué aplicada como revestimiento a un sustrato de cuarzo, y calentada a 154°C durante 30 minutos.

	<u>Partes en peso</u>
20 Polímero sólido del ejemplo 9	100,0
Oxido de zinc	0,5
Paraquinona dioxima	1,5
Acido esteárico	1,0
Negro de humo	60,0
25 p-mercaptofenil(butil)diatoxisilano	10,0

El revestimiento resultante de resina de polisulfuro curada se unió firmemente al sustrato de cuarzo.

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en los
30 Estados Unidos de América el 4 de Febrero de 1964, bajo los Números

308900



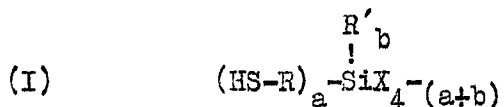
342.534 y 342.542 y el 27 de Enero de 1965, bajo el Número 428.290, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

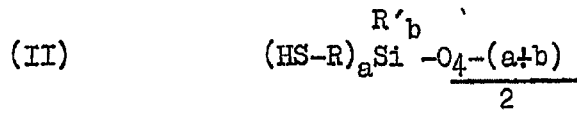
19.- Mejoras introducidas en la fabricación de substratos revestidos, caracterizadas porque dicho substrato es un material silíceo o un metal que incluye magnesio, y que está por debajo de éste en la serie electro química, o sus aleaciones, teniendo dicho substrato firmemente unido a él un revestimiento de un polímero de polisulfuro curado, estando unido dicho revestimiento de polímero de polisulfuro a dicho substrato por un agente de unión que contiene silíceo que es (A) un mercaptoorganosilano que tiene la fórmula



en la que R es un radical hidrocarbonado divalente libre de insaturación alifática, a es un número entero que tiene un valor de 1 a 2 inclusive, R' es un radical hidrocarbonado monovalente libre de insaturación alifática, b es un número entero que tiene un valor de 0 a 2 inclusive, (a+b) tiene un valor no mayor de 3, y X es un átomo de halógeno o un radical acetoxi, acriloxi, o hidrocarbiloxi; (B) un homopolímero de siloxano de unidades que tie-

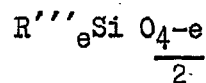


nen la fórmula general



5 en la que R, R', a, b y (a+b) son como se ha definido anteriormente con respecto a la fórmula I; o (C) un copolímero de siloxano que contiene de 0,1 a 99,9 moles por ciento de unidades de fórmula II y de 99,9 a 0,1 moles por ciento de unidades que tienen la fórmula general

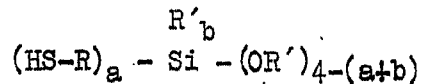
10



en la que R'''' es un átomo de hidrógeno o un radical alcoholo, ari-
lo, hidrocarbonado monovalente olefinicamente insaturado, epoxi
15 alcoholo, acriloxi alcoholo o metacriloxialcoholo y e es un número entero que tiene un valor de 0 a 2 inclusive.

2º.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por-
que el agente de unión que contiene silicio es un mercaptoorgano-
silano que tiene la fórmula general

20

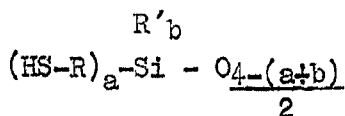
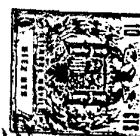


en la que R es un radical hidrocarbonado divalente libre de insa-
turación alifática, a es un número entero que tiene un valor de 1
a 2 inclusive, R' es un radical hidrocarbonado monovalente libre
25 de insaturación alifática, b es un número entero que tiene un va-
lor de 0 a 2 inclusive y (a+b) tiene un valor no mayor de 3.

3º.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por-
que el copolímero contiene al menos 25 moles por ciento de las uni-
dades designadas en él por la fórmula general

30

3 0 8 9 0 0



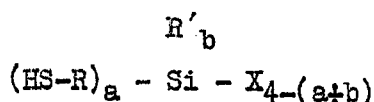
4^a.- Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 3, caracterizadas porque R''' es un radical beta(3,4-epoxiciclohexil)etilo.

5 5^a.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque el substrato es vidrio.

6^a.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque R es un radical alcohileno que contiene de 1 a 10 átomos de carbono.

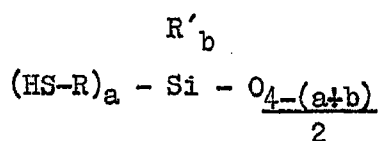
7^a.- Mejoras según la reivindicación 6, caracterizadas porque R es un radical alcohileno que contiene 2 átomos de carbono.

8^a.- El procedimiento para producir un substrato revestido según la reivindicación 1, que comprende aplicar a dicho substrato un revestimiento de un agente de unión que contiene silicio que es (A) un mercaptoorganosilano que tiene la fórmula general

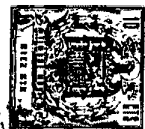


20 en la que R es un radical hidrocarbonado divalente libre de saturación alifática, a es un número entero que tiene un valor de 1 a 2 inclusive, R' es un radical hidrocarbonado monovalente libre de insaturación alifática, b es un número entero que tiene un valor de 0 a 2 inclusive, y (a+b) tiene un valor no mayor de 3, y

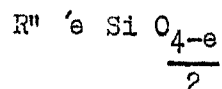
25 X es un átomo de halógeno o un radical acetoxi, acriloxi o hidrocarbiloxi; (B) un homopolímero de siloxano de unidades que tienen la fórmula



30

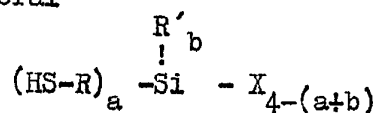


en la que R, R' a, b y (a+b) son como se ha definido anteriormente con respecto a la fórmula I; o (C) un copolímero de siloxano que contiene de 0,1 a 99,9 moles por ciento de unidades de fórmula II y de 99,9 a 0,1 moles por ciento de unidades que tienen
5 la fórmula general



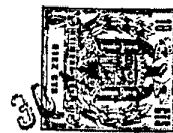
en la que R'' es un átomo de hidrógeno o un radical alcoholo, ari-
10 lo, hidrocarbonado monovalente olefinicamente insaturado, epoxialcoholo, acriloxialcoholo o metacriloxialcoholo y e es un número entero que tiene un valor de 0 a 2 inclusive, y después aplicar al revestimiento de agente de unión así resultante un revestimiento curable de un polímero de polisulfuro, y después curar dicho polímero de polisulfuro.
15

9.- El procedimiento para producir un substrato revestido según la reivindicación 1, que comprende formar una mezcla íntima de un polímero de polisulfuro curable con un compuesto que contiene siliceo que es (A) un mercaptoorganosilano que tiene la fórmula
20 la general

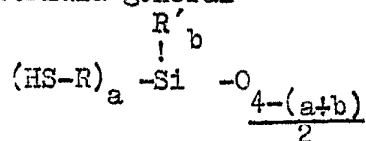


en la que R es un radical hidrocarbonado divalente libre de insaturación alifática, a es un número entero que tiene un valor de
25 1 a 2 inclusive, R' es un radical hidrocarbonado monovalente libre de insaturación alifática, b es un número entero que tiene un valor de 0 a 2 inclusive, (a+b) tiene un valor no mayor de 3, y X es un átomo de halógeno o un radical acetoxi, acriloxi o hidrocarbiloxi, (B) un homopolímero de siloxano de unidades que tie-
30

3 0 8 9 0 0

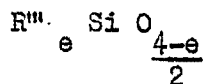


nen la fórmula general



5 en la que R, R', a b y (a+b) son como se ha definido anteriormente con respecto a la fórmula I; o (C) un copolímero de siloxano que contiene de 0,1 a 99,9 moles por ciento de unidades de fórmula II y de 99,9 a 0,1 moles por ciento de unidades que tienen la fórmula general

10

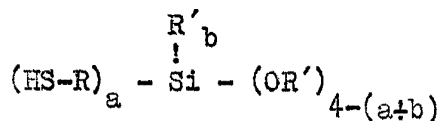


15

en la que R^{III} es un átomo de hidrógeno o un radical alcohol, arilo, hidrocarbonado monovalente olefinicamente insaturado, epoxialcoholo, acriloxialcoholo o metacriloxialcoholo y e es un número entero que tiene un valor de 0 a 2 inclusive, y aplicar la mezcla así formada a dicho substrato y después curar dicho polímero de polisulfuro.

20

10^a.— El procedimiento según las reivindicaciones 8 ó 9, en el que el compuesto que contiene silicio es un mercaptoorgano-silano que tiene la fórmula general



25

en la que R es un radical hidrocarbonado divalente libre de insaturación alifática, a es un número entero que tiene un valor de 1 a 2 inclusive, R' es un radical hidrocarbonado monovalente libre de insaturación alifática, b es un número entero que tiene un valor de 0 a 2 inclusive, y (a+b) tiene un valor no mayor de 3.

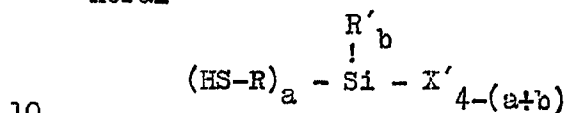
30

11^a.— El procedimiento según la reivindicación 10, en el que

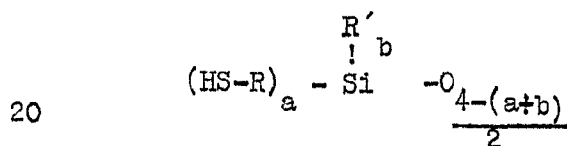


el mercaptoorganosilano es beta-mercaptoetiltriétoxissilano.

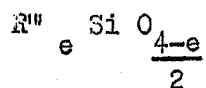
12^o.— Mejoras introducidas en la fabricación de substratos revestidos, caracterizadas porque dicho substrato es un metal que incluye magnesio, y que está por debajo de éste en la serie electroquímica o una aleación del mismo, teniendo dicho substrato adherido a él un revestimiento curado de un compuesto de mercaptoorganosilicio que es (A) un silano que tiene la fórmula general



en la que R es un radical hidrocarbonado divalente libre de insaturación alifática, a es un número entero que tiene un valor de 1 a 2 inclusive, R' es un radical hidrocarbonado monovalente libre de insaturación alifática, b es un número entero que tiene un valor de 0 a 2 inclusive, (a+b) tiene un valor no mayor de 3, y X' es un radical acetoxi, acriloxi o hidrocarbiloxi; (E) un siloxano que tiene la fórmula general

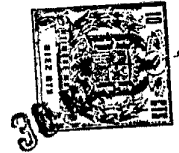


en la que R, R' a, b y (a+b) son como se ha definido para la fórmula I; o (C) un copolímero de siloxano que tiene de 0,1 a 99,9 moles por ciento de unidades representadas por la fórmula II y de 99,9 a 0,1 moles por ciento de unidades que tienen la fórmula general



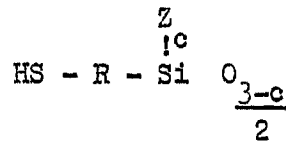
en la que R'' es un átomo de hidrógeno o un radical alcoholo, arilo,

3 08900



hidrocarbonado monovalente olefinicamente insaturado, epoxialcoholo, acriloxialcoholo o metacriloxi alcoholo y e es un número entero que tiene un valor de 0 a 2 inclusive.

13^a.-- Mejoras según la reivindicación 12, caracterizadas porque el compuesto de mercaptoorganosilicio es un mercaptohidrocarbilsiloxano que contiene la unidad.

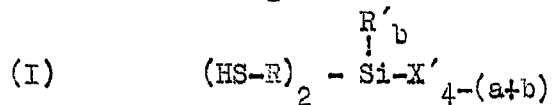


10 en la que R es un radical hidrocarbonado divalente libre de insaturación alifática, Z es un radical hidroxilo o alcoxi y c tiene un valor medio de 0 a 2.

14^a.-- Mejoras según las reivindicaciones 12 ó 13, caracterizadas porque el substrato metálico es plata.

15 15^a.-- Mejoras según las reivindicaciones 12 ó 13, caracterizadas porque el substrato metálico es cobre.

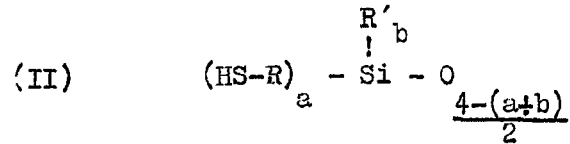
16^a.-- El procedimiento para producir un artículo revestido según la reivindicación 12, que comprende aplicar a la superficie de dicho substrato para formar una película sobre él un compuesto de mercaptohidrocarbilsilicio que es (A) un silano que tiene la fórmula general



25 en la que R es un radical hidrocarbonado divalente libre de insaturación alifática, a es un número entero que tiene un valor de 1 a 2 inclusive, R' es un radical hidrocarbonado monovalente libre de insaturación alifática, b es un número entero que tiene un valor de 0 a 2 inclusive, (a+b) tiene un valor no mayor de 3, y X' 30 es un radical acetoxi, acriloxi o hidrocarbiloxi; (B) un silosano

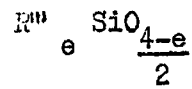


que tiene la fórmula general



5 en la que R, R', a, b y (a+b) son como se ha definido para la fórmula I; o (C) un copolímero de siloxano que tiene de 0,1 a 99,9 moles por ciento de unidades representadas por la fórmula III y de 99,9 a 0,1 moles por ciento de unidades que tienen la fórmula general

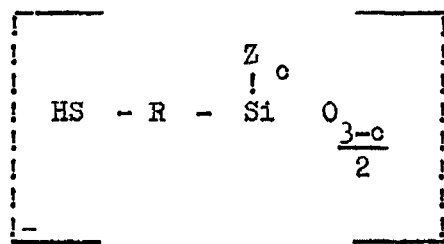
10



en la que R''' es un átomo de hidrógeno o un radical alcoholo, arilo, hidrocarbonado monovalente olefinicamente insaturado, epoxialcoholo, acriloxialcoholo o metacriloxialcoholo y e es un
15 número entero que tiene un valor de 0 a 2 inclusive, y curar dicho compuesto de silicio sobre dicha superficie para formar un revestimiento adherente sobre ella.

17^a.- El procedimiento según la reivindicación 16, que comprende aplicar a la superficie del substrato un mercaptohidrocarbilo-
20 bilpolisiloxano que contiene la unidad.

25



en la que R es un radical hidrocarbonado divalente libre de insaturación alifática, Z es un radical hidroxilo o alcoxi, y c tiene
30 un valor medio de 0 a 2, y curar dicho mercaptohidrocarbilo polisi-



308000

loxano sobre dicha superficie para formar un revestimiento adherente sobre ella.

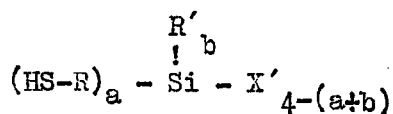
18^a.-- El procedimiento según la reivindicación 16, que comprende aplicar a la superficie del substrato beta-mercaptopetil-trialcoxisilano, y curar dicho silano sobre dicha superficie para formar un revestimiento adherente sobre ella.

19^a.-- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 16 á 18, en el que el compuesto de mercapto hidrocarbilsilicio es aplicado en una solución disolvente.

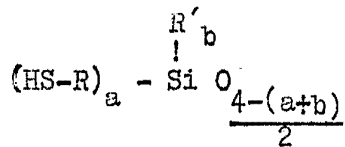
20 20^a.-- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, en el que el substrato metálico es plata.

21^a.-- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, en el que el substrato metálico es cobre.

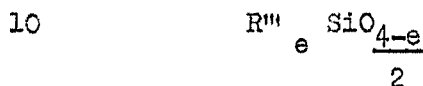
22^a.-- Procedimiento para limpiar y proporcionar un revestimiento protector para un substrato que es un metal que incluye magnesio, y que está por debajo de éste en la serie electroquímica o una aleación del mismo, que comprende limpiar dicho substrato con una composición limpiadora de metales que comprende un abrasivo y un compuesto de mercaptoorganosilicio que es (A) un silano que tiene la fórmula general



en la que R es un radical hidrocarbonado divalente libre de insaturación alifática, a es un número entero que tiene un valor de 1 a 2 inclusive, R' es un radical hidrocarbonado monovalente libre de insaturación alifática, b es un número entero que tiene un valor de 0 a 2 inclusive, (a+b) tiene un valor no mayor de 3, y X' es un radical acetoxi, acriloxi o hidrocarbiloxi; (B) un siloxano que tiene la fórmula general



5 en la que R, R', a, b y (a+b) son como se ha definido para la fórmula I; o (C) un copolímero de siloxano que tiene de 0,1 a 99,9 moles por ciento de unidades representadas por la fórmula II y de 99,9 a 0,1 moles por ciento de unidades que tienen la fórmula general



en la que R''' es un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo, arilo, hidrocarbonado monovalente olefínicamente insaturado, epoxialcohilo, acriloxialcohilo o metacriloxialcohilo y e es un número entero que tiene un valor de 0 a 2 inclusive, y después retirar de dicho substrato el componente abrasivo de dicha composición limpiadora.

23º.- Procedimiento según la reivindicación 22, en el que dicho substrato metálico es plata.

20 24º.- Mejoras introducidas en la fabricación de substratos revestidos.

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

25 Esta Memoria consta de cuarenta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

30 MAR 1965

Ministerio de Estado
Por Orden

AVS.