

309062



PATENTE DE INVENCION

=====  
Le A 8608-Spa

## *Memoria Descriptiva*

*sobre :*

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ELASTOMEROS"

- - - -

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

- - - -

La invención se refiere a mezclas plástica-  
mente moldeables de organopolixanos con determinados  
medios de humectación que a temperaturas inferiores a  
50°C se transforman en un estado sólido elástico.

5. Se conocen una serie de procedimientos en



- los cuales los polímeros de diórganosiloxano se transforman sin aplicación de calor mediante la adición de componentes de humectación directamente en elastómeros. Para ello se han de tener disponibles por lo menos dos mezclas previas y mezclar éstas en el lugar de empleo, poco antes de su utilización, en determinadas proporciones cuantitativas. Como la reacción de humectación empieza entonces inmediatamente, es evidente la desventaja por la limitación del tiempo en su aplicación. Además, estos sistemas contienen compuestos organometálicos, preferentemente carboxilatos de estaño dialquílico o sales de plomo, que son tóxicas y cuya proporción relativamente grande en el producto terminado elástico por lo general tiene como consecuencia una resistencia térmica más reducida contra mayor sea el contenido de metal.
- También se conocen unas mezclas que se preparan en el lugar de fabricación bajo exclusión de agua y que se almacenan en recipientes herméticos y que, después de ser sacadas de los recipientes, bajo los efectos del agua, y para lo cual también es suficiente la humedad del aire atmosférico, reaccionan a elastómeros. Tales masas contienen, además del organopolisiloxano humectable y materiales de aditamiento, bien compuestos alcoxisilícicos y compuestos organometálicos o triaciloxisilanos alquílicos. En el primero de los casos se presentan aún una parte de los inconvenientes mencionados, en el otro de los casos se libera ácido carbónico en la hidrólisis iniciadora de la humectación que actúa corrosivamente y bajo el calor
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

3 09062

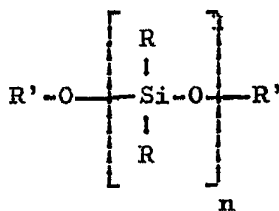


-3-

se puede despolimerizar el organopolisiloxano y especialmente en el caso del triacetoxisilano, disociador del ácido acético, empleado con más generalidad formar un fuerte olor muy molesto.

5. Se ha descubierto ahora que se evitan las desventajas mencionadas si en lugar de las conocidas sustancias humectantes se emplean determinadas amidas del ácido carbónico N-silil-sustituídas.

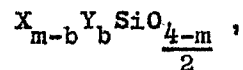
10. El objeto de la invención es una masa plástica de organosiloxanos almacenable bajo exclusión de humedad, que bajo los efectos de agua o de aire que contenga vapor de agua, y a temperaturas por debajo de 50°C, especialmente a temperatura ambiente, se transforma en un cuerpo elástico o revestimiento, compuesta de (1) un organosiloxano que esencialmente corresponde a la fórmula
- 15.



20. como siloxano básico, donde n representa un número entero mayor a 1, R es un átomo de hidrógeno o un resto alquílico con máximo 4 átomos de carbono, por lo menos la mitad de todos los R son metilo o cada R restante un átomo de hidrógeno o un resto de alquilo, alqueno o arilo, y que adicionalmente a sus unidades de  $R_2SiO$  también puede contener hasta 10% de moléculas-gramo de unidades de siloxano de la fórmula  $RSiO_{3/2}$ , en caso dado en mezcla con materiales de aditamiento, en caso dado también con hasta 10% en peso del siloxano básico de  $\omega, \omega$  -bis-(trimetilsiloxi)-polidime-
- 25.
- 30.



5. tilsiloxano o con hasta 50% en peso del siloxano básico de polisiloxano metílico que está compuesto de unidades de  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  y de  $\text{SiO}_2$  en una proporción de moléculas-gramo entre 1:1 y 1:2, y (2) un compuesto de organosilicio, en caso dado diluido con un disolvente orgánico inerte, de la fórmula de sumas general,

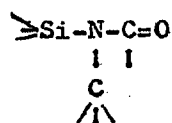


10. donde cada sustituyente X es un resto arílico o alquílico, en caso dado sustituido indiferentemente, o un átomo de hidrógeno, m, es un valor numérico de más de 1 y como máximo de 4, el número b, se ha seleccionado tan grande que cada molécula de este compuesto organosilícico contenga por lo menos 3 sustituyentes Y, y estos sustituyentes Y son restos de amida del ácido carbónico ligados en Si-N, de la fórmula
- 15.



20. donde R'' significa un resto de alquilo o arilo, en caso dado sustituido indiferentemente, R'' es un átomo de hidrógeno o un resto de alquilo o arilo en caso dado sustituido indiferentemente y R<sup>IV</sup> un resto de alquileno o alcarileno en caso dado sustituido indiferentemente.
- 25.

Las amidas del ácido carbónico N-silil-sustituidas (2) con la secuencia de átomos características



- 30.

3 09062



-5-

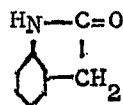
comprenden por lo tanto, en el caso de m, sea igual a 4, los organosilanos de las fórmulas  $XSiY_3$  y  $SiY_4$ , en el caso de que m sea inferior a 4, por lo tanto asciende a 3 o menos, los organosiloxanos. Estos se obtienen por ej. de un silano de la fórmula  $XSi$  (Halógeno)<sub>3</sub> o un tetrahalogenosilano, respectivamente organosiloxanos halógeno-sustituídos por reacción con un amida del ácido carbónico de la fórmula



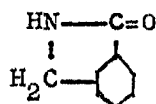
o con un lactam



o con oxindol



15. o con ftalimidina



20. a temperaturas hasta 80°C en presencia de un componente de reacción ligador de ácido, y como el cual es adecuada la piridina o un amina trialquílica. Esta reacción se puede efectuar también en un disolvente inerte, por eje. en un hidrocarburo alifático o aromático o éter.

25. Los organosiloxanos halógeno-sustituídos empleados para ello, que por molécula deben contener por lo menos tres átomos de halógeno ligados en Si se obtienen en forma conocida por ejemplo mediante hidrólisis incompleta de mezclas de halogenosilano que como promedio contienen por cada átomo de Si 1

30. menos de 3 átomos de halógeno ligados al Si y a cuyos

3 09062

-6-



- átomos de Si individuales están ligados de 1 hasta 4 átomos de halógeno. La selección de los distintos silanos según contenido en cloro y parte cuantitativa determina el grado de polimerización. Este puede ser arbitrariamente elevado y encuentra sus límites solo en la dificultad implicada por la viscosidad en aumento y la mezcla del agente humectador según la presente invención. Este se compone por lo tanto preferentemente de menos de 100 unidades de siloxano y se puede emplear también diluido con un disolvente orgánico inerte.
- 5.
- 10.

- La parte cuantitativa de este medio de humectación en las masas de organopolisiloxano humectable puede en principio ser arbitrariamente elevada, influencia sin embargo en forma decisiva la elasticidad del producto de humectación. Este por lo tanto no asciende en general a más de 60% en peso del siloxano básico.
- 15.

- Los organosiloxanos (1) humectables empleados como base, cuyos grupos R de alquilo, alquenoilo o arilo en el caso más sencillo son metilo, vinilo o fenilo, se obtienen en forma conocida de los cloro- o alcoxisilanos, en caso dado mixtos, que se seleccionan en concordancia con la sustitución y la funcionalidad de las unidades de siloxano del organosiloxano deseado, por hidrólisis con agua y ulterior condensación. Otra posibilidad conocida es la polimerización de organosiloxanos cíclicos y lineales mediante catalizadores alcalinos o ácidos, también los así llamados ácidos Lewis que - en caso dado mediante lavado o inactivación del catalizador con agua - conduce a
- 20.
- 25.
- 30.

309062



-7-

compuestos con grupos finales SiOH ó, si la polimerización se efectúa después de la adición de alcoxisilanos o -siloxanos, a unos con grupos finales de alcoxisililo.

5. Para lograr, en caso deseado, un producto de humectación especialmente duro se puede introducir hasta un 10% de moléculas-gramo de unidades de siloxano de la fórmula  $\text{RSiO}_{3/2}$ , en forma conocida, en el siloxano básico, bien polimerizándolos simultáneamente o agregándolos en forma de polímeros compuestos principalmente de estos grupos. El grado de polimerización de los siloxanos básicos se puede seleccionar arbitrariamente entre amplios márgenes, desde el disiloxano hasta los polisiloxanos con varios millones de cSt de viscosidad (20°C) en los cuales son de suponer por lo tanto decenas de miles de unidades.
- 10.
- 15.

- Las masas de organopolisiloxanos pueden contener los materiales de aditamiento activos e inactivos conocidos, por ej. creta, talco, tierra de sílice, gel de sílice, polvo de cuarzo, dióxido de titanio, óxidos de hierro, silicato de circonio, sulfato cálcico, óxido de aluminio, óxido de magnesio, hollín, grafito, arena y substancia de aditamiento finamente dispersas a base de dióxido de silicio, cuya superficie puede estar también modificada por grupos de alquilosililo o alcoxisililo. La parte cuantitativa de los materiales de aditamiento asciende por lo general a menos del 50% en peso de la masa total.
- 20.
- 25.

- Los  $\alpha, \omega$  -bis-(trimetilsiloxi)-polidimetilsiloxanos, que pueden estar añadidos a las masas en
- 30.



una cantidad de hasta 10% en peso de los siloxanos básicos, son aceites usuales en el mercado con viscosidades entre 100 y algunos cientos de miles de centipoises (20°C). Su adición hace que se obtengan productos de humectación más blandos que sin este aditivo de aceite y que los productos terminados de humectar en moldes, o en cualquier otras superficies, no se adhieran sobre estas bases de modelación.

Si por el contrario se desea una capacidad adhesiva para emplear la masa como aglutinante entonces se le puede agregar a la misma, en forma conocida, un metilpolisiloxano resinoso compuesto de unidades de la fórmula  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  e igual hasta doble cantidad de unidades de la fórmula  $\text{SiO}_2$ , en una cantidad hasta un 50% en peso del siloxano básico.

Aparte de la adición del derivado acilamídico, empleado como medio de humectación, que por regla general se agrega como último componente a la mezcla principal, la secuencia en la mezcla de los componentes es arbitraria. Si aquí no se cuida de mantener condiciones anhidro en esta mezcla principal entonces el medio de humectación según la presente invención solo se debe mezclar poco antes de la modelación o ulterior aplicación a la masa aún plástica, ya que entonces la reacción de humectación se inicia inmediatamente.

En los casos en que la masa se haya de mezclar en el lugar de fabricación con todos sus componentes, lista para ser usada, es necesario mantenerla libre de agua. Para ello se pueden aplicar varios mé-

3 09062 -9-



- todos: Los componentes se pueden secar en gran escala, individualmente y mezclarlos bajo exclusión de humedad, pero también se puede preparar primeramente la mezcla principal sin ningún secado especialmente esmerado y después deshidratarla totalmente, en caso
5. dado también bajo evacuación o agregarle un agente secador que no perturbe la ulterior humectación de la masa. Como tal puede servir en el caso de un contenido de agua, solo reducido, en la mezcla principal
10. una pequeña parte del agente de humectación según la presente invención. Como aquí ya se adelanta una pequeña parte de la humectación se ha de cuidar mediante la selección de una viscosidad suficientemente baja de los componentes organosiloxánicos empleados
15. como base, que la ulterior modelación de la masa plástica no se dificulte demasiado antes de su humectación definitiva. El medio humectante o su solución se deberá naturalmente proteger - también durante su mezclado - de toda clase de entrada de agua. Se obtiene entonces una mezcla apta para el almacenamiento bajo un cierre hermético que, después de su extracción del recipiente, se puede modelar para su uso directamente
20. sin ulteriores mezclas y cuya humectación es iniciada por el acceso de la humedad del aire así como humedeciendo con agua.
- 25.

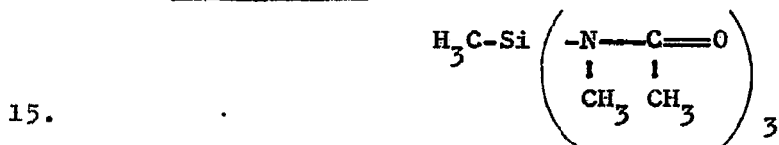
Las masas obtenidas según la presente invención, almacenadas como mezcla terminada o por separado como mezcla principal y humectador, se pueden utilizar para una serie de finalidades conocidas. Así

30. por ejemplo, seleccionando los materiales de adita-

- miento adecuados, para la fabricación de objetos elásticos como goma y para el encamado de piezas de instalaciones eléctricas para su aislamiento o para la protección contra el calor, suciedad o daños mecánicos. Con las masas se pueden fabricar también en forma conocidas unas dispersiones y emplear éstas para el apresto de tejidos.
- 5.

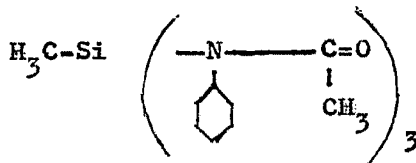
- En las siguientes descripciones especiales y ejemplos de ejecución significa "partes" partes en peso. Se describen primeramente cuatro compuestos organosilicios sustituidos de la amida del ácido carbónico, denominados humectadores A, B, C y D.
- 10.

Humectador A



- A una solución de 45 partes de acetamida N-metílica y 30 partes de triclorosilano metílico en 400 partes de tolueno se agregan agitando gota a gota, lentamente 70 partes de amina trietílica y después se agita la mezcla de reacción durante otros 15 minutos. El cloruro trietilamónico, que aquí se segrega, se separa mediante filtración bajo exclusión de humedad y lavando ulteriormente dos veces, cada una con 100 partes de tolueno. De los filtrados reunidos se destila bajo evacuación el disolvente a 5 Torr. Queda un aceite rojo de la composición arriba indicada.
- 20.
- 25.

Humectador B



3 09062

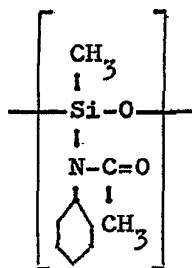
-11-



- En una mezcla de 200 partes de acetonitrilo y 200 partes de tolueno se disuelven, a 35°C, 85 partes de acetaniluro, a la solución obtenida se agregan 30 partes de triclorosilano metílico y agitando se introduce a continuación amina trimetánica seca hasta saturar la solución. Sube así la temperatura a unos 50°C y se segrega cloruro trimetilamónico. Después se le retira a la mezcla de reacción una parte de disolvente de 250 partes bajo evacuación y se continúa el tratamiento de la precipitación salina y del filtrado como descrito para el humectador A. Se obtiene un aceite amarillo, viscoso de la composición arriba mencionada.

Humectador C

15.



20.

Una mezcla de 45 partes de agua y 400 partes de tetrahidrofurano se agrega agitando, gota a gota, a temperatura ambiente a 450 partes de triclorosilano metílico. Después se retira el disolvente de la mezcla mediante evacuación a 13 Torr y calentando a 50°C. Para el aceite residual, algo turbio, se calcula después de determinar su contenido en cloro, el peso equivalente en aproximadamente 95, correspondiente a la composición  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ .

25.

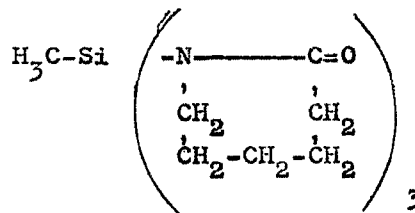
110 partes de este aceite y 155 partes de acetaniluro se disuelven a 70°C en 500 partes de to-

30.



- lueno y a la solución se agregan lentamente 120 partes de amina trietílica. La temperatura sube así a 80°C y se separa cloruro trietilamónico. Después de enfriar la suspensión se procede con el tratamiento de la precipitación salina y del filtrado como descrito para el humectador A, y se obtiene como aceite turbio, muy viscoso, un polisiloxano compuesto esencialmente de unidades de la fórmula arriba mencionada.

10. Humectador D



15. A una solución de 70 partes de -caprolactama y 30 partes de triclorosilano metílico en 400 partes de tolueno se agregan gota a gota, lentamente 65 partes de amina trietílica. Sube así la temperatura de la mezcla de reacción a 50°C y se separa cloruro trietilamónico. Después de enfriar la mezcla se procede con el tratamiento de la precipitación salina y del filtrado como descrito para el humectador A y se obtiene un aceite rojo claro de la composición mencionada.
20. Los cuatro derivados acilamídicos descritos reaccionan hidrolíticamente bajo los efectos del agua bajo formación regresiva del amida del ácido carbónico empleado para su obtención y condensación a un gel de la composición  $(\text{CH}_3\text{Si})_2\text{O}_3$ . Se emplean como humectadores en los siguientes ejemplos de ejecución del
- 25.
- 30.

3 09062



-13-

procedimiento según la presente invención.

Ejemplo 1 - Una serie de cada vez 100 partes de un -dihidroxipolidimetilsiloxano de 20 000 cSt de viscosidad a 20°C obtenidas en forma conocida de octametilciclotetrasiloxano con 0,005% en peso de hidróxido potásico por polimerización a 130°C, se mezcla primeramente bajo exclusión de humedad con

- 5. 1,5 % en peso del humectador A.
- 1,5 % en peso del humectador B
- 10. 3 % en peso del humectador C,
- 3 % en peso del humectador D

y de las cuatro mezclas así obtenidas se vierte cada vez una capa de 1 cm de altura en recipientes de cristal abiertos, donde se exponen al aire atmosférico.

15. La humectación de las capas de polisiloxano comienza desde la superficie y en aproximadamente 40 horas ha progresado hasta el fondo.

En una segunda serie se emplean cada vez cantidades aproximadamente dobles de los cuatro humectadores, pero por lo demás se procede en forma idéntica a la anterior. En estas capas la humectación ha terminado después de unos 30 minutos. En los ocho casos se obtiene un bloque de organopolisiloxano elástico ya no pegajoso.

20. Ejemplo 2 - Se emplea un organopolisiloxano que se obtiene de la manera siguiente:

25. A través de 2300 g de octametilciclotetrasiloxano se sopla a 100°C durante 1½ horas nitrógeno seco, se calienta entonces a 150°C, se agregan 3,45 g de tetraviniltetrametilciclotetrasiloxano, 0,77 g de

30.



difenildietoxisileno y 0,1 g de hidróxido potásico y se continua el calentamiento a 150°C durante 7 horas. Se obtiene entonces un  $\alpha, \omega$ -dietoxipolidiorganosiloxano altamente viscoso cuyo valor penetrométrico asciende a 2430, lo que corresponde a una viscosidad de algunos millones de cSt a 20°C.

Una serie de cada vez tres veces de 100 partes de este polisiloxano se disuelven en cada vez 100 partes de tolueno, cada una de estas soluciones se mezcla con 4 partes de uno de los humectadores A, B y C, de las tres soluciones se vierte cada vez una capa de unos 3 mm de altura en recipientes de cristal abiertos y se expone así a los efectos del aire atmosférico. Después de unas 12 horas ha terminado la humectación de las capas bajo formación de placas de organopolisiloxano elásticas como goma.

Ejemplo 3 - 50 partes de un  $\alpha, \omega$ -dihidroxipolidimetilsiloxano de 5000 cSt de viscosidad a 20°C, obtenido en forma conocida de octametilciclotetrasiloxano por polimerización mediante tierra de colorante, se amasan con 30 partes de un silicato de circonio finamente disperso, secado a 120°C de la marca comercial "Zirkosil" y 20 partes de una tierra de diatomeos secada en igual forma de la denominación comercial "Celite Super Floss".

Finalmente se agregan 1,2 partes de humectador A y la masa lista para uso así obtenida se guarda herméticamente cerrada contra el aire. Se puede almacenar entonces durante largo tiempo sin aumento visible de la viscosidad. En una capa de 1 cm de altura

309062



- 6 FEB. 1966

-15-

expuesta al aire se transforma bajo humectación progresiva en unos 30 minutos en un cuerpo modelado elástico como goma.

- Ejemplo 4 - 30 partes del mismo  $\alpha, \omega$ -dihidroxipolidimetilsiloxano como descrito en el ejemplo 3, se disuelven en 70 partes de xilol y a ello se agrega 1 parte del humectador C. La solución así obtenida se puede almacenar bajo exclusión de humedad durante un periodo de tiempo largo. Impregnado con ella un tejido de algodón y dejando secar éste entonces al aire, se presenta, además de la evaporación del disolvente, que se puede asimismo acelerar mediante ligero calentamiento, por ejemplo a 50°C, la humectación de los organopolisiloxanos iniciada por la humedad del aire.
5. Se obtiene un tejido provisto de un revestimiento de siloxano elástico.
- 10.
- 15.

- Ejemplo 5 - Se emplea una masa de organopolisiloxano que se obtiene de la manera siguiente: 1200 g de octametilciclotetrasiloxano se calientan a 0,05 g de hidróxido potásico durante tanto tiempo a 150°C hasta que el polimerizado que así se forma tenga una viscosidad de 1000 cSt a esta temperatura, se agregan entonces lentamente 180 g de octafenilciclotetrasiloxano y la temperatura se sigue manteniendo a 150°C, con lo que la mezcla de reacción se vuelve clara y homogénea en el transcurso de aproximadamente una hora. En el polidifenildimetilsiloxano así obtenido se disuelven además, a 150°C, lentamente 600 g de un metilpolisiloxano resinoso que está compuesto de unidades de  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  y  $\text{SiO}_2$  en proporción molécula-
- 20.
- 25.
- 30.



3 09062 -16-

gramo 4:5 y que se puede haber obtenido, por ejemplo, según la patente americana 2.814.601, ejemplo 1. A 1000 partes de la mezcla principal así preparada de polisiloxano lineal y humectado se agregan 33 partes de humectador A y la masa se extiende a una capa de 1 cm de altura que se deja humectar al aire libre.

En unas 10 horas se forma un bloque de polisiloxano con propiedades elásticas.

10.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania No. F 41.926 IVc/39b, de fecha 6 de febrero de 1964, 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 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ELASTOMEROS", caracterizándose por lo siguiente:

12- Procedimiento para la obtención de elastómeros, caracterizado porque se parte de una masa plástica de organosiloxano almacenable bajo exclusión de humedad, que bajo los efectos de agua o de aire húmedo y a temperaturas por debajo de 50°C, especial-

30.

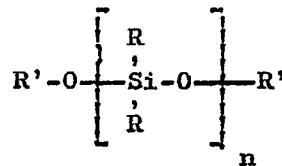
309062



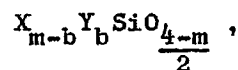
-17-

mente a temperatura ambiente, se transforma en un cuerpo elástico o revestimiento y que está compuesta de un organosiloxano que esencialmente corresponde a la fórmula

5.



10. como siloxano básico, donde n representa un número entero mayor a 1, R' es un átomo de hidrógeno o un resto alquílico con máximo 4 átomos de carbono, por lo menos la mitad de todos los R son metilo o cada R restante un átomo de hidrógeno o un resto de alquilo, alquenilo o arilo y adicionalmente a sus unidades de R<sub>2</sub>SiO también puede contener hasta 10% de moléculas-gramo de unidades de siloxano de la fórmula RSiO<sub>3/2</sub>, en caso dado en mezcla con materiales de aditamiento, en caso dado también con hasta 10% en peso del siloxano básico de α, ω-bis-(trimetilsiloxi)-polidimetilsiloxano o con hasta 50% en peso del siloxano básico de polisiloxano metílico que está compuesto de unidades de (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub> y de SiO<sub>2</sub> en una proporción de moléculas-gramo entre 1:1 y 1:2, y un compuesto de organosilicio en caso dado diluido con un disolvente orgánico inerte, de la fórmula de sumas general
- 15.
- 20.
- 25.



30. donde cada sustituyente X es un resto arílico o alquílico, en caso dado sustituido indiferentemente, o un átomo de hidrógeno, m es un valor numérico de más de



- 1 y como máximo de 4, el número b se ha seleccionado tan grande que cada molécula de este compuesto organosilícico contenga por lo menos tres sustituyentes Y, y estos sustituyentes Y son resto de amina del ácido carbónico ligados en Si-N de las fórmulas
- 5.



- donde R'' significa un resto de alquilo o arilo en caso dado sustituido indiferentemente, R''' es un átomo de hidrógeno o un resto de alquilo o arilo en caso dado sustituido indiferentemente y R<sup>IV</sup> un resto de alquileno o alcarileno en caso dado sustituido indiferentemente.
- 10.

- 2º- Procedimiento para la obtención de elastómeros, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.
- 15.

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

Madrid,

10 FEB. 1935

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEI  
F. E.