

26



P.- 31.053

Nº 70639

U.S. Serial nº 427.097  
and 485.556

Case DC 1183/1276

26 ABR 1966

321996

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

D E

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

formulada el 20 de Enero de 1966, con el nº 321.996

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DOW CORNING CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en Midland, Michigan, Estados Unidos de América.

por:

" UN METODO PARA FABRICAR UN LATEX DE SILICONA "

-----  
Este invento se refiere a un latex de silicóna y al producto preparado con él.

Más específicamente, este invento se refiere a un latex de silicosa que comprende: (1) Un polímero de siloxano curable y esencialmente lineal que tiene al menos 10 unidades de siloxano por molécula y (2) un silsesquioxano que tiene la fórmula unitaria  $R'' SiO_{3/2}$  en la que cada  $R''$  es un radical metilo, etilo, vinilo, fenilo ó 3,3,3-trifluoropropilo, teniendo dicho silsesquioxano un tamaño de partículas dentro del margen de 10 a

5

10

321996

26 APR 1964



1.000 Å. El latex de silicona anterior puede contener también un catalizador y/o un agente reticulador.

Este invento se refiere además a un producto que comprende (1) un polímero de siloxano curado y esencialmente lineal y (2) un silsesquioxano tal como se define anteriormente.

En la industria de las siliconas ha habido una necesidad sentida desde hace tiempo de un latex de silicona que fuese estable en el almacenamiento y a partir del cual se pudiera depositar un polímero curable que se curase para producir un elastómero o plástico tenaz. Este invento, por primera vez, proporciona dicho latex .

Los látices de este invento son útiles para depositar recubrimientos aislantes sobre alambres; para depositar recubrimientos inertes sobre dispositivos médicos; para depositar recubrimientos sueltos sobre papeles, metales y moldes; para depositar recubrimientos sobre tejidos; para depositar recubrimientos protectores o decorativos sobre madera, metal y hormigón (por ejemplo son útiles como pinturas de latex de silicona). Otros usos de los látices de silicona de este invento resultarán evidentes a los técnicos en la materia.

En el latex de este invento se puede emplear cualquier polímero de siloxano curable y esencialmente lineal. Un ejemplo de polímeros apropiados lo constituyen los polímeros de siloxano esencialmente lineales que tienen la fórmula general  $R'_x(RO)_{3-x}SiO(R'_2SiO)_nSiR'_x(OR)_{3-x}$ . En estos polímeros cada grupo R' puede ser igual o diferente y puede ser un átomo de hidrógeno o cualquier radical hidrocarbonado monovalente o halohidrocarbonado mono-



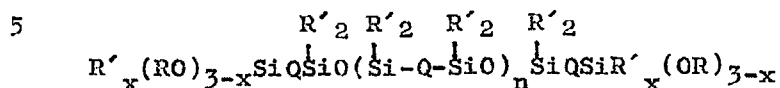
valente. Por ejemplo, R' puede ser un radical alcohilo tal como los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, amilo, hexilo, octilo, dodecilo, octadecilo y miricilo; un radical alqueno tal como los radicales vinilo, alilo, hexenilo y dodecenilo; un radical alquinilo tal como un radical etinilo y propinilo; un radical cicloalifático tal como los radicales ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopentadienilo y ciclohexenilo; un radical arilo tal como los radicales fenilo, xenilo, naftilo y fenantrilo; un radical alcarilo, tal como los radicales tolilo, xililo y mesitilo; un radical aralcohilo tal como los radicales bencilo, fenetilo y beta-fenilpropilo; y cualquiera de los radicales hidrocarbonados halogenados correspondientes tales como los radicales clorometilo, ga mabromopropilo, 3,3,3-trifluoropropilo, clorovinilo, perfluorovinilo, clorociclohexilo, diclorofenilo, alfa, alfa, alfa-trifluorotolilo y dibromobencilo. Se prefiere que cada R' sea un radical metilo, etilo, vinilo, fenilo o 3,3,3-trifluoropropilo.

El grupo R puede ser un átomo de hidrógeno, un radical fenilo, un radical  $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$ , un radical  $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}_2\text{H}_5$  o un radical alcohilo que contenga de 1 a 4 átomos de carbono, es decir los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo o butilo. Entre estos grupos se prefiere que R sea un átomo de hidrógeno o un radical metilo. Puede haber 1, 2 ó 3 de los grupos terminales de bloqueo de (RO) dependiente del valor de  $\underline{x}$ , es decir  $\underline{x}$  es un número entero de 0 a 2. Tal como lo conocen los técnicos en la materia, puede haber una pequeña cantidad de grupos (RO) a lo largo de la cadena del polímero así como en los ex-

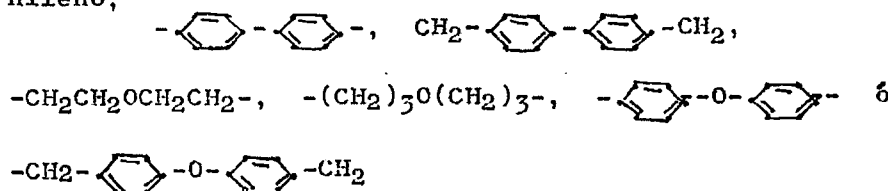


tremos.

Otro ejemplo de polímeros apropiados lo constituyen los polímeros de siloxano esencialmente lineales que tienen la fórmula general



En estos polímeros R, R' y x tienen los significados antes definidos. El radical Q es divalente y está unido a cada átomo de silicio por medio de un enlace Si-C (silicio a carbono). Este radical puede estar compuesto de átomos de carbono e hidrógeno o de átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno, en los que los átomos de oxígeno están presentes en forma de enlaces éter. Este radical contiene menos de 15 átomos de carbono y puede ser, por ejemplo, un radical metileno, etileno, propileno, meta- o para-fenileno,



Los polímeros útiles en los látices de este invento deben tener al menos 10 unidades siloxano por molécula de polímero, es decir n es al menos 10. Estos polímeros pueden ser homopolímeros y en el último caso pueden ser de estructura en bloque o al azar.

Los anteriores polímeros y copolímeros y muchos otros que pueden ser utilizados en los látices de este invento, así como numerosos medios para su preparación, son bien conocidos para los técnicos en la materia. Sin embargo, polímeros particularmente preferidos para su utilización en los látices de este invento son los que han



sido preparados por polimerización en emulsión empleando los procedimientos indicados en las patentes USA 2.891.920 y en la solicitud de patente holandesa nº 64/03764 que fué abierta a inspección pública aproximadamente el 9 de Octubre de 1964 y resumida en Derwent Netherlands Patents Report, vol. 1 número 11, aparecido el 29 de Octubre de 1964.

El silsesquioxano (2) empleado en el latex es uno que tiene la fórmula general  $R''SiO_{3/2}$ , siendo  $R''$  un radical metilo, etilo, vinilo, fenilo, ó 3,3,3-trifluoropropilo. Este silsesquioxano debe tener un tamaño de partículas dentro del margen de 10 a 1.000 Å si se ha de obtener a partir del latex un caucho útil. Se prefiere que el tamaño de partículas del silsesquioxano esté dentro del margen de 50 a 500 Å. Estos silsesquioxanos pueden ser preparados por procedimientos conocidos. Estos silsesquioxanos se preparan añadiendo un silano que tiene la fórmula  $R'''Si(OR''')_3$ , en la que  $R'''$  es un átomo de hidrógeno, un grupo alcoholilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono (es decir un grupo metilo, etilo, isopropilo o butilo) o un grupo  $\begin{matrix} O \\ | \\ -CCH_3, \end{matrix}$   $\begin{matrix} O \\ | \\ -CC_2H_5, \end{matrix}$   $-CH_2CH_2OH,$   $-CH_2CH_2OCH_3$  o  $-CH_2CH_2OC_5H$  a una mezcla de agua y agente tensioactivo con agitación bajo condiciones ácidas o básicas. El agente tensioactivo puede ser de naturaleza aniónica o catiónica tal como se define en la precedente solicitud. La cantidad de silano empleado deberá ser menor de aproximadamente 10% en peso basado sobre los pesos combinados del silano, del agua y del agente tensioactivo aunque se puede emplear hasta aproximadamente 35% en peso de silano si este es añadido a la mezcla de agua y

321996

26 AB



y agente tensioactivo a la velocidad de menos de 1 mol de silano por hora.

Los silsesquioxanos pueden ser empleados en la forma de suspensiones coloidales, según son preparados, para producir los látices de este invento. Se pueden emplear copolímeros y mezclas de los silsesquioxanos en los látices, así como los individuales, y se piensa que la fórmula  $R''SiO_{3/2}$  incluya dichos materiales. Se prefiere que las suspensiones coloidales de los silsesquioxanos sean neutras cuando son utilizadas en los látices. Se ha encontrado en muchos casos, que cuando los productos volátiles son extraídos o separados de las emulsiones de silsesquioxano para producir un gel de silsesquioxano, el producto curado obtenido cuando dicho gel se utiliza en el latex, es mucho más fuerte que con el producto obtenido a partir del silsesquioxano según se prepara.

Los agentes reticuladores que se pueden emplear aquí son, por ejemplo, silanos con la fórmula general  $A_mSi(O R''')_{4-m}$ , en la que A es un átomo de hidrógeno, un radical hidrocarbonado monovalente que contiene de 1 a 6 átomos de carbono o un radical halohidrocarbonado monovalente que contiene de 1 a 6 átomos de carbono,  $R'''$  es tal como se define anteriormente y  $m$  es 0 o 1. Ejemplos ilustrativos específicos de A lo constituyen los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, amilo, hexilo, vinilo, alilo, hexenilo, etinilo, propinilo, ciclohexilo, fenilo, clorometilo, gama-bromopropilo, 3,3,3-trifluoropropilo, 3,3,4,4,5,5,5-pentafluoropentilo y diclorofenilo. Otro ejemplo de agentes reticuladores apropiados lo constituyen los metilhidrógenopolisiloxanos bien conocidos, pe



ro sin embargo los anteriores silanos, en los que m es 1,  
son los agentes reticuladores preferidos para los látices  
de este invento. Se prefiere también emplear dichos sila  
nos en forma de líquidos no diluidos al preparar los láti  
ces de este invento. Otros agentes reticuladores apropia  
dos que se pueden emplear resultarán evidentes para los  
técnicos en la materia. El hecho de que se incluya o no  
se incluya un agente reticulador en el latex depende prin  
cipalmente de la funcionalidad del polímero y del mecanis  
mo por el que el polímero cura.

Se pueden emplear aquí cualesquiera de los  
catalizadores bien conocidos que no causen la rotura del  
latex. Ejemplos de dichos catalizadores incluyen cata  
lizadores de condensación tales como ácidos minerales ( es  
decir ácido clorhídrico, bromhídrico, nítrico y sulfúri  
co), bases fuertes, (es decir hidróxido de sodio, hidró  
xido de litio, e hidróxidos de amonio cuaternario) y di  
acilatos de dialcoholestaño (por ejemplo dilaurato de di  
butilestaño y diacetato de dibutilestaño). Los últimos  
compuestos son particularmente preferidos como cataliza  
dores de condensación. Se pueden emplear también en los  
látices los peróxidos orgánicos e inorgánicos, por ejem  
plo el peróxido de benzoilo o el persulfato de potasio.  
Los catalizadores pueden ser añadidos en forma de solucio  
nes, emulsiones o líquidos no diluidos al preparar los lá  
tices de este invento. Otros catalizadores apropiados re  
sultarán evidentes para los técnicos en la materia. El  
catalizador particular a emplear dependerá del mecanismo  
de curado del polímero. Desde luego, el polímero puede  
ser curado exponiéndolo a una fuente apropiada de radia-

321996

26 A



ción en cuyo caso no se necesitaría catalizador. Los látices de este invento son preparados produciendo primeramente una suspensión coloidal del polímero si éste no está ya en dicha forma. Se puede emplear en la preparación de los látices cualquier agente dispersante apropiado. El agente dispersante puede ser añadido por sí mismo o puede ser el utilizado y presente en el polímero en emulsión o silsesquioxano coloidal. Los otros ingredientes, el silsesquioxano y potestativamente el agente reticulador y el catalizador, son mezclados con el polímero para formar el látex. Los látices preparados de la precedente manera son estables al reposo pero cuando son aplicados a un substrato y el agua es evaporada, dejan una película de caucho o plástico de silicona dependiendo del polímero utilizado en el latex. Desde luego en algún caso será necesario calentar la película depositada para convertirla en un caucho (por ejemplo cuando se utiliza un polímero curable con peróxido y un catalizador de peróxido) o será necesario irradiar la película para convertirla en un caucho. En lo que se conoce hasta ahora, el orden en el que son mezclados los cuatro ingredientes del latex no es decisivo o crítico. El contenido total en sólidos en el latex no es decisivo pero está preferiblemente dentro del margen de 5 a 20%, preferiblemente de 10 a 15% en peso. Esto puede variar, sin embargo, dependiendo del sistema particular.

Se notará u observará que mientras algunos de los ingredientes del latex son definidos como que contienen grupos hidrolizables, todos estos grupos no existirán como tales en el latex. Sin embargo, ya que es imposible determinar las formas específicas en las que estos



ingredientes existen en el latex, y con el deseo de obtener claridad y facilidad de comprensión, los ingredientes han sido definidos tal como son empleados para preparar los látices.

5                    Aunque las cantidades de polímero, silsesquioxano, agente reticulador y catalizador a emplear dependerán del producto particular a producir a partir del latex y pueden ser fácilmente determinadas por los técnicos en la materia, se dan las siguientes proporciones como guía general. Hablando de forma general se producirán los mejores resultados al emplear cantidades dentro del margen de 100 partes de polímero, 1 a 100 partes de silsesquioxano (preferiblemente 5 a 80 partes), 0,25 a 50 partes de agente reticulador (preferiblemente 0,5 a 35 partes) y 0,25 a 5 partes de catalizador (preferiblemente 0,5 a 3 partes).

Desde luego se pueden emplear aquí pigmentos, aditivos de estabilidad al calor, cargas y otros aditivos convencionales que no rompan el latex.

20                    Para que los técnicos en la materia puedan comprender mejor como se puede practicar el presente invento, se dan los siguientes ejemplos a título de ilustración y no a título de limitación.

Todas las partes y porcentajes aquí referidos lo son con relación al peso salvo que se indique lo contrario, y están basados sobre el contenido en sólidos. Todas las viscosidades fueron medidas a 25°C. El tamaño de partículas de todos los silsesquioxanos  $R'SiO_{3/2}$  en los ejemplos están dentro del margen de 10 a 1.000 Å, Todas las suspensiones coloidales de los silsesquioxanos utilizados para preparar las látices de los ejemplos fue-

321996

26 AB



ron neutras excepto la utilizada en el ejemplo 17, en cuyo ejemplo era ácida. El alargamiento, la resistencia a la tracción y la deformación permanente por tracción de los cauchos y plásticos producidos con los látices fueron medidos estirando barras de ensayo de 2,54 cm por 0,32 cm, de 0,051 a 0,203 cm de grueso en un aparato de ensayo Instron a la velocidad de 5,08 cm/minuto. El grado de dureza fué medido de acuerdo con el ensayo ASTM D 676-59 T. Al referirse a las propiedades de los cauchos y plásticos preparados a partir de los látices de este invento, se utilizan los siguientes símbolos; T = resistencia a la tracción en  $\text{kg/cm}^2$ , E = % de alargamiento a la rotura, D = grado de dureza y TS - % de deformación permanente por tracción.

15 EJEMPLO 1:

Se prepararon diversos látices de caucho de silicona que contenían 100 partes de un polímero de polidimetilsiloxano bloqueado en los extremos con hidroxilo de dos millones de centistokes y esencialmente lineal, 30 partes de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ , cantidades variables de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  y una parte de dilaurato de dibutilestaño. Los látices fueron extendidos sobre una superficie y el agua fué evaporada a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica dejando películas de caucho de silicona. Las cantidades de feniltrimetoxisileno empleado y las propiedades de las películas de caucho resultantes están indicadas en la tabla siguiente.



Partes de $C_6H_5Si(OCH_3)_3$	T(Kg/cm <sup>2</sup> )	E(%)	D(puntos)	TS(%)
1	16.87	1163	20	75
3	18.28	748	36	31
5	26.22	810	36	36
5 10	24.18	726	37	26
15	25.66	850	39	31
20	25.03	700	54	19

EJEMPLO 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto en que se emplearon 50 partes de  $C_6H_5SiO_{3/2}$ . Las cantidades de feniltrimetoxisilano empleado y las propiedades de las películas de caucho resultantes están indicadas en la Tabla siguiente:

Partes de $C_6H_5Si(OCH_3)_3$	T(kg/cm <sup>2</sup> )	E(%)	D(puntos)	TS(%)
15 1	36.56	1263	38	116
3	51.60	1126	34	95
5	56.03	1048	50	84
10	49.14	1143	39	102
15	42.74	610	38	110
20 20	43.02	940	41	98

EJEMPLO 3

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto en que se emplearon cantidades variables de  $C_6H_5SiO_{3/2}$  y 5 partes de  $C_6H_5Si(OCH_3)_3$ . Las cantidades de fenilsil-sesquioxano empleado y las propiedades de las películas de caucho resultantes están indicadas en la Tabla siguiente:

Partes de $C_6H_5SiO_{3/2}$	T(Kg/cm <sup>2</sup> )	E(%)	D(puntos)	TS(%)
10	10.19	731	17	19
20	20.53	952	28	49
30	26.22	810	36	36

321996

Partes de $C_6H_5SiO_{3/2}$	T(Kg/cm <sup>2</sup> )	E(%)	D(puntos)	TS(%)
40	32.90	1290	33	137
50	56.03	1048	50	84
60	49.91	1510	36	228

5 EJEMPLO 4

Se prepararon diversos látices de caucho de silicona que contenían 100 partes de un polímero de polidimetilsiloxano bloqueado en los extremos con hidroxilo de dos millones de centistokes y esencialmente lineal, 20 partes de  $CH_3SiO_{3/2}$ , cantidades variables de  $CH_3Si(OCH_3)_3$  y una parte de dilaurato de dibutilestaño. Los látices fueron extendidos sobre una superficie y el agua fué evaporada como en el Ejemplo 1 dejando películas de caucho de silicona. Las cantidades de metiltrimetoxisilano empleado y las propiedades de las películas de caucho resultantes están indicadas en la Tabla siguiente:

Partes de $CH_3Si(OCH_3)_3$	T(Kg/cm <sup>2</sup> )	E(%)	TS(%)	D(puntos)
1	24,68	734	25	45
3	31.92	710	20	43
5	25.80	625	17	54
10	25.45	372	5	57
15	28.26	410	10	56

EJEMPLO 5

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 excepto en que se utilizaron 40 partes de  $CH_2 = CH SiO_{3/2}$  reticulado y el  $CH_2 = CH Si(OCH_3)_3$  sustituyó al  $CH_3Si(OCH_3)_3$ . Las cantidades de viniltrimetoxisilano empleado y las propiedades de las películas de caucho resultantes están indicadas en la Tabla siguiente:



Partes de $\text{CH}_2 = \text{CH Si}(\text{OCH}_3)_3$	T(Kg/cm <sup>2</sup> )	E(%)	D(puntos)	TS(%)
1	31.99	510	53	22
3	23.97	175	49	2
5	26.57	351	47	10
10	27.49	435	50	15
15	29.46	475	67	22
20	22.43	155	62	0

EJEMPLO 6

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 excepto en que el latex empleado contenía 100 partes del mismo polímero, cantidades variables de  $\text{CH}_2 = \text{CH SiO}_{3/2}$  reticulado, 1 parte de  $\text{CH}_2 = \text{CH Si}(\text{OCH}_3)_3$  y 1 parte de dilaurato de dibutilestaño. Las cantidades de vinilsilsesquioxano empleado y las propiedades de las películas de caucho resultantes están indicadas en la Tabla siguiente:

Partes de $\text{CH}_2 = \text{CH SiO}_{3/2}$ reticulado	T(Kg/cm <sup>2</sup> )	E(%)	D(puntos)	TS(%)
20	16.45	535	30	8
40	31.99	510	53	22
60	20.81	102	66	0
80	34.73	20	55	0

EJEMPLO 7

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 excepto en que el latex contenía 100 partes de un copolímero bloqueado en los extremos con hidroxilo de dos millones de centistokes esencialmente lineal con 30 moles % de unidades fenilmetilsiloxano y 70 moles % de unidades de dimetilsiloxano, 10 partes de  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , cantidades variables de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  y 1 parte de dilaurato de dibutilestaño. Las cantidades de metiltrimetoxisilano empleado

321996

26



y las propiedades de las películas de caucho resultantes están indicadas en la Tabla siguiente:

	Partes de $C_6H_5Si(OCH_3)_3$	T(Kg/cm <sup>2</sup> )	E(%)	TS(%)	D(puntos)
	3	11.25	300	10	-
5	5	14.76	209	7	-
	10	19.68	140	0	-
	15	20.46	95	3	45
	20	26.08	60	0	56
	25	20.39	50	0	-
10	30	23.06	102	5	-

#### EJEMPLO 8

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 7 excepto en que se emplearon 40 partes de  $CH_3SiO_{3/2}$ . Las cantidades de feniltrimetoxisilano empleado y las propiedades de las películas de caucho resultantes están indicadas en la Tabla siguiente:

	Partes de $C_6H_5Si(OCH_3)_3$	T(Kg/cm <sup>2</sup> )	E(%)	D(puntos)	TS(%)
	5	26.01	111	63	8
	10	37.75	22	-	0
20	15	42.95	18	54	0

#### EJEMPLO 9

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 7 excepto en que se emplearon cantidades variables de  $CH_3SiO_{3/2}$  y 10 partes de  $C_6H_5Si(OCH_3)_3$ . Las cantidades de metilsilsesquioxano empleado y las propiedades de las películas de caucho resultantes están indicadas en la Tabla siguiente:

	Partes de $CH_3SiO_{3/2}$	T(Kg/cm <sup>2</sup> )	E(%)
	10	19.68	140
30	20	28.12	80
	40	37.61	22

EJEMPLO 10

Se prepararon 3 látices de caucho de silico  
na que contenían 100 partes de un polímero de polidimetil  
siloxano bloqueado en los extremos con hidroxilo de dos  
5 millones de centistokes y esencialmente lineal, 20 partes  
de un copolímero de  $C_6H_5SiO_{3/2}-CH_3SiO_{3/2}$  que contenía 75  
moles % de unidades  $C_6H_5SiO_{3/2}$  y 25 moles % de unidades  
 $CH_3SiO_{3/2}$ , cantidades variables de  $CH_3Si(OCH_3)_3$  y 1 par-  
te de dilaurato de dibutilestaño. Los látices fueron ex-  
10 tendidos sobre una superficie y el agua fué evaporada como  
en el Ejemplo 1 dejando películas de caucho de silicona.  
Las cantidades de metiltrimetoxisilano empleado y las pro-  
piedades de las películas de caucho resultantes están in-  
dicadas en la Tabla siguiente:

Partes de $CH_3Si(OCH_3)_3$	T(Kg/cm <sup>2</sup> )	E(%)	D(puntos)	TS(%)
3	4.85	202	12	9
5	9.56	165	23	15
10	12.30	90	43	3

EJEMPLO 11

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4  
20 excepto en que el latex contenía 100 partes del mismo po-  
límero, 20 partes de  $CF_3CH_2CH_2SiO_{3/2}$ , cantidades variables  
de  $CH_3Si(OCH_3)_3$  y una parte de dilaurato de dibutilestaño.  
Las cantidades de metiltrimetoxisilano empleado y las pro-  
25 piedades de las películas de caucho resultantes están in-  
dicadas en la Tabla siguiente:

Partes de $CH_3Si(OCH_3)_3$	T(Kg/cm <sup>2</sup> )	E(%)	TS(%)
1	4.92	485	16
10	12.94	473	37
15	15.18	355	27
25	14.27	132	8

321996

26 AB

EJEMPLO 12

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 11 excepto en que se emplearon 10 partes de 3,3,3-trifluoropropilsiloxano. Las cantidades de metiltrimetoxisilano y las propiedades de las películas de caucho resultantes es

5

tán indicadas en la Tabla siguiente:

Partes de $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	T(Kg/cm <sup>2</sup> )	E(%)	TS(%)
5	6.47	765	46
10	13.71	424	31
10 15	16.59	345	18
20	18.84	215	7

EJEMPLO 13

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 excepto en que el latex contenía 100 partes de un polí-

15

mero de polidimetilsiloxano bloqueado en los extremos con hidroxilo de dos millones de centistokes y esencialmente lineal, 60 partes de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ , cantidades variables de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  y 1 parte de dilaurato de dibutilestaño. Las cantidades de feniltrimetoxisilano empleado y las pro-

20

iedades de las películas de caucho resultantes están indicadas en la Tabla siguiente:

Partes de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	T(Kg/cm <sup>2</sup> )	E(%)	TS(%)	D(puntos)
1/2	14.97	1620	275	35
1	34.45	1479	227	36
25 3	39.02	1250	185	45
5	49.91	1510	228	36
10	15.82	1500	-	-

EJEMPLO 14

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 13 excepto en que se emplearon 40 partes del fenilsilsesquioxano. Las cantidades de feniltrimetoxisilano empleado y

30



las propiedades de las películas de caucho resultantes es  
tán indicadas en la Tabla siguiente:

	Partes de $C_6H_5Si(OCH_3)_3$	T(Kg/cm <sup>2</sup> )	E(%)	TS(%)	D(puntos)
	1	25.3.	1270	39	31
5	3	18.98	925	97	30
	5	32.90	1290	137	33
	10	28.82	1180	117	24

#### EJEMPLO 15

Se repitió el procedimiento del ejemplo 13  
excepto en que se emplearon 20 partes del fenilsilsesqui-  
oxano. Las cantidades de feniltrimetoxisilano empleado y  
las propiedades de las películas de caucho resultantes es  
tán indicadas en la siguiente Tabla.

	Partes de $C_6H_5Si(OCH_3)_3$	T(Kg/cm <sup>2</sup> )	E(%)	TS(%)	D(puntos)
15	1/2	9.98	1287	95	12
	1	12.65	1150	66	18
	3	17.86	970	54	26
	5	20.53	952	49	28
	10	10.05	762	33	32

#### EJEMPLO 16

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 13  
excepto en que se emplearon 10 partes del fenilsilsesqui-  
oxano. Las cantidades de feniltrimetoxisilano empleado y  
las propiedades de las películas de caucho resultantes es-  
tán indicadas en la Tabla siguiente:

	Partes de $C_6H_5Si(OCH_3)_3$	T(Kg/cm <sup>2</sup> )	TS(%)	E(%)	D(puntos)
	1	10.33	64	1320	11
	3	8.51	21	700	10
	5	10.19	19	731	17
30	10	9.49	10	569	14

321996

26



Partes de $C_6H_5Si(OCH_3)_3$	T(Kg/cm <sup>2</sup> )	TS(%)	E(%)	D(puntos)
15	9.98	5	437	20
20	12.58	9	548	19
30	22.43	24	800	27
5 35	38.31	68	1558	26

EJEMPLO 17

Se preparó un latex de caucho de silicona que contenía 12,3 g de un polímero de polidimetilsiloxano bloqueado en los extremos con hidróxilo de dos millones de centistokes esencialmente lineal y polimerizado en emulsión, 3,69 g de  $C_6H_5SiO_{3/2}$ , 2,4 g de  $Si(OC_2H_5)_4$  y ácido dodecylbencenosulfónico. Este latex fué extendido sobre una superficie y el agua fué dejada evaporar como en el Ejemplo 1. Se depositó sobre la superficie una película de caucho de silicona muy elástica.

EJEMPLO 18

Se preparó un latex de caucho de silicona que contenía 100 partes de polímero de polidimetilsiloxano bloqueado en los extremos con hidróxilo de dos millones de centistokes y esencialmente lineal, 80 partes de  $C_6H_5SiO_{3/2}$ , 5 partes de  $Si(OC_2H_5)_4$  y 1 parte de dilaurato de dibutylestaño. Este latex fue extendido sobre una superficie y el agua fué dejada evaporar como en el Ejemplo 1. Se depositó sobre la superficie una película de caucho de silicona.

EJEMPLO 19

Se preparó un latex de caucho de silicona que contenía 100 partes de un polímero de polidimetilsiloxano bloqueado en los extremos con hidróxilo de dos millones de centistokes y esencialmente lineal, 20 partes de  $CH_3SiO_{3/2}$ ,



10 partes de un metilhidrógenopolisiloxano líquido y 1 parte de dilaurato de dibutilestaño. Este latex fué extendido sobre una superficie y el agua fué dejada evaporar como en el Ejemplo 1. Quedó sobre la superficie una película de caucho de silicona.

#### EJEMPLO 20

Se prepararon dos látices de caucho de silico-  
na que contenían 100 partes de un polímero de polidimetilsiloxa-  
no bloqueado en los extremos con hidroxilo de dos millones de  
centistokes esencialmente lineal, 40 partes de  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ ,  
1 parte de  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  y 1 parte de dilaurato de dibutil-  
estaño. En uno de los látices el tamaño de partículas del  
 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  era de aproximadamente 35 Å, mientras que en el  
otro el tamaño de partículas era de aproximadamente 160 Å.  
Estos látices fueron extendidos sobre una superficie y el  
agua fue dejada evaporar como en el Ejemplo 1. Las propie-  
dades de las películas de caucho de silicona depositadas  
sobre la superficie fueron las siguientes:

		<u>T(Kg/cm<sup>2</sup>)</u>	<u>E(%)</u>	<u>TS(%)</u>	<u>D(puntos)</u>
20	$\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ de 35 Å	22.00	78	6	-
	$\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ de 160 Å	44.43	694	24	62

#### EJEMPLO 21

Se preparó un latex de caucho de silicona que  
contenía 100 partes de un polímero de polidimetilsiloxano  
bloqueado en los extremos con hidroxilo de 55.000 centisto-  
kes y esencialmente lineal, 20 partes de  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 3 par-  
tes de  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  y 1 parte de dilaurato de dibutilesta-  
ño. El latex fué extendido sobre una superficie y el agua  
fué evaporada como en el ejemplo 1 haciendo que se deposi-  
tase caucho de silicona sobre la superficie. El caucho te





de sólidos de dilaurato de dibutilestaño.

Se preparó un segundo latex de caucho de si  
licona que era idéntico al anterior excepto en que se em-  
 plearon en lugar del gel 131 g de la suspensión de silses  
 5 quioxano que contenía 5,5% de sólidos.

Se colaron películas a partir de los látices  
 anteriores y se dejaron secar durante 3 días. La pelícu-  
 la a partir del latex que contenía el gel de silsesquioxo  
 no era mucho más fuerte que la otra película.

10 EJEMPLO 24

Se prepararon varios látices de silicona que  
 contenían 100 partes de un polímero esencialmente lineal  
 que tenía la fórmula general  $\text{HO} \left[ (\text{CH}_3)_2 \text{SiC}_6\text{H}_5 \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \right]_n \text{H}$ ,  
 10 partes de  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , cantidades variables de  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 15 y 1 parte de dilaurato de dibutilestaño. Los látices fue-  
 ron extendidos sobre una superficie y el agua fué evapora-  
 da como en el Ejemplo 1. Las cantidades de metiltrimeto-  
 xisilano empleado y las propiedades de las películas re-  
 sultantes están indicadas en la Tabla siguiente. Los as-  
 20 teriscos en la Tabla indican que las propiedades de las  
 películas fueron medidas según fueron coladas sin nuevo  
 tratamiento. Las propiedades de todas las otras pelícu-  
 las fueron medidas después que las películas habían sido  
 calentadas a 145°C durante aproximadamente 15 minutos y  
 25 después habían sido dejadas enfriar hasta la temperatura  
 ambiente.

Partes de $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	T(Kg/cm <sup>2</sup> )	E(%)	TS(%)
10*	151.85	11	0
15*	149.14	68	35
30 1	135.68	190	138

321996

26A



Partes de $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	T(Kg/cm <sup>2</sup> )	E(%)	TS(%)
3	122,32	280	199
5	144,82	180	126
10	192,62	170	112
15	138.49	95	58

EJEMPLO 25

Se preparó un latex de silicona que contenía 100 partes de un polímero de polidimetilsiloxano bloqueado en los extremos con hidroxilo esencialmente lineal y 40 partes de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ .

Cuando se añade al anterior latex un agente de reticulación tal como  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  o  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  y un catalizador tal como dilaurato de dibutilestaño o diacetato de dibutilestaño, se puede depositar a partir de él una película de caucho de silicona utilizando el procedimiento del Ejemplo 1.

Alternativamente, cuando se depositan el polímero y silsesquioxano a partir del latex y se irradia la película resultante, se produce un caucho.

20 EJEMPLO 26

Se preparó un latex de silicona a partir de 400 g de una emulsión de un polímero de polidimetilsiloxano bloqueado en los extremos con hidroxilo de dos millones de centistokes esencialmente lineal, habiendo sido preparado dicho polímero en la emulsión y teniendo dicha emulsión un contenido en sólidos de aproximadamente 31%, 935 g de una suspensión coloidal de  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  con un contenido en sólidos de aproximadamente 3,5%, y 1,24 g de  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ .

Cuando se añade al anterior latex un catalizador tal como dilaurato de dibutilestaño, se puede deposi



tar a partir de él una película de caucho de silicona utilizando el procedimiento del Ejemplo 1.

#### EJEMPLO 27

5 Se puede preparar un latex de silicona que contiene 100 partes de un polímero de polidimetilsiloxano bloqueado en los extremos con hidroxilo esencialmente lineal, 40 partes de  $C_6H_5SiO_{3/2}$  y 1 parte de diacetato de dibutilestaño.

10 Cuando se añade al latex anterior un agente reticulador tal como  $C_6H_5Si(OCH_3)_3$  se puede depositar a partir de él una película de caucho de silicona utilizando el procedimiento del Ejemplo 1.

#### EJEMPLO 28

15 Se pesaron 15 g de ácido n-dodecilsulfónico en un amasador de 2 litros, se añadieron 634 g de agua destilada, y se agitó la mezcla hasta que la disolución estaba completa. Entonces se añadió una mezcla previamente preparada de 1 g de ortosilicato de etilo y 350 g de dimetilciclotetrasiloxano y se mezcló para formar una pre-emulsión. La pre-emulsión fué homogeneizada a  $421,8 \text{ kg/cm}^2$  y fué colocada entonces en un frasco de fondo redondo con tres cuellos o bocas equipado con un vaso de termopar, un agitador y un condensador a reflujo. La emulsión fué calentada a  $80^\circ\text{C}$ , mantenida a esta temperatura con agitación  
20 durante 4 horas, después enfriada a  $45^\circ\text{C}$  y dejada reposar a esta temperatura durante la noche después de lo cual la emulsión fué neutralizada hasta un pH de 7,5 con una solución acuosa al 30% de trietanolamina.

30 Se preparó un latex de caucho de silicona añadiendo 928,6 g de una suspensión coloidal de  $CH_3SiO_{3/2}$

321996

26



que contenía 5% de sólidos de silsesquioxano y 1,8 g de una emulsión de dilaurato de dibutilestano a 928,6 g de la emulsión del copolímero arriba preparado. Se puede depositar a partir de este latex una buena película c re  
5 cubrimiento de caucho de silicona.

Esta solicitud, que corresponde a la presen  
tada en Estados Unidos de América el 21 de Enero de 1965  
bajo el Nº 427.097 y 7 de Septiembre de 1965 nº 485.556,  
se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Es-  
10 tatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

15 1.- Un método para fabricar un látex de sili  
cona que comprende mezclar (1) un polímero de siloxano cura  
ble esencialmente lineal que tiene al menos 10 unidades por  
molécula y (2) un silsesquioxano que tiene la fórmula unita  
ria  $R''SiO_{3/2}$ , en que R'' es un miembro elegido del grupo que  
20 consiste en los radicales metilo, etilo, vinilo, fenilo y  
3,3,3-trifluoropropilo, teniendo dicho silsesquioxano un ta  
maño de partículas del orden de 10 a 1000 Å.



2.- El método de la reivindicación 1, en el cual el polímero de siloxano (1) es un polímero de metilsiloxano, un polímero de fenilmetilsiloxano o un polímero de 3,3,3-trifluoropropilmetilsiloxano y R<sup>11</sup> es metilo o fenilo.

5 3.- El método de las reivindicaciones 1 ó 2 en el cual el silsesquioxano tiene un tamaño de partículas del orden de 50 a 500 Å.

4.- El método de las reivindicaciones 1, 2 ó 3 que comprende adicionar un catalizador.

10 5.- El método de las reivindicaciones 1, 2 ó 3 que comprende adicionar un agente de reticulación.

6.- UN METODO PARA FABRICAR UN LATEX DE SILICONA.

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

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 20 ABR 1966

P. A.

Alberto de Eizaburu  
Por Poder

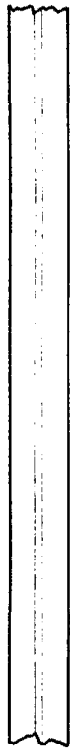


Fig. I

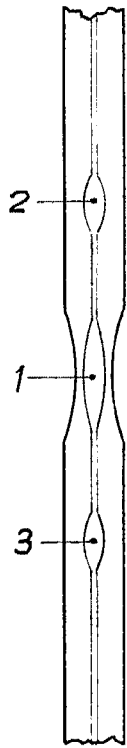


Fig. II

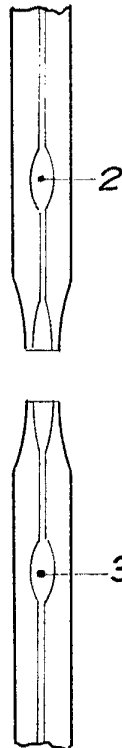


Fig. III



Fig. IV

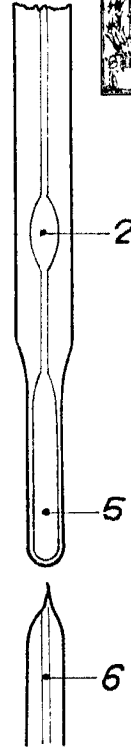


Fig. V

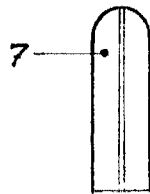


Fig. VI

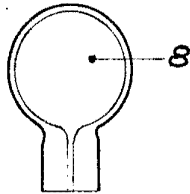
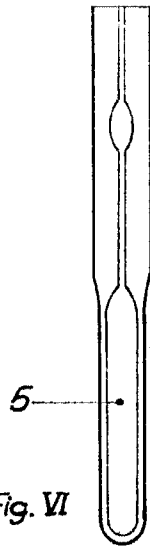
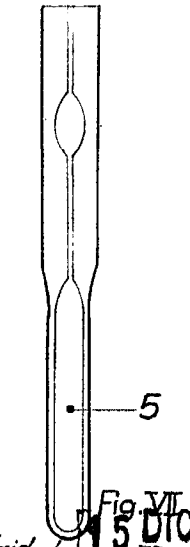


Fig. VII



5



5



Fig. VIII



Fig. IX



Madrid, 15 DIC. 1965  
p.p. Jaime Iserra