

Ref: Le A 9979-Spa.

338715

31 MAR.



Memoria Descriptiva

sobre:

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 309.062, concedida el 5 de abril de 1965, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ELASTOMEROS".

=====

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

=====

La presente invención se refiere a mezclas de organopolisiloxanos modelables plásticamente con determinados agentes de humectación que, a temperaturas por debajo de 50°C, se transforman en un sólido elástico.

5. Especialmente se refiere la invención a una mejora de

338715

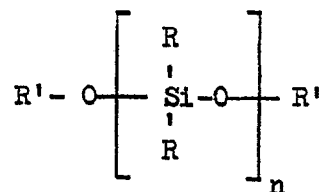
- 2 -

31 MAR 1958



- tales mezclas que se terminan bajo exclusión de agua en el lugar de fabricación y se almacenan en recipientes herméticos y que después de sacarlos del recipiente reaccionan a elastómeros bajo la influencia de agua, y para lo cual basta también la humedad del aire.
- 5.

- Ya se conocen masas que cumplen este cometido; entre éstas se encuentran en los últimos tiempos especialmente aquellas compuestas de (1) un organopolisiloxano, como siloxano básico, correspondiente esencialmente a la fórmula
- 10.



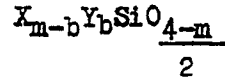
- en la que n significa un número entero mayor que 1, R' un átomo de hidrógeno o un resto alquilo con máximo 4 átomos de carbono, por lo menos la mitad de todos los restos metílicos R y cada R restante un átomo de hidrógeno, o un resto de alquilo, alquenilo o ariilo, y que adicionalmente a su unidad R₂SiO puede contener también hasta 10 moles % de unidades siloxano de fórmula RSiO_{3/2}, en caso dado en mezcla con materiales de carga, en caso dado también con hasta un 10 % en peso del siloxano básico en α,ω-bis-(trimetilsiloxi)-polimetilsiloxanos o con hasta un 50 % en peso del siloxano básico en metilpolisiloxanos, que están compuestos de unidades de (CH₃)₃SiO_{1/2} y SiO₂
- 15.
- 20.

338715

- 3 -



en una proporción molar entre 1:1 y 1:2, y (2) un compuesto de organosilicio en caso dado diluido con un disolvente orgánico inerte de fórmula $X_{4-a}SiY_a$ o de la fórmula de sumas



5. como agente de humectación, en la que cada sustituyente X significa un resto de alquilo o arilo, en caso dado indiferentemente sustituido, o un átomo de hidrógeno y $a = 3$ ó 4 , m tiene un valor numérico de más de 1 y como máximo de 3, el número b se selecciona de una magnitud tal que cada molécula de la fórmula de sumas arriba indicada contenga por lo menos tres sustituyentes Y, y los sustituyentes Y son restos de carboxiamidato ligados a Si-N de fórmulas
- 10.



15. en las cuales R'' significa un resto de alquilo o arilo, en caso dado indiferentemente sustituido, R''' un átomo de hidrógeno o un resto de alquilo o arilo, en caso dado indiferentemente sustituido, y R^{IV} un resto de alquileno o alcarileno, en caso dado indiferentemente sustituido. Estas mezclas son el objeto de la patente nº 309 062. Según una nueva proposición (solicitud 330301)
20. se puede modificar el agente de humectación (2) arriba mencionado, ventajosamente de manera que de los susti-



338715

tuyentes Y , mencionados, una parte esté sustituida por restos de alcoxilo con 1 hasta 4 átomos de carbono.

5. También estas nuevas masas tienen aún inconvenientes, tanto en su fabricación como también frecuentemente en su empleo. Como una masa de estas tan sensible a la humedad ya se ha de mezclar lista para el servicio en el lugar de fabricación, es necesario man tenerla lo más anhidra posible.
10. Especialmente los óxidos finamente dispersos empleados en la mayoría de los casos como material de relleno son los que solo se pueden mantener con grandes dificultades, algunos de ellos casi imposiblemente, libres de los últimos restos de agua. En cualquier
15. ra de los casos se ha de efectuar la mezcla del agente de humectación y el llenado de la pasta terminada bajo una atmósfera protectora rigurosamente anhidra, lo cual exige el empleo de dispositivos e instalaciones costosas.
20. Otro inconveniente, que hasta ahora no se ha podido solucionar a completa satisfacción consiste en que la humectación de la pasta, al ser empleada en el aire, comienza inmediatamente con la formación de una piel en forma de goma, con lo cual se dificulta o se impide totalmente el moldeo, por ejemplo el alisado de un relleno de una grieta. El tiempo que transcurre hasta que se forma la piel, el llamado "tiempo abierto", asciende aquí aproximadamente a unos 10 minutos y en presencia de mucha humedad atmosférica a menos tiempo aún.
25. Por regla general se desea sin embargo para la aplica-
- 30.

338715



ción de la masa una duración de la deformabilidad plástica considerablemente mayor.

- Una vez empleada la pasta aparece un inconveniente final cual es el que, por regla general, el
5. El producto tenga la propiedad de emigrar de la base. El empleo general para fines de revestimiento, empaquetadura y emasillado exige por el contrario una adhesión sólida que también bajo largos efectos del
10. agua tenga una adhesión satisfactoriamente larga sobre la base, por ejemplo sobre cristal, metales y resinas sintéticas.
- Según se ha descubierto ahora se pueden eliminar los tres inconvenientes mencionados mediante la
15. adición de determinados compuestos metálicos que no actúan como humectadores, sino que por el contrario retrasan la humectación debido a que consumen agua mediante reacción hidrolítica.
- Se reivindica por lo tanto una masa de organo
20. polisiloxano compuesta según la patente principal o 1er. certificado de adición, que bajo los efectos de agua se transforma en elastómero, y que está caracterizada por llevar un contenido adicional de (referido a la masa total) 1 hasta 15 % en peso de un compuesto
25. complejo de titanio, circonio o aluminio, que se obtiene, si un alcohol alifático o cicloalifático, en caso dado amino- o hidroxilicamente sustituido, o un alcoholato derivado de un fenol, o bien un fenolato de los metales mencionados o hidrolizado parcial de los mismos, se mezcla con una α - δ β -dicetona, un
30. α - δ β -cetoalcohol, un ácido α - δ β -cetónico o

338715

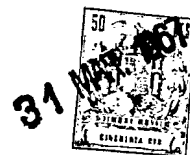
31 MAR. 1957



un α - δ β -cetonato de alquilo en una proporción cuantitativa de 1 hasta 4 moles del compuesto ceto difuncional por átomo-gramo del metal.

- Como componente alcohólico de los alcoholatos
5. metálicos sean mencionados por ejemplo el etanol, los propanoles, los butanoles, el 2-etilhexanol, el ciclohexanol, la trietanolamina, el etilenglicol, el butilenglicol, el fenol. Ejemplos de los compuestos cetónicos son el diacetilo, el diaceton alcohol, el acetoacetato de etilo.
- 10.
- El compuesto complejo a agregar según la presente invención se forma, en reacción exotérmica, como es sabido mediante la agitación conjunta simple del alcoholato de metal y del compuesto ceto, así por ejemplo de 1 Mol de tetraalquilortotitanato y 2 Moles de acetoacetato de etilo. El alcohol que aquí se libera se puede separar mediante destilación. El efecto de estos compuestos se basa, según se supone, en su sensibilidad a la hidrólisis, lo que tiene por consecuencia que se recoja primeramente la humedad que penetra del aire y que solo después se presente una hidrólisis en escala más importante de los compuestos organosilícicos carboxilamida sustituidos contenidos como agente de humectación en la masa de organopolisiloxano. De esto se obtiene para la preparación de las pastas reivindicadas la ventaja de que los componentes de la mezcla no precisan de un secado previo. Si se mezclan primeramente todos los componentes mencionados inicialmente bajo (1) y se agrega entonces el compuesto complejo de metal entonces se presenta una deshidratación de la
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- 7 -
338715



- mezcla por vía química, sin que sea de temer ni una humectación ni tan solo un fuerte aumento de la viscosidad. Otra ventaja consiste en que por lo tanto, ni durante el mezclado, ni durante el llenado, se precisa de una atmósfera protectora totalmente anhidra.
5. Sin embargo se debe cuidar mediante un trabajo rápido de que el complejo de metal no se consuma totalmente. Al emplear la pasta se tiene entonces la ventaja de que una humectación apreciable desde la superficie,
10. es decir la formación de una piel en forma de goma, solo se presenta después de que se haya descompuesto la parte principal del complejo de metal. El tiempo "abierto" que transcurra hasta entonces depende de la clase y de la cantidad proporcional de este compuesto
15. de metal y se puede extender mediante su selección hasta varias horas, con lo cual naturalmente se hace también mas lenta la humectación que progresa en el interior. La siguiente tabla 1 muestra en algunos ejemplos en cual amplio margen se puede variar así el
20. tiempo del estado plástico.

- El retraso descrito del comienzo de la humectación resulta mas llamativo por ser conocido que los titanatos y circonatos orgánicos en las mezclas, que ya se vienen usando desde hace tiempo y que contienen
25. como agente de humectación silicatos o alquilalcoxisilanos, por el contrario aceleran la humectación (véase la patente francesa 1 266 528 y la patente alemana 1 177 339).

- Finalmente ofrece la masa mejorada según la
30. presente invención la ventaja adicional de adherirse



338715 31

muy bien sobre cualquier base, así por ejemplo sobre cristal plano, cristal hueco, esmalte y azulejos, sobre hierro, acero al cromo-níquel, aluminio, cinc, estaño y cobre, sobre elastómeros humectados en caliente, resinas de cloruro de polivinilo, de acrílico y de epóxido.

5.

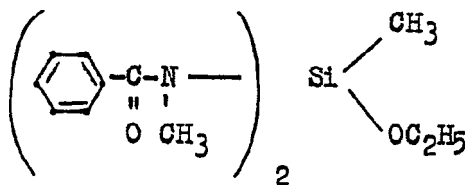
En la tabla 2 se indican una serie de ejemplos (1 hasta 6) para la composición de masas mejoradas según la presente invención, además algunos ejemplos

10.

comparativos (A hasta D); aquí y en la tabla 1 son los siloxanos de base α, ω -dihidroxipolidimetilsiloxanos con un grado de polimerización caracterizado por la viscosidad medida en cP a 20°C, los materiales de relleno son "Q" = harina de cuarzo, "S", ácido silícico

15.

altamente coloidal obtenido por hidrólisis de llamas, "T" = óxido de aluminio en partículas finas, "Humectador" es el Di-(N-metilbenzamido)-metiletoxissilano de fórmula



20.

En la tabla 2 significa además "Complejo" el compuesto complejo de acetoacetato de etilo agregado según la presente invención del alcoholato de metal correspondiente, obtenido de 2 Moles del compuesto cetónico por átomo-gramos de Ti, las cifras indicadas

338715 31



en las columnas "1" hasta "6" y "A" hasta "D" son partes cuantitativas en % en peso de la mezcla total.

Las masas según los ejemplos han demostrado ser todas en sus ensayos, estables al almacenamiento y de buena adherencia sobre cristal, hierro, aluminio, cobre o cloruro de polivinilo. De los ensayos comparativos indicados en la tabla representa A un producto que, si bien es estable al almacenamiento, tiene adherencia insuficiente sobre los materiales mencionados.

5.

10.

Los productos según B, C y D tiene una buena adherencia, pero no se pueden almacenar, y por lo tanto son inservibles.

338715



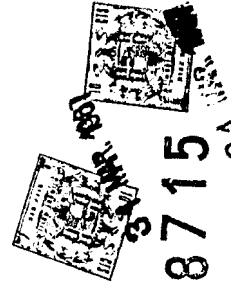
T A B L A 1

(% = porcentos en peso, referidos a una masa compuesta de
 70 % de siloxano básico 15 000 cP
 20 % de material de relleno Q
 4,5 % de material de relleno S
 4,5 % de humectador
 1 % de dialurato estannoso de dibutilo)

Aditivo complejo de 1 Mol		"Tiempo abierto" al agregar		
		1 %	5 %	11 %
Etilpolititanato	+ 2 moles de acetoacetato de etilo	20 min	32 min	50 min
Aluminio-sec.butilato	+ 2 moles de acetoacetato de etilo	17 min	40 min	2 h 20 min
"	+ 1 Mol "	1 h	2 h 25 min	6 h
Tetra-n-butilortotitanato	+ 1 Mol "	1 h 47 min	1 h 57 min	6 h
"	+ 1 Mol de diacetonalcohol	1 h 35 min	4 h	> 8 h
"	+ 1 Mol de diacetilo	3 h	24 h	

T A B L A 2

338715



-11- Pa.

	Ejemplos						Como comparacion			
	1	2	3	4	5	6	A	B	C	D
Siloxano básico 700 000 cP	47,8	47,8	47,8	-	-	51,0	59,3	53,3	54,5	55,6
" 15 000 cP	-	-	-	64,6	64,6	-	-	-	-	-
2 500 cP	8,7	8,7	8,7	-	-	-	-	-	-	-
30 cP	-	-	-	-	-	10,2	11,0	10,7	11,8	11,1
Material de relleno Q	26,1	26,1	26,1	17,3	17,3	20,4	23,0	21,0	24,7	22,3
" S	-	-	-	5,2	5,2	-	-	-	-	-
" T	4,3	4,3	4,3	-	-	4,1	-	4,3	-	-
Humectador	6,1	6,1	6,0	6,0	6,0	5,3	6,0	5,6	6,1	5,8
Dilaurato estannoso de dibutilo	0,9	0,9	0,6	0,9	-	0,9	0,7	0,8	0,9	0,9
Octoato de estaño	-	-	-	-	0,9	-	-	-	-	-
Complejo de tetraetilortotitanato	6,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
" " tetraisopropilortotitanato	-	-	-	-	6,0	-	-	-	-	-
" " tetra-n-butilortotitanato	-	-	6,5	-	-	8,1	-	-	-	-
" " tetrahexilortotitanato	-	-	-	6,0	-	-	-	-	-	-
" " tetra-n-butilortocirconato	-	6,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetra-n-butilortotitanato								4,3	-	-
n-butilpolititanato								-	2,0	-
aluminio-o-sec.butilato								-	-	4,3

T A B L A 2

338715

		1
Siloxano básico	700 000 cP	47,8
"	15 000 cP	-
	2 500 cP	8,7
	30 cP	-
Material de relleno Q		26,1
"	S	-
"	T	4,3
Humectador		6,1
Dilaurato estannoso de dibutilo		0,9
Octoato de estaño		-
Complejo de tetraetilortotitanato		6,1
"	" tetraisopropilortotitanato	-
"	" tetra-n-butilortotitanato	-
"	" tetrahexilortotitanato	-
"	" tetra-n-butilortocirconato	-
Tetra-n-butilortotitanato		
n-butilpolititanato		
aluminio-sec.butilato		

-11- 82



31 MAR. 1961



338715

31 MAR. 1961

Tabla 2

	Ejemplos						Como comparacion			
	1	2	3	4	5	6	A	B	C	D
	47,8	47,8	47,8	-	-	51,0	59,3	53,3	54,5	55,6
	-	-	-	64,6	64,6	-	-	-	-	-
	8,7	8,7	8,7	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	10,2	11,0	10,7	11,8	11,1
	26,1	26,1	26,1	17,3	17,3	20,4	23,0	21,0	24,7	22,3
	-	-	-	5,2	5,2	-	-	-	-	-
	4,3	4,3	4,3	-	-	4,1	-	4,3	-	-
	6,1	6,1	6,0	6,0	6,0	5,3	6,0	5,6	6,1	5,8
llo	0,9	0,9	0,6	0,9	-	0,9	0,7	0,8	0,9	0,9
	-	-	-	-	0,9	-	-	-	-	-
anato	6,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
totitanato	-	-	-	-	6,0	-	-	-	-	-
otitanato	-	-	6,5	-	-	8,1	-	-	-	-
tanato	-	-	-	6,0	-	-	-	-	-	-
ocirconato	-	6,1	-	-	-	-	-	-	-	-
								4,3	-	-
								-	2,0	-
								-	-	4,3

- 12 -
338715

NOTA



31 MAY 1966

- 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, con fecha 1 de abril de 1966, N^o F 48 830 IVc/39b; 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 2^o Certificado de Adición en España, sobre: Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n^o 309.062, concedida el 5 de abril de 1965, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ELASTOMEROS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1^a.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal N^o 309.062, concedida el 5 de abril de 1965, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ELASTOMEROS", caracterizadas porque comprenden adicionar a las masas de elastómeros, de un 1 a un 15 % en peso, referido a la masa total, de un compuesto complejo de titanio, circonio o aluminio, que se obtiene si un alcohol alifático o cicloalifático, en caso dado amino- o hidroxisustituido, o un alcoholato derivado de un fenol, o bien un fenolato de los metales mencionados o hidrolizado parcial de los mismos, se mezcla con una alfa- ó beta-dicetona, un alfa- ó beta-cetoalcohol, un

338715



5. ácido alfa- ó beta-cetónico ó un alfa- ó beta-cetona-
to de alquilo, en una proporción cuantitativa de 1 has-
ta 4 Moles del compuesto ceto difuncional por átomo-
-gramo del metal, y preferentemente 2 Moles de acetoace-
tato de etilo por átomo-gramo de titanio.

10. 2ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la
patente principal nº 309,062, concedida el 5 de abril
de 1965, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ELAS-
TOMEROS"; tal y como queda sustancialmente descrito en
la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máqui-
na por una sola cara.

Madrid

31 MAR. 1961

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBO Y MODET

Firmados F. Hernández Rutz

