



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No.N.19365.

341204

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de una composición para el tratamiento de superficies".

- - - - -

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

- - - - -

Este invento se refiere a un procedimiento de obtención de nuevas y útiles composiciones para el tratamiento de superficies, y más especialmente, a un procedimiento de obtención de composiciones de esta naturaleza, de organopolisiloxano.

341204



- Se conoce y se encuentran facilmente en el comercio, una gran variedad de composiciones adecuadas para usarse en los tratamientos de superficies de materiales tales como tejidos, géneros fieltros de punto, de fibras naturales o sintéticas, sobre la base de organopolisiloxano. Para algunas de estas aplicaciones, incluyendo el tratamiento del papel, es conveniente, entre otras cosas, que las composiciones empleadas tengan un ritmo rápido de curado a temperaturas no demasiado elevadas, y sean resistentes al despegue por abrasión, inmediatamente después del curado. Aunque se dispone de muchas composiciones dotadas de un ritmo rápido de curado, las hasta ahora disponibles especialmente al aplicarse al papel, han tenido poca resistencia a la retirada o soltura, o abrasión, inmediatamente después del curado, aunque esta resistencia, en algunos casos, se haya desarrollado más adelante.
- 5. de punto, de fibras naturales o sintéticas, sobre la base de organopolisiloxano. Para algunas de estas aplicaciones, incluyendo el tratamiento del papel, es conveniente, entre otras cosas, que las composiciones empleadas tengan un ritmo rápido de curado a temperaturas no demasiado elevadas, y sean resistentes al despegue por abrasión, inmediatamente después del curado.
 - 10. Aunque se dispone de muchas composiciones dotadas de un ritmo rápido de curado, las hasta ahora disponibles especialmente al aplicarse al papel, han tenido poca resistencia a la retirada o soltura, o abrasión, inmediatamente después del curado, aunque esta resistencia, en algunos casos, se haya desarrollado más adelante.
 - 15. resistencia a la retirada o soltura, o abrasión, inmediatamente después del curado, aunque esta resistencia, en algunos casos, se haya desarrollado más adelante.

- Un objeto de este invento es proporcionar una composición susceptible de curarse rapidamente a una temperatura no demasiado elevada. Otro objeto es proporcionar una composición que, al aplicarla a una superficie y curarla, resista la retirada o soltura por abrasión y proporcione una película más dura que las anteriores. Otro objeto es facilitar un procedimiento para el tratamiento de superficies y, más particularmente las de papel, con dicha composición.
- 20. temperatura no demasiado elevada. Otro objeto es proporcionar una composición que, al aplicarla a una superficie y curarla, resista la retirada o soltura por abrasión y proporcione una película más dura que las anteriores. Otro objeto es facilitar un procedimiento para el tratamiento de superficies y, más particularmente las de papel, con dicha composición.
 - 25. para el tratamiento de superficies y, más particularmente las de papel, con dicha composición.

- De acuerdo con este invento, estos objetos se consiguen por medio de una composición que contenga, en peso, 100 partes de un diorganopolisiloxano, que tenga por lo menos dos grupos hidroxilo acoplados
- 30. que tenga por lo menos dos grupos hidroxilo acoplados



341204

- a distintos átomos de silicio, por molécula, y de una viscosidad no inferior a 3.000 centipóises a 25°C; de 1 a 20 partes de monoorganopolisiloxano de viscosidad no superior a 1.000 centipóises a 25°C; 1 a 20 partes
5. de un compuesto aminoalcoxi-silicio, y 5 a 20 partes de un acilato organo-estaño, en un disolvente orgánico.

- En algunos casos, por ejemplo cuando se precisa la máxima facilidad de soltura, se prefiere que la viscosidad del diorganopolisiloxano no sea inferior
10. a 500.000 centipóises a 25°C. Si se hallan presentes, como puede ocurrir, más de dos grupos hidroxilo por molécula, dos o más de ellos pueden acoplarse al mismo átomo de silicio, siempre a condición de que existan por lo menos dos grupos hidroxilo unidos a átomos de
15. silicio diferentes. Se prefiere también que exista un grupo hidroxilo acoplado a cada átomo de silicio terminal de la cadena.

- El diorganopolisiloxano, aunque constituido esencialmente por unidades diorganosiloxanilo, puede
20. contener también una pequeña proporción de átomos de silicio trifuncionales, acoplados a un solo organo-grupo, a condición de que la cantidad de los mismos no sean suficiente para destruir la solubilidad del diorganopolisiloxano en el disolvente orgánico elegido.
25. Los organo-grupos del di-organopolisiloxano, pueden ser alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, alquenilo, cicloalquilo o cicloalquenilo, o grupos tales que contengan una variedad de substituyentes, tales como halógenos o ciano. Los grupos adecuados incluyen, por ejemplo,
30. metilo, etilo, fenilo, vinilo, ciclohexilo, 3,3,3-

341204

31 MAY. 1967



-trifluorpropilo y clorofenilo. En muchos casos, se prefiere que, por lo menos la mayor parte y en algunos casos todos los organo-grupos, sean grupos metilo.

5. El mono-organopolisiloxano, se utiliza con preferencia en cantidad no inferior a 3 partes en peso. Puede ser lineal, o cíclico, o contener una proporción de ambos. Si se desea el monoorganopolisiloxano puede contener también una proporción, con preferencia no más de una proporción pequeña, de unidades diorganosiloxanilo, pero ha de contener, por lo menos, un átomo de hidrógeno unido a silicio, para cada tres átomos de éste.

15. Si es lineal, puede terminarse, por ejemplo, por grupos triorganosililo, diorganosililo o diorganohidroxisililo.

20. Los organo-grupos del monoorganopolisiloxano, pueden ser alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, alqueno o cicloalqueno. Los grupos adecuados susceptibles de usarse, incluyen por ejemplo metilo, etilo, fenilo, toluilo, bencilo y vinilo. Los siloxanos preferidos son los constituidos por unidades metilsiloxanilo, terminados por grupos trimetilsililo.

25. El compuesto aminoalcoxi-silicio, se utiliza, con preferencia, en una cantidad ponderal de 3 a 10 partes. El compuesto aminoalcoxi-silicio, puede ser cualquier compuesto de silicio que tenga uno o más de los grupos (R'R''N.R-) unido a uno ó más átomos de silicio, a través de un átomo de oxígeno, siendo R un grupo alquileno o constituido por grupos alquileno unidos por uno o más grupos -NR'', o átomos de oxígeno, y

30.

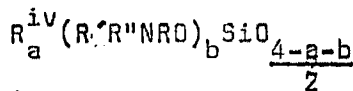


341204

Los compuestos adecuados incluyen por ejemplo,

- MeSi(O.CH₂CH₂NH₂)₃; Me₂Si(OCH₂CH₂NMe₂)₂;
- Me₃SiO.CH₂CH₂NH₂; PhSi(OCH₂CH[Et]NH₂)₃;
- 5. (EtNH.CH₂CH₂O)₃Si.CH₂.Si(O.CH₂CH₂NH₂)₃;
- (H₂N.CH₂CH₂O)₃Si.CH₂CH₂Si(O.CH₂CH₂NH₂)₃;
- (H₂N.CH₂CH₂O)₃Si.C₆H₄.Si(OCH₂CH₂NH₂)₃;
- CH₂=CH.Si(O.CH₂CH₂OCH₂CH₂NH₂)₃;
- 10. (H₂N.CH₂CH₂O)₂SiMe.SiMe.(OCH₂CH₂NH₂)₂;
- H₂N.CH₂CH₂OSiMe₂.SiMe(O.CH₂CH₂NH₂)₂; Si(O.CH₂CH₂NH₂)₄;
- (MeSi[O.CH₂CH₂.N.CHCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂]O)₄;
- C₁₄H₂₉Si(O.CH₂CH₂NH₂)₃;
- 15. Me₃SiO(SiMe[O.CH₂CH₂CH₂NH₂]O)₅₀SiMe₃;
- (H₂N.CH₂CH₂O.SiMe₂)₂O;
- Me₃SiO(SiMe[O.CH₂CH₂NH₂]O)₄₀(SiMe₂O)₅₈SiMe₃; y
- 20. Me₃SiO(SiMe[O.CH₂CH₂NH₂]O)₂₅(SiMe[OBu]O)₂₅.SiMe₃.

Los compuestos amino-alcoxisilicio preferidos, son los de fórmula media general



- 25. en la que R^{iv} es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo-oxi, R, R' y R'', son como antes se ha definido, a es cualquier número de 0 a 2, b es cualquier número de 0, 1 a 4, a + b no es superior a 4 ni inferior a 1,95, y el número total de átomos de carbono de los grupos
- 30. R, R', R'' y R^{iv} no es superior a 24. El grupo R^{iv} puede

341204



- ser alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, alquenilo, alcoxi, ariloxi, aralcoxi o cualesquiera de ellos que contenga substituyentes. Los grupos adecuados incluyen, por ejemplo, metilo, etilo, vinilo, fenilo, clorofenilo, fluorpropilo, bencilo, tolilo, metoxi, etoxi, butoxi y fenoxi.
- 5.

- En general, los compuestos aminoalcoxi-silicio preferidos, son los aminoetoximetilpolisiloxanos, en los que R^{iv} es un grupo metilo, a es 1,0 a 1,8, b es 0,3 a 1,0 y $a + b$ no es inferior a 2.
- 10.

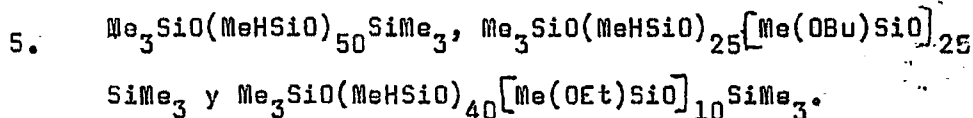
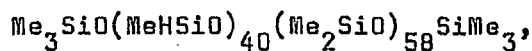
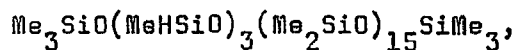
- Cuando el compuesto amino-alcoxi es un amino-alcoxipolisiloxano, puede prepararse por cualquiera de varios procedimientos. En un procedimiento, un amino-alcohol se hace reaccionar con un organopolisiloxano que contenga una proporción de átomos de hidrógeno ligados al silicio y con preferencia una viscosidad no superior a 1.000 centipoices, a 25°C. Los amino-alcoholes susceptibles de usarse para este procedimiento incluyen, por ejemplo: 2-aminostanol, 1-aminopropano-2-ol, 2-aminopropan-1-ol, 3-aminopropan-1-ol, 2-amino-2-metilpropan-2-ol, 2-amino-butan-1-ol, 2-metilaminoetanol, aminooctanol, aminooctadecanol, 2-(N,N-dietilamino)etanol, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, 2-(2-aminoetilamino)-etanol, N-(2-hidroxiethyl)-ciclohexilamina y 2-(N-bencilamino)etanol. Los organopolisiloxanos susceptibles de usarse para la preparación de los amino-alcoxipolisiloxanos, por este método, incluyen, por ejemplo, tetrametildisiloxano, tetrametilciclotetrasiloxano, pentametilciclopentasiloxano, hexametilciclohexasiloxano y los de fórmula general
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

341204

31 MAY 1957



media:

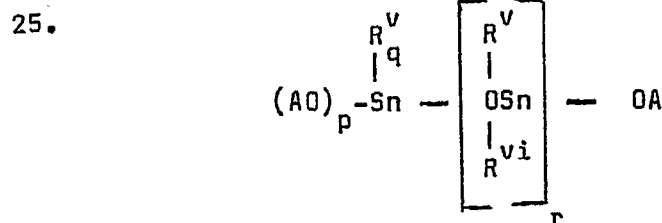


Otro método conveniente para obtener los aminoalcoxipolisiloxanos es por transesterificación de un alcoxipolisiloxano con un aminoalcohol. Esta transesterificación puede realizarse muy fácilmente a temperaturas elevadas a las que el alcohol desplazado se destila de la mezcla de reacción.

10. Un nuevo método para la obtención de los amino-alcoxipolisiloxanos, es por hidrólisis controlada de un organo(aminoalcoxi)silano solo o con un silicato aminoalquílico.

15. Cuando el compuesto aminoalcoxi es un silano, disilano, silmetileno, siletileno, silfenileno, silicato o polisilicato, puede prepararse convenientemente por transesterificación de un compuesto alcoxi silicio adecuado, con el aminoalcohol deseado.

20. El acilato organoestaño puede usarse en una cantidad de hasta 20 partes en peso. En general, se prefiere que sea de la fórmula general.



30. Cuando A es un grupo acilo, R^v y R^{vi} , que pueden ser

341204



- iguales o no, son grupos hidrocarbilo con preferencia grupos alquilo; p es 1 ó 2; q es 1 ó 2; $p + q$ es 3, y r es 0, 1 ó 2. En muchos casos, se prefiere utilizar un diacilato organo-estaño, y aunque se prefiere en general que los grupos R^V y R^{Vi} sean grupos alquilo, en muchos casos se prefiere también que sean grupos butilo u octilo. Es también preferido que el grupo acilo A sea alifático, por ejemplo tal como un grupo lauroilo, octoilo, 2-etil-n-hexoilo, butiroilo, propionilo, acetilo o formilo. En muchos casos se prefiere así mismo que los grupos acilo no tengan más de 5 átomos de carbono. Los acilatos especiales de estaño preferidos para muchos fines, incluyen diformiato de dibutil-estaño, diacetato de dibutil-estaño, dipropionato de dibutil-estaño, diformiato de di-n-octil-estaño, diacetato de di-n-octil-estaño y dipropionato de di-n-octil-estaño. Los acilatos de uso posible, incluyen también los aciloxiestannoxanos tales como por ejemplo el di-acetoxi-tetrabutildiestannoxano, diformoxi-tetrabutildiestannoxano, y diacetoxitetraoctildiestannoxano. Estos pueden prepararse haciendo reaccionar el óxido adecuado de organo-estaño con un ácido carboxílico y eliminando el agua formada durante la reacción.
- Otros acilatos de estaño adecuados, incluyen por ejemplo, el triacetato de butil-estaño y el triacetato de n-octil-estaño. En aplicaciones en las que el artículo tratado pueda someterse a frotamiento inmediatamente después del curado, se prefiere emplear un acilato de alquilo inferior, tal como por ejemplo dipropionato de dibutil-estaño, diacetato de dibutil-estaño,

341204



- diformiato de dibutil-estaño, diacetato de dioctil-estaño, o diformiato de dioctil-estaño, dado que así se obtiene una superficie no-untuosa inmediatamente, tanto si el baño de tratamiento acaba de prepararse
5. como en caso contrario. Esta superficie no-untuosa, puede conseguirse calentando por un tiempo tan reducido como 30 segundos a 110-120°C. En los casos en los que se utilice un acilato más elevado tal como un octolato, la no-untuosidad inmediata puede conseguirse solamente utilizando el baño de tratamiento dentro de unos 10 a 15 minutos después de su preparación. La superficie untuosa proporcionada por una solución vieja, sin embargo, puede convertirse en una película no-untuosa no-pegajosa, de 15 a 60 minutos después del curado. En los casos en que se desee un curado a temperatura baja, se prefiere utilizar diacetoxidibutildiestannoxano, o diacetoxidioctildiestannoxano.
- 10.
- 15.

- La composición puede curarse para películas adhesivas muy resistentes a la abrasión, por exposición a temperaturas de 150°C o superiores, durante pocos segundos, o a temperaturas inferiores durante periodos más prolongados, por ejemplo unos 15 segundos a 120°C, o alrededor de 1 minuto a 90°C. La temperatura elegida para el curado, dependerá desde luego de la aplicación a que las composiciones se destinan, y la velocidad de curado puede variarse entre amplios límites, variando la naturaleza y las proporciones de los componentes. Así, estas composiciones pueden usarse y son especialmente valiosas para emple
- 20.
- 25.
- 30.

341204

31 MAY 1967



arse en procesos tales como el tratamiento del papel, que puede llevarse a cabo continuamente a grandes velocidades, por ejemplo de hasta 152,5 m/minuto en las que es posible proporcionar un tiempo de permanencia de 15 a 30 segundos en una zona de caldeo de 110° a 120°C.

Las composiciones pueden usarse también para la obtención de películas adhesivas sobre otros soportes distintos, por ejemplo sobre películas de poliolefina o poliéster, tales como polipropileno o tereftalato de polietileno, metales por ejemplo aluminio, vidrio y cerámica.

Este invento se aclara más aún por los ejemplos siguientes, en los que todas las partes y porcentajes son en peso.

EJEMPLO 1

Se mezclan entre sí 100 partes de una solución en tolueno, de 10 partes de dimetilpolisiloxano lineal terminado en hidroxilo, de viscosidad 10⁷ centipoises a 25°C, 0,6 partes de un metilpolisiloxano lineal terminado en trimetilsililo, de viscosidad 20 centipoises a 25°C y una relación Me/Si de 1,8:1, 1,1 partes de la solución al 50% en tolueno de un aminobutoxipolisiloxano preparado como luego se describe, y 7,7 partes de una solución al 10% de diacetato de dibutil-estaño en tolueno.

Un papel vegetal, apergaminado, se revistió con la solución así preparada, para obtener un peso de silicona depositada de 0,7-1,0 g/m², y la capa se curó en un horno de tiro forzado de aire, a 120°C durante



341204

rante 30 segundos. La película de silicona así obtenida, resultó muy resistente al rozamiento con el dedo, no tiznaba cuando así se rozaba, y poseía excelentes propiedades de soltura, especialmente con respecto a los adhesivos sensibles a la presión.

5. Un laminado del papel revestido con silicona, y papel de etiquetas, revestido con un adhesivo sensible a la presión, se conservó sometido a una carga de 70 g/cm^2 , a una humedad relativa del 80% y a una temperatura de 60°C durante 6 días. La fuerza necesaria para separar una tira de 25 mm. de ancho del papel laminado, era de 18 g. La tira de papel revestida de adhesiva, así separada, se aplicó a una plancha de acero limpia y se dejó permanecer a 22°C durante 30 minutos. Para arrancar la tira de la plancha de acero, se precisó una carga de 200 g.

10. Para fines de comparación, una composición análoga preparada con los mismos materiales, pero excluyendo el aminobutoxipolisiloxano, se distribuyó del mismo modo sobre papel vegetal apergaminado y se curó en el mismo horno a 120°C durante periodos variables de 30 a 120 segundos. En todos los casos la película de silicona acusó una separación elevada, al rozarla con el dedo.

15. Preparación de Aminobutoxipolisiloxano

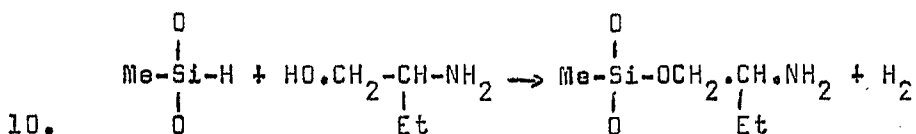
20. Una mezcla de 50 partes de 1 metilpolisiloxano lineal de 20 centipoises de viscosidad a 25°C , preparado por la cohidrólisis de 3,5 partes de trimetildiclorosilano y 96,5 partes de metildiclorosilano, 75 partes de 2-aminobutan-1-ol, y 125 partes de tolueno,



341204

se sometió a la agitación, a 22°C. A continuación se observó un enérgico desprendimiento de hidrógeno, y la solución se calentó. Al cabo de 8 horas, se ha

5. bia desprendido caso el volumen teórico de hidrógeno. a esperar de acuerdo con la ecuación siguiente, habiendo casi terminado el desprendimiento de hidrógeno.



La solución clara al 50% de producto, no desprendió hidrógeno por tratamiento posterior con un organohidrogenopolisiloxano, y el cloruro del mismo tenía una relación N/Cl de aproximadamente 1:1.

15. EJEMPLO 2

En lugar del aminobutoxipolisiloxano, se preparó, como luego se describe, una solución de composición análoga a la del ejemplo 1, utilizando 0,9 partes de una solución al 50% de aminoetoxipolisiloxano. Mediante esta solución se obtenía una capa no untuosa de excelente resistencia a la abrasión, por el roce con el dedo, al distribuirla sobre un papel vegetal apergaminado y curarla durante solamente 15 segundos a 120°C. El papel revestido con la misma solución, 4 horas después de mezclar entre sí los ingredientes, se comportaba del mismo modo.

Una tira de papel de 25 mm., de ancho, revestida con un adhesivo sensible a la presión por uno de sus costados, se colocó sobre el papel revestido de silicona, bajo una carga de 0,018 Kg/cm², durante un

30.

341204



- día a 220°C. Solamente se necesitaba una tracción de 10 g., para realizar la separación del laminado, y el papel adhesivo, en tira, separado, necesitaba una carga de 2.100 g, para llevar a cabo la separación de la lámina de acero, demostrando que el papel revestido de silicona tenía propiedades excelentes de soltura sin menos-cabar la pegajosidad del adhesivo sensible a la presión.
- 5.

Preparación de Aminoetoxipolisiloxano

10. Se agitó a 22°C, una mezcla de 122 partes de etanol-amina y 122 partes de tolueno, a la que se añadieron lentamente durante un periodo de 2 horas 120 partes de metilpolisiloxano lineal utilizado para la preparación del aminobutoxipolisiloxano, utilizado en el ejemplo 1. Se apreció un desprendimiento anérgico de hidrógeno, y la mezcla de reacción se calentó. Se añadieron otras 120 partes de tolueno después de completar la adición del metilpolisiloxano, y la mezcla se agitó durante otras 3 horas. La solución así obtenida, contenía 50% de aminoetoxipolisiloxano.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 3

- Un papel vegetal apergaminado, se revistió con una capa de solución de 100 partes del diorganopolisiloxano usado en el ejemplo 1, 6 partes del metilpolisiloxano empleado en el ejemplo 1, 4,4 partes del aminobutoxipolisiloxano usado en el ejemplo 1, y 7 partes de propionato de dibutil-estaño en 980 partes de tolueno. Se obtuvo una superficie adhesiva no untuosa de excelente resistencia a la abrasión, después de calentar el papel a 120°C durante 30 segundos.
- 25.
- 30.

341204



EJEMPLO 4

Se revistió un papel vegetal apergaminado, con una solución de 100 partes del dimetilpolisiloxa no usado en el ejemplo 1, 6 partes del metilpolisiloxano usado en el ejemplo 1, 5 partes de N-metilaminoetoxipolisiloxano, preparado como luego se indica, y 7 partes de diacetato de dibutil-estaño en 1.000 partes de tolueno. La capa se curó durante 30 segundos a 120°C, para obtener una superficie adhesiva, resistente a la abrasión.

Preparación de N-metilaminoetoxipolisiloxano

Se añadieron 26,3 partes de N-etiletanolamina, lentamente y con agitación, a 21,7 partes del metilpolisiloxano lineal, empleado en la preparación del aminobutoxipolisiloxano del ejemplo 1. La temperatura de la mezcla de reacción se conservó a 80°C, o inferior, regulando el ritmo de adición del aminoalcohol. Se desprendió la cantidad esperada de hidrógeno, durante 2 horas. El N-metilaminoetoxipolisiloxano, así obtenido, era un líquido claro y móvil.

EJEMPLO 5

En 1.080 partes de tolueno, se disolvieron 100 partes del dimetilpolisiloxano hidroxiterminado y 6 partes del metilpolisiloxano, utilizados en el ejemplo 1, 8 partes de un esterpolisilicato de 2-aminobutanol y 7 partes de diacetato de dibutil-estaño.

Un papel vegetal apergaminado se revistió con la solución así preparada, y luego se curó calentando durante 30 segundos a 120°C, para dar un revestimiento adhesivo de elevada resistencia a la abrasión.

341204



El esterpolisilicato, se preparó calentando juntas, sometidas a reflujo, 18,6 partes de polisilicato de etilo y 26,7 partes de 2-aminobutanol. Durante la reacción, se eliminaron por destilación 12,5 partes de etanol liberado.

EJEMPLO 6

En 1.080 partes de tolueno, se disolvieron 100 partes de dimetilpolisiloxano, terminado en hidroxilo, y 6 partes del metilpolisiloxano usados en el ejemplo 1, 7 partes de tetra(2-amino-etoxi)silano y 7 partes de diacetato de dibutil-estaño.

Un papel vegetal apergaminado, se revistió con la solución así preparada, y después de curarlo, calentando, durante 30 segundos, a 120°C se obtuvo un revestimiento adhesivo de elevada resistencia a la abrasión.

El tetra(2-aminoetoxi)silano, se preparó calentando juntas sometidas a reflujo, 40,2 partes de silicato de tetraetilo y 48,8 partes de 2-aminoetanol. Durante la reacción se eliminaron, por destilación, 36 partes de etanol liberado.

EJEMPLO 7

En 1.075 partes de tolueno, se disolvieron 100 partes del dimetilpolisiloxano, terminado en hidroxilo, y 6 partes del metilpolisiloxano, usados en el ejemplo 1, 6,5 partes de metil tri(2-aminoetoxi)silano y 7 partes de diacetato de dibutil-estaño.

Un papel vegetal apergaminado, se revistió con la solución así preparada, y luego se curó calentando a 120°C durante 30 segundos, para proporcionar

341204



una capa adhesiva de elevada resistencia a la abrasión.

El metil tri(2-aminoetoxi)silano, se preparó calentando juntas, sometidas a reflujo, 35,6 partes de metiltriatoxisilano y 36,6 partes de 2-aminoetanol.

5. Durante la reacción se eliminaron por destilación, 27 partes de etanol liberado.

EJEMPLO 8

10. Se prepararon tres soluciones mezclando entre sí 100 partes del dimetil polisiloxano, terminado en hidroxilo, empleado en el ejemplo 1, 6 partes del aminoetoxipolisiloxano, usado en el ejemplo 2, 7 partes de diacetato de dibutil-estaño, 1.100 partes de tolueno y una proporción de metilpolisiloxano; en las tres soluciones se usaron respectivamente, 6 partes de polisiloxano A, 20 partes de polisiloxano B y 20 partes de polisiloxano C.

15. Polisiloxano A - Era una mezcla constituida esencialmente por metilsiloxanos cíclicos $(\text{MeHSiO})_n$, en la que n es 4 a 6, y se preparó por cracking térmico del producto de hidrolisis de metildiclorosilano.

20. Polisiloxano B - Era un líquido de composición media $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{40}(\text{Me}_2\text{SiO})_{58}\text{SiMe}_3$ obtenido hidrolizando una mezcla de 1,75 partes de trimetilclorosilano, 37,4 partes de metildiclorosilano y 60,8 partes de dimetil diclorosilano.

25. Polisiloxano C - Era un líquido de composición media $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{24}(\text{Me}_2\text{SiO})_{34}\text{SiMe}_3$ preparado hidrolizando una mezcla de 2,9 partes de trimetilclorosilano, 37,5 partes de metildiclorosilano y 59,6 partes de dimetil-diclorosilano.

- 30.

341204



Las tres soluciones se usaron para revestir papel vegetal apergaminado, y el papel revestido se curó, durante 15-30 segundos, a 120°C. Las capas resultaron altamente resistentes a la abrasión, y proporcionaron una excelente soldadura del adhesivo sensible a la presión.

EJEMPLO 9

Se prepararon dos soluciones que contenían 100 partes de dimetilpolisiloxano, terminado en hidroxilo, 6 partes del metilpolisiloxano usado en el ejemplo 1, 6 partes del aminoetoxipolisiloxano usado en el ejemplo 2, y 7 partes de diacetato de dibutil-estaño, en 1.100 partes de tolueno. Los siloxanos, terminados en hidroxilo, utilizados en las soluciones tenían, viscosidades respectivas de 60.000 y 4.000 centipoises a 25°C.

Se revistió papel vegetal apergaminado con las soluciones, y en ambos casos se obtuvo una capa adhesiva resistente a la abrasión, después de un curado a 120°C durante 15 segundos,

La solución que contenía el siloxano, terminado en hidroxilo, de menor viscosidad se gelificó al cabo de 1 hora, y no pudo ya usarse; la otra solución en cambio permaneció utilizable durante 5 horas y conservaba todavía sus propiedades de curado rápido.

EJEMPLO 10

A partir de aminoalcoholes y de metilpolisiloxanos, se prepararon 8 soluciones al 50% de aminoalcoxisiloxanos en tolueno del modo siguiente:

341204



- En la preparación de las soluciones 1 a 7, el polisiloxano se añadió a la mezcla de aminoalcohol y tolueno. Al reducirse el desprendimiento de hidrógeno, las mezclas se calentaron a 80°C, durante 3 ho
5. ras. En el caso de la solución ocho, el butanol y 1/3 del aminobutanol, se hicieron reaccionar primero con el polisiloxano, a 80°C hasta cesar el desprendimiento de hidrógeno. El resto del aminobutanol se añadió a continuación y se continuó calentando hasta cesar
10. el desprendimiento de hidrógeno. Los componentes usados, fueron como sigue:
- Solución 1 - 6,3 partes del metilpolisiloxano usado en el ejemplo 1, 11,7 partes de 2-(dietilamino)etanol y 18 partes de tolueno.
15. Solución 2 - 6,3 partes del metilpolisiloxano usado en el ejemplo 1, 10,5 partes de 2-(2-aminoetoxi)etanol y 16,8 partes de tolueno.
- Solución 3 - 3,3 partes de metilpolisiloxano cíclico $(\text{MeHSiO})_n$, siendo $n = 4$ a 6, preparado por cracking
20. térmico del producto de hidrólisis del metildiclorosilano, 4,9 partes de 2-aminobutan-1-ol y 8,2 partes de tolueno.
- Solución 4 - 10 partes de 1,1,3,3-tetrametildisiloxano, 13,5 partes de 2-aminobutan-1-ol y 23,5 partes
25. de tolueno.
- Solución 5 - 10 partes de un metilpolisiloxano líquido de composición media $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_3(\text{Me}_2\text{SiO})_{18}\text{SiMe}_3$ preparado por hidrólisis de una mezcla de 2,17 partes de trimetilclorosilano, 3,45 partes de metildiclorosilano y 23,2 partes de dimetildiclorosilano, 1,7 partes
- 30.

341204

51 MAY



de 2-aminobutan-1-ol, 0,1 partes de trimetilsilano
lato de potasio, y 11,7 partes de tolueno.

5. Solución 6 - 6,3 partes del metilpolisiloxano usa-
do en el ejemplo 1, 7,5 partes de 3-aminopropan-1-
-ol y 13,8 partes de tolueno.

Solución 7 - 25 partes de un metilpolisiloxano flui-
do, de composición media $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{40}(\text{Me}_2\text{SiO})_{58}\text{SiMe}_3$
13 partes de 2-aminobutan-1-ol y 38 partes de tolu-
eno.

10. Solución 8 - 5 partes del metilpolisiloxano usado en
el ejemplo 1, 3,12 partes de n-butanol, 3,7 partes
de 2-aminobutan-1-ol y 11,8 partes de tolueno.

15. Se prepararon 8 soluciones cada una de las
cuales contenía 100 partes del dimetilpolisiloxano,
terminado en hidroxilo, y 6 partes del metilpolisi-
loxano líquido usado en el ejemplo 1, en 1.060 par-
tes de tolueno. A cinco de estas soluciones (A - E)
se añadieron 6 partes de diacetato de dibutil-estaño,
y a las tres soluciones restantes, (F - H) se añadie-
ron 11 partes de dioctoato de dibutil-estaño.

20. A continuación se prepararon composiciones,
mezclando una de las ocho soluciones A a H obtenidas
añadiendo el compuesto de estaño a soluciones A a H,
a una proporción de una de las soluciones 1 a 8; las
25. proporciones y soluciones se indican en la tabla I.

TABLA I

341204
TABLA I



<u>Solución de polisiloxano</u>	<u>Solución de compuestos de</u>
<u>catalizado</u>	<u>aminoalcoxisilicio</u>

		<u>nº.</u>	<u>Partes</u>
	A'	1	20
5.	B'	2	10
	C'	3	12
	D'	4	12
	E'	5	34
	F'	6	11
10.	G'	7	30
	H'	8	24

Las cinco composiciones primeras, proporcionaron todas las películas muy resistentes a la abrasión, cuando se revistió con ellas papel vegetal aperturado, y la composición se curó a 120°C durante 30 segundos. Los revestimientos así preparados, estuvieron también exentos de untuosidad inmediatamente después del curado, cuando las composiciones alcanzaron varias horas de vida. Las composiciones restantes proporcionaron todas películas no untuosas, con buena resistencia a la abrasión, al utilizarse de modo análogo y recién preparadas. Cuando estas últimas composiciones se utilizaron después de 1 hora de terminar su preparación, acusaron una tendencia a la untuosidad, que sin embargo desapareció a los 30 minutos, para dejar un revestimiento adhesivo muy resistente a la abrasión.

EJEMPLO 11

Se prepararon ocho soluciones (I a P) que contenían 100 partes del dimetilpolisiloxano, termina

341204



do en hidroxilo y 6 partes del metilpolisiloxano usadas en el ejemplo 1, en 1.000 partes de tolueno, a las soluciones I a N se les añadieron 6 partes, a la solución O 4,5 partes, y a la solución P 3 partes, respectivamente, del aminoetoxipolisiloxano usado en el ejemplo 1. Las mezclas I a P así obtenidas, se mezclaron luego con un acilato de estaño de la clase y en las cantidades indicadas en la tabla 2 siguiente:

TABLA II

<u>Mezcla</u>	<u>Acilato de estaño</u>	<u>Partes</u>
10. I	Triacetato de butil-estaño	7,5
J	Diformato de dibutil-estaño	6,0
K	Diformato de dioctil-estaño	8,5
L	Diacetoxitetrabutildiestannoxano	12
15. M	Diacetoxitetraoctildiestannoxano	6
N	Mezcla de Diacetoxitetrabutildiestannoxano, y Diacetoxihexabutiltriestannoxano	6,5
O	Diacetato de dioctil-estaño	5
20. P	Diacetoxitetrabutildiestannoxano	5

Cada una de las ocho composiciones así obtenidas, al distribuirse sobre papel vegetal apergaminado y tratarse a 120°C durante 30 segundos, proporcionó un revestimiento adhesivo, resistente a la abrasión.

25. En el caso de las mezclas I a N los curados a 120°C durante 15 segundos, o a temperaturas inferiores, por ejemplo 90°C durante 30 segundos, fueron adecuados para obtener películas no untuosas resistentes a la abrasión. La composición L, pudo curarse para una película de esta naturaleza, después de 30 segundos a 70°C.

30.

341204



La composición P, por el contrario, que contenía los mismos componentes proporcionó una película untuosa al curarse en dichas condiciones.

5. Así, resulta evidente que por la variación de la proporción de los componentes de las composiciones, pueden conseguirse adecuadamente una gran variedad de tipos distintos con características especiales.

10. Los estannoxanos utilizados, se prepararon como sigue:

Diacetoxitetra-butildiestannoxano

15. Se calentaron, sometidas a reflujo, 25 partes de óxido de dibutil-estaño, 6 partes de ácido acético y 30 partes de tolueno, se destiló 1,0 partes de agua de la mezcla, como mezcla azeotrópica con tolueno, y permaneció en la solución el diestannoxano, en forma de solución al 50%.

Mezcla de Diestannoxano y Triestannoxano

20. Se calentaron, sometidas a reflujo, 50 partes de óxido de dibutil-estaño, 10 partes de ácido acético y 60 partes de tolueno. El agua formada, se eliminó como mezcla azeotrópica con tolueno, dejando una mezcla de estannoxanos de composición media $\text{MeCOO} [\text{Sn}(\text{Bu})_2\text{O}]_{24}$ como en forma de una solución al 50% en tolueno.

Diacetoxitetraoctildiestannoxano

30. Se calentaron sometidas a reflujo, 25 partes de óxido de dioctil-estaño, 4,2 partes de ácido acético y 29 partes de tolueno, y el agua formada se eliminó como mezcla azeotrópica con tolueno. El diestannoxa

341204



no cristalizó de la solución al enfriar, y se añadieron 56 partes de tolueno, para proporcionar una solución del acilato al 25%.

N O T A

5. 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 Inglaterra con fecha y número siguientes: 31 de mayo de 1.966, nº 24226/66 acogiéndose por 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 sobre: "Procedimiento de obtención de una composición para el tratamiento de superficies"; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1ª.- Procedimiento de obtención de una composición para el tratamiento de superficies, caracterizado porque comprende mezclar, en peso, 100 partes de un diorganopolisiloxano con por lo menos 2 grupos hidroxilo ligados a distintos átomos de silicio, por molécula, y de una viscosidad no inferior a 3.000 centipoises a 25°C; de 1 a 20 partes de un mono-organopolisiloxano de viscosidad no superior a 1.000 centipoises a 25°C; de 1 a 20 partes de un compuesto aminoalcoxisilicio, y de 5 a 20 partes de un acilato de

341204



organo-estaño, en un disolvente orgánico.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la viscosidad del diorganopolisiloxano no es inferior a 500.000 centipoises a 25°C.

5. 3ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque existe un grupo hidroxilo ligado a cada átomo de silicio terminal de la cadena diorganopolisiloxánica.

10. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los grupos orgánicos del diorganopolisiloxano, son grupos alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, alquenilo, cicloalquilo o cicloalquenilo, o dichos grupos contienen halógenos o grupos ciano como substituyentes.

15. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque los grupos orgánicos son grupos etilo, fenilo, vinilo, 3,3,3-trifluorpropilo o clorofenilo.

20. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque, por lo menos, una gran proporción de los grupos orgánicos, o todos ellos, son grupos metilo.

25. 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el mono-organopolisiloxano está presente en una cantidad no inferior a 3 partes en peso.

30. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el mono-organopolisiloxano contiene una proporción de unidades diorganosiloxanilo.

341204



5. 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los grupos orgánicos en el mono-organopolisiloxano son grupos alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, alquénilo o cicloalquilo.
10. 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado porque los grupos orgánicos son grupos metilo, etilo, fenilo, toliilo, bencilo o vinilo.
10. 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado porque el mono-organopolisiloxano está constituido por unidades metilsiloxanilo, terminadas por grupos trimetilsililo.
15. 12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto aminoalcoxisilicio, se usa en una proporción de 3 a 10 partes, en peso.
20. 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto aminoalcoxisilicio es un compuesto que tiene uno o más de los grupos (R'R"NR) ligados a uno o más átomos de silicio a través de un átomo de oxígeno; R es un grupo alquileo o consiste en grupos alquileo unidos por uno o más grupos -NR"- o átomos de oxígeno y el átomo de oxígeno ligado al silicio y los átomos esenciales de nitrógeno están ligados a diferentes átomos de carbono; R' y R", que pueden ser iguales, o no, son hidrógeno o grupos alquilo cicloalquilo, aminoalquilo o hidroxialquilo, o un grupo monovalente constituido por grupos alquileo y alquilo unidos por uno o más grupos -NR"- o átomos de oxígeno, y R" es
- 25.
- 30.

341204



hidrógeno o un grupo alquilo que no contiene más de 5 átomos de carbono.

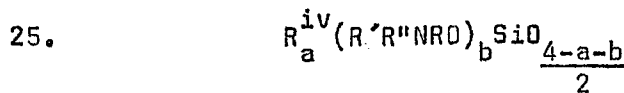
5. 14a.- Procedimiento según la reivindicación 13a, caracterizado porque los grupos R' y R" juntos, forman un solo grupo alquileno, o un grupo constituido por grupos alquileno unidos por uno o más grupos -NR"- o átomos de oxígeno.

10. 15a.- Procedimiento según la reivindicación 13a, caracterizado porque R es -CH₂CH₂- ó -CH₂CH(Et)- y R' y R" son hidrógeno, grupos metilo o etilo.

16a.- Procedimiento según la reivindicación 15a, caracterizado porque el grupo (R'R"NR-) es NH₂CH₂CH₂-.

15. 17a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto aminoalcoxi-silicio, se elige del grupo consistente en un aminoalcoxisilano, un aminoalcoxidisilano, un aminoalquilsilicato, un aminoalquilpolisilicato, un aminoalcoxipolisiloxano, un aminoalcoxisilfenileno o un aminoalcoxisilmetileno.

18a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13a a 17a, caracterizado porque el compuesto aminoalcoxi-silicio es de la fórmula general media



30. en la que R^{iv} es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbiloxi; R, R' y R" son como antes se ha definido; a es un número de 0 a 2; b es un número de 0,1 a 4; a + b no es superior a 4 ni inferior a 1,95, y el número to

341204



tal de los átomos de carbono de los grupos R, R', R'' y R^{iv} no es mayor de 24.

5. 19^a.- Procedimiento según la reivindicación 18^a, caracterizado porque el grupo R^{iv} es un grupo alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, alquerilo, alcoxi, ariloxi, o aralquiloxi, substituido, o no.

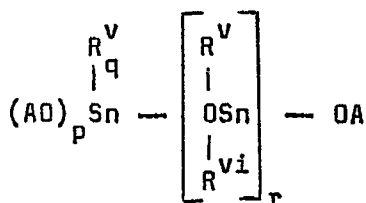
10. 20^a.- Procedimiento según la reivindicación 19^a, caracterizado porque el grupo R^{iv} es un grupo metilo, etilo, fenilo, vinilo, clorofenilo, fluorpropilo, bencilo, tolilo, metoxi, etoxi, butoxi o fenoxi.

15. 21^a.- Procedimiento según la reivindicación 20^a, caracterizado porque el compuesto aminoalcoxisilicio es un aminoetoximetilpolisiloxano en el que el grupo R^{iv} es un grupo metilo; a es 1 a 1,8; b vale de 0,3 a 1 y a + b no es inferior a 2.

20. 22^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 17^a a 19^a, caracterizado porque el compuesto aminoalcoxisilicio es un aminoalcoxipolisiloxano preparado haciendo reaccionar un aminoalcohol con un organopolisiloxano que contenga una proporción de átomos de hidrógeno unidos por átomos de silicio.

25. 23^a.- Procedimiento según la reivindicación 22^a, caracterizado porque el organopolisiloxano es de una viscosidad no superior a 1.000 centipoises a 25°C.

24^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el acilato de organo estaño es de la fórmula general



341204^{31 MAR}



en la que A es un grupo acilo; R^V y R^{Vi} , que pueden ser iguales o no, son grupos hidrocarbilo; p es 1 ó 2; q es 1 ó 2; $p + q$ es igual a 3 y r es 0, 1 ó 2.

- 25^a.- Procedimiento según la reivindicación
5. 24^a, caracterizado porque R^V y R^{Vi} son grupos alquilo.
- 26^a.- Procedimiento según la reivindicación
- 25^a, caracterizado porque R^V o R^{Vi} o ambos son grupos butilo u octilo.
- 27^a.- Procedimiento según cualquiera de las
10. reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el acilato organo-estaño es un diacilato diorgano-estaño.
- 28^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los grupos acilo A son grupos acilo alifáticos.
15. 29^a.- Procedimiento según la reivindicación
- 28^a, caracterizado porque los grupos A son grupos lauroilo, octoilo, 2-etil-n-hexilo, butiroilo, propionilo, acetilo o formilo.
- 30^a.- Procedimiento según la reivindicación
20. 28^a, caracterizado porque los grupos acilo no tienen más de 5 átomos de carbono.
- 31^a.- Procedimiento según la reivindicación
- 24^a, caracterizado porque el acilato organo-estaño se elige del grupo consistente en diformiato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dipropionato de dibutilestaño, diformiato de di-n-octilestaño, diacetato de di-n-octilestaño o dipropionato de di-n-octilestaño.
25. 32^a.- Procedimiento según cualquiera de las
30. reivindicaciones 1^a a 26^a y 28^a a 30^a, caracterizado

341204



porque el acilato de organo-estaño es un aciloxies
tannoxano.

5. 33ª.- Procedimiento según la reivindicación
32ª, caracterizado porque el aciloxiestannoxano es
diacetoxidibutildiestannoxano o diacetoxidioctildies
tannoxano.

10. 34ª.- Procedimiento de obtención de una com
posición para el tratamiento de Superficies; tal y
como queda sustancialmente descrito en la presente Me
moría.

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid,

31 MAY 1967

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY
D.º Firmado: F. Hernández Rúa