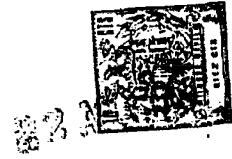


357468



PATENTE DE INVENCION

SC 3187.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de elastómeros organo-
silícicos"

Solicitante: RHONE-POULENC, S.A.,
entidad francesa, residente en:
22, Avenue Montaigne, Paris 8^e,
Francia.

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de elastómeros organosilícicos por vulcanización de organopolisiloxanos esencialmente lineales que comprenden grupos alqueno, con ayuda de oxaziridinas.

5.



ácido paracético, según el método descrito por EMMONS - Am. Chem. Soc. 79, 5739-5754 (1957). En esta fórmula, los símbolos R_1 , R_2 y R_3 , idénticos o diferentes, pueden representar el hidrógeno o bien radicales alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, sustituidos o no por grupos o átomos no susceptibles de perturbar la vulcanización. Más precisamente, se pueden mencionar los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terciobutilo, hexilo, isooctilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, ciclo-dodecilo, fenilo, nitrofenilo, toliilo, xililo, nafti-
5.
10. lo, bencilo, o incluso fenetilo.

R_1 , R_2 y el átomo de carbono del ciclo oxaziridínico pueden formar igualmente un ciclo, sustituido o no por grupos alquilo, tales como ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo.
15.

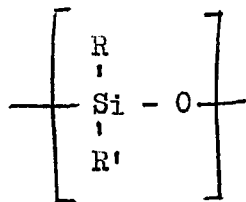
R_1 o R_2 pueden formar además con R_3 , el átomo de nitrógeno y el átomo de carbono del ciclo oxaziridínico, un heterociclo nitrogenado.

Entre las diferentes oxaziridinas que responden a la fórmula anterior, pueden citarse la N-metiloxaziridina, la dimetil N-isopropiloxaziridina, la dimetil N-ciclohexiloxaziridina, la N-ciclohexiloxaziridina, la terciobutil N-metiloxaziridina, la metiletil N-butiloxaziridina, la metiletil N-isopropiloxaziridina, la metil-etil N-feniloxaziridina o incluso la paranitrofenil N-etiloxaziridina.
20.
25.

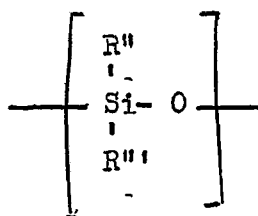
Los organopolisiloxanos susceptibles de ser vulcanizados según el presente procedimiento, pueden ser compuestos organosilícicos que comprenden esen-
30.



cialmente una pluralidad de motivos representados a continuación.



(1)



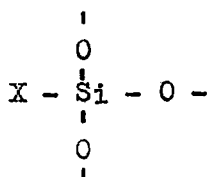
(2)

5. fórmulas en las que R y R', idénticas o diferentes, representan hidrógeno o radicales alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, R'' tiene uno de los significados dados para R y R', o representa un radical alqueniilo tal como vinilo o alilo y R''' es un radical alqueniilo. Además, R, R' o R'' pueden contener átomos o grupos funcionales, por ejemplo grupos nitri-
10. los o átomos de halógeno.

Estos organopolisiloxanos pueden presentar igualmente varios motivos (1) ó (2) idénticos o diferentes.

15. Las cadenas de los organopolisiloxanos que contienen una pluralidad de motivos (1) y (2) descritos anteriormente, éstas en general terminadas por grupos triorganosililo cuyos radicales orgánicos, idénticos o diferentes, son radicales R, R' ó R'''.

20. Igualmente es posible introducir en las concatenaciones siloxánicas una reducida proporción de grupos trifuncionales de fórmula:





en la que X representa R, R' ó R'''.

5. Estos compuestos organosilícicos, constituidos en su mayor parte por diorganopolisiloxanos del tipo aceite o goma, poseen una viscosidad medida a 25°C, comprendida entre 500 cPo y 30.000.000 cPo, preferentemente entre 20.000 cPo y 20.000.000 cPo y comprenden por término medio un doble enlace olefínico para 100 a 1.500, preferentemente 250 a 1.000, átomos de silicio.
10. Estas diferentes características tienen por objeto fijar campos preferentes pero no deberán tener un valor limitativo.
15. Como ejemplo de tales organopolisiloxanos se entenderá más particularmente aquellos en los que R y R' son radicales metilo o metilo y fenilo, R'' y R''' son, respectivamente, radicales metilo y vinilo, y especialmente aquellos que se constituyen de encadenamientos dimetilsiloxi limitados por grupos dimetilvinilsiloxi o metildivinilsiloxi.
20. La preparación de los organopolisiloxanos definidos anteriormente es bien conocida. Generalmente consiste en someter uno o más monómeros cíclicos tales como el octametilciclotetrasiloxano, el tetrametiltetrafenilciclotetrasiloxano, o el octafenilciclotetrasiloxano, a la acción de un agente de polimerización como la potasa en presencia de una cantidad determinada de un monómerocíclico insaturado tal como el tetrametiltetравinilciclotetrasiloxano, conjuntamente o no con un agente limitador de cadena. En
25. esta modalidad del procedimiento los grupos alqueni-
- 30.

22 AGO 1954

-6-

lo se encuentran repartidos de una forma estadística a lo largo de la cadena siloxánica.

- Estos grupos alqueniilo pueden así distribuirse de una forma más ordenada como por ejemplo
5. en extremos de cadena. Con tal fines posible operar como se ha descrito anteriormente sin utilizar monómero cíclico insaturado, pero empleando un limitador de cadena del tipo polisiloxano de cadena corta que comprende, al menos, un grupo alqueniilo
10. unido a cada átomo de silicio, tal como el heptavinil-1,3,5,7,9,11,13 monametilheptasiloxano o el nonavinil-1,1,3,5,7,9,11,13,13 heptametilheptasiloxano.

- La cantidad de oxaziridina puesta en práctica varía esencialmente según el número de dobles enlaces presentes en la goma. Por regla general, aunque estas prescripciones no sean limitativas, la utilización de 2 a 3 moléculas de oxaziridina por doble enlace olefínico es completamente apropiado.
- 15.

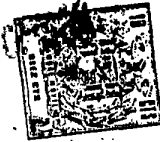
- Aunque la oxaziridina pueda emplearse sola, resulta igualmente posible adicionarla ciertos activadores tales como las sales metálicas de ciertos ácidos orgánicos como el octoato de hierro o de manganeso, por ejemplo.
- 20.

- La mezcla que contiene la goma de grupos alqueniilo, la oxazirina y eventualmente un activador es habitualmente adicionada, antes de su vulcanización, de diversos adyuvantes cuyo uso es bien conocido por el experto en el arte. Entre éstos, se citarán particularmente las cargas y especialmente
- 25.
- 30.



las cargas denominadas reforzadoras tales como las sílices de combustión o los aerogeles de sílice de gran superficie, eventualmente tratados por un derivado organosilícico.

5. Además de estas cargas reforzadoras pueden utilizarse igualmente sílices brutas trituradas, cuarzo triturado, alúmina, óxido de titanio, carbonato de calcio, grafito, negro de carbono, cloruro de polivinilo o polvo de corcho. Igualmente pueden añadirse pigmentos diversos así como sustancias denominadas antiestructura, tales como el dimetil (tetrametilendioxi) silano o los diorganopolisiloxanos de cadena corta que comprenden grupos hidroxilo por ejemplo.
10. Las composiciones así obtenidas son estables durante el almacenaje a temperatura ambiente y se las puede vulcanizar mediante calentamiento a una temperatura preferentemente superior a 125°C ya sea a presión atmosférica o bien a una presión del orden de 100 a 300 bares aproximadamente. El tiempo de vulcanización varía según la temperatura a la cual es llevada la composición. Para fijar ideas, puede precisarse que por término medio se sitúa entre 10 y 20 minutos cuando esta temperatura oscila entre 140 y 160°C.
15. Cuando la vulcanización ha concluido, resulta preferible continuarla por un recocido a 200-250°C, a fin de conferir una mayor estabilidad térmica a los productos elásticos obtenidos.
20. Los elastómeros obtenidos según el presente
- 25.
- 30.



5. procedimiento poseen excelentes propiedades mecánicas. Se distinguen especialmente por alargamientos a la rotura y resistencias al desgarre superiores a los obtenidos utilizando peróxidos como agentes de vulcanización, siendo la resistencia a la rotura prácticamente la misma en ambos casos.

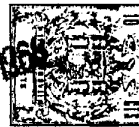
10. Los ejemplos que siguen, dados a título meramente ilustrativo, muestran la forma en que la invención puede llevarse a la práctica. En estos ejemplos la dureza Shore A se efectúa según la norma ASTM D 676-49 T y la resistencia al desgarre según la norma ASTM D 624-49 T probeta A. La resistencia y alargamiento a la rotura se miden con ayuda de probetas que tienen la forma de pesos de gimnasia H_3 como se indica en la norma francesa AFNOR T 46002.

15.

EJEMPLO 1 -

20. A siete fracciones de 100 g de una goma constituida de grupos dimetilsiloxi y de grupos metilvinilsiloxi repartidos al azar se incorporan con ayuda de un mezclador de cilindros, los adyuvantes siguientes:

- 25.
- 45 g de sílice de combustión tratada por octametilciclotetrasiloxano,
 - 1,75 g de dimetil (tetrametiletilenodioxi) silano,
 - 0,4 g de una mezcla de la misma goma que anteriormente y octoato de hierro en la proporción de 3,7%.
 - 1,45 g de una mezcla de la misma goma y octoato de manganeso en la proporción de
- 30.



1,8%.

Las fracciones enumeradas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 son adicionadas cada una de un agente vulcanizante como se indica a continuación:

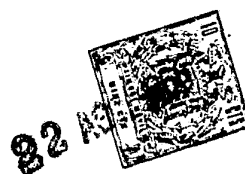
5.

Fracción	Agente vulcanizante
1	0,85 g de metiletil N-isopropiloxaziridina
2	0,85 g de isopropil N-terciobutiloxaziridina
3	0,85 g de isopropil N-isorpoloxaziridina
4	0,85 g de dimetil N-isopropiloxaziridina
5	1,8 g de una solución al 50% en un aceite silicona de peróxido de dicloro-2,4 benzilo
6	0,85 g de metiletil N-ciclohexiloxaziridina
7	0,85 g de pentametileno-3,3 oxaziridina.

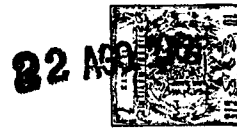
10.

15. Cada fracción es aplicada en los moldes planos de 2 mm de profundidad y calentada a 150°C para las fracciones 1, 2, 3, 4, 6 y 7 y a 125°C para la fracción 5, durante 15 minutos a una presión de 150 bares. Las láminas elásticas son a continuación sometidas a un recocido de 200 ó de 250°C durante 16 horas. Las propiedades mecánicas de las muestras obtenidas a partir de las diferentes fracciones están resumidas en el cuadro siguiente:

20.



		Alargamiento a la rotura en %	Resistencia al desgarre en Kg/cm	Resistencia a la rotura en Kg/cm ²
Antes del recoci do	Fracción 1	620	20	75
	Fracción 2	830	24	84
	Fracción 3	880	24	78
	Fracción 4	1170	32	83
	Fracción 5	485	15	86
	Fracción 6	710	27	90
	Fracción 7	1140	36	100
=====				
Después de 16 horas a 250°C	Fracción 1	500	23	80
	Fracción 2	660	24	87
	Fracción 3	680	29	80
	Fracción 4	620	22	80
	Fracción 5	360	16	75
	Fracción 6	480	24	71
Después de 16 horas a 200°C	Fracción 7	685	30	87



- La goma constituida de grupos dimetilsiloxi y de grupos metilvinilsiloxi repartidos al azar, ha sido preparada como sigue: se copolimerizan, en un reactor de dos litros, 1.000 g de octametildiclotetrasiloxano, 23 g de tetrametiltetravinildiclotetrasiloxano y 0,75 g de tetradecametilhexasiloxano. Esta operaci3n se efectua a 150°C durante 4 horas en presencia de 0,01 g de potasa. Al final de la polimerizaci3n se inyectan 5 litros de gas carb3nico en 5 minutos y despu3s se mantiene la mezcla agitada durante 15 minutos bajo atm3sfera de gas carb3nico. A continuaci3n se aaden 10 g de silice de precipitaci3n y se mezclan a 25°C durante 1 hora, y despu3s, siempre mezclando, se calienta a 200°C durante 7 horas, inyectando simultaneamente 250 l/h de nit3geno a fin de eliminar los productos volatiles. De esta forma se obtienen 850 g de una goma cuya viscosidad a 25°C es de 15.000.000 cPo y que contiene un doble enlace olefinico para 500 atomos de silicio.

20. EJEMPLO 2 -

- Se realiza la vulcanizaci3n de 100 g de una goma de grupos vinilo en los extremos de cadena con 0,85 g de metiletil N-isopropil oxaziridina despu3s de haber introducido las cargas indicadas en el ejemplo 1, y segun el m3todo operatorio de este mismo ejemplo. El elast3mero obtenido posee las propiedades mecnicas siguientes:



	Dureza Shore A	Resistencia a la rotura en Kg/cm ²	Alargamiento a la rotura en %	Resistencia al desgarre en Kg/cm
Antes del recocido	55	95	750	20
Después de 16 horas de recocido a 250°C.	62	80	630	24

La goma que contiene grupos vinilo en los extremos de cadena ha sido preparada por copolimerización según el ejemplo anterior de 1.000 g de octametildiclotetrasiloxano y de 1,67 g de heptavinil-1, 3,5,7,9,11,13 nonametildeptasiloxano. La goma obtenida posee un doble enlace olefínico para 700 átomos de silicio y su viscosidad a 25°C es de 16.000.000 cPo.

5.

EJEMPLO 3 -

10.

Se vulcanizan 100 g de una goma constituida de grupos dimetilsiloxi y difenilsiloxi así como de grupos metilvinilsiloxi repartidos al azar con 0,85 g de metiletil N-isopropiloxaziridina según el método operatorio del ejemplo 1, utilizando las cargas indicadas en este ejemplo. El elastómero obtenido posee las propiedades mecánicas siguientes:

15.



	Dureza Shore A	Resistencia a la rotura en Kg/cm ²	Alargamiento a la rotura en %	Resistencia al desgarrar en Kg/cm	
5.	Antes del recocido	54	96	650	29
10.	Después de 16 horas de recocido a 250°C.	64	84	480	24

- Se obtiene la goma constituida de grupos dimetilsiloxi y difenilsiloxi así como de grupos metilvinilsiloxi repartidos al azar calentando a 150°C,
15. 1.000 g de octametilsiloxano, 2,3 g de tetrametiltetrasiloxano, 0,75 g de tetradecametilhexasiloxano y 0,01 g de potasa. Al cabo de 1 hora de calentamiento se introducen en pequeñas porciones 150 g de octafenilsiloxano.
20. Se calienta durante 2 horas a 160°C, y después 2 horas a 200°C y se concluye la operación por inyección de gas carbónico y calentamiento a 200°C, bajo atmósfera de nitrógeno después de la adición de sílice, como se indica en el ejemplo 1. La goma obtenida presenta un doble enlace para 500 átomos de sílice y su viscosidad a 25°C es de 20.000.000 cPo.
- 25.

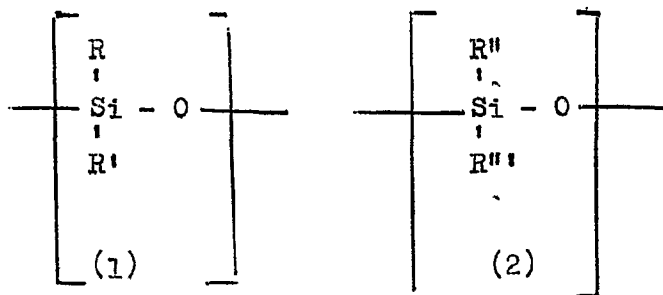
N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la prác-



5. tica, 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 Francia nº PV. 118.628 de 22 de agosto de 1.967, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ELASTOMEROS ORGANOSILICICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª - Procedimiento para la obtención de elastómeros organosilícicos, caracterizado porque comprende calentar una mezcla de organopolisilixanos, esencialmente lineales que contienen esencialmente una pluralidad de motivos recurrentes de fórmula:

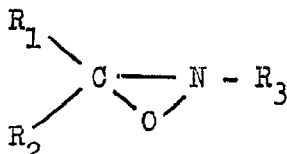


20. en las que R y R' pueden ser idénticas o diferentes y representan un átomo de hidrógeno o radicales alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, R'' tiene uno de los significados dados para R y R' o representa



un radical alqueno, tal como vinilo o alilo y R'' es un radical alqueno, pudiendo además llevar R, R' o R'' átomos o grupos funcionales, tales como grupos nitrilo o átomos de halógeno, con oxaziridinas de fórmula general:

5.



en la que R₁, R₂ y R₃ pueden ser idénticas o diferentes y representan un átomo de hidrógeno o radicales alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo sustituidos o sin sustituir por grupos o átomos incapaces de perturbar la vulcanización, pudiendo R₁, R₂ y el átomo de carbono del ciclo oxaziridínico formar un ciclo, sustituido o sin sustituir por grupos alquilo o formar entre R₁, R₂, R₃, el átomo de nitrógeno y el átomo de carbono del ciclo oxaziridínico, un heterociclo nitrogenado.

10.

15.

2ª - Procedimiento para la obtención de elastómeros organosilícicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid,

RHONE-POULENC, S.A.,

J. GOMEZ GODO Y GODEF
 p. p. Firmado GARCIA BRAYO