

PATENTE DE INVENCION

Le A 11 772-Sp.

37 16 69

-7



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>G</u>

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MASAS PLASTICAS DE
ORGANOPOLISILOXANO MOLDEABLES.

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

La presente invención se refiere a un procedi-
miento para preparar mezclas plásticas de organopoli-
siloxanos moldeables con determinados agentes endurecedo-
res, que, a temperaturas inferiores a 50°C bajo la pre-
sencia de agua, así como también del vapor de agua del

5.

371669

- 2 -



aire atmosférico, se transforman en un estado sólido elástico.

- Ya se conoce una serie de tales mezclas que se emplean para distintas finalidades. Ultimamente y cada vez en mayor escala, se utilizan para el relleno de ranuras y como masa de empaquetamiento o guarnición en la construcción.
5. Aquí, es necesario que el producto elástico endurecido se adhiera firmemente al cuerpo de construcción limítrofe y no se suelte del mismo al presentarse variaciones de forma, tal y como sucede, por ejemplo, bajo los cambios de temperatura.
10. En muchos casos, se ha logrado lo anterior mediante imprimación de las paredes de las grietas con agentes de revestimiento adecuados, constituyendo, sin embargo, el gasto que se produce para tal proceso de trabajo adicional, una desventaja.
15. Existe, por lo tanto, una necesidad en masas de organopolisiloxanos que den, tanto sobre materiales de construcción a base de silicatos como también sobre los materiales empleados recientemente, cada vez con más frecuencia, por ejemplo, para el revestimiento de paredes, tales como aluminio y acero aleado, y también sobre resinas sintéticas, sin un tratamiento previo, unos elastómeros de buena adherencia.
20. Entre las demás propiedades, aquí se debe prestar una especial atención a la duración de la deformabilidad plástica después de comenzado el efecto de la humedad que, por lo general, deberá ser de una magnitud de una media hora. Es deseable que entonces se forma una piel endurecida en la superficie libre que evite una recepción continua de suciedad y un deformamiento indeseado.
25. De las masas de la clase arriba descrita conocidas,
- 30.

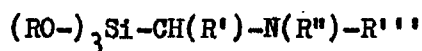


las que como agente endurecedor contienen un compuesto aciloxilícico tienen la desventaja de que al endurecer forman ácido libre y después del endurecimiento solo se adhieren firmemente sobre una serie limitada de materiales de construcción.

5. Aquellas masas conocidas cuyos agentes endurecedores son derivados silícicos de acilamidas o de oximas, si bien dan productos finales de reacción neutra, su capacidad de adhesión es inferior sin embargo a la de los productos anteriormente mencionados.

10. Las masas, asimismo conocidas, con aminosilanos o aminosilazanos como agentes endurecedores si bien muestran una mejor capacidad de adhesión forman durante la reacción de endurecimiento hidrolítico unas aminas de mal olor y ligeramente tóxicas.

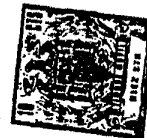
15. En la solicitud nº 359.329, ahora abandonada, se describió el empleo de nuevos endurecedores nitrogenados que conducen a elastómeros de propiedades de adhesión mejoradas, que se componen de compuestos de fórmula:



20. en la que R significa un resto alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, R' un átomo de hidrógeno, un resto alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono o un resto fenilo, R'' un átomo de hidrógeno o un resto metilo y R''' un átomo de hidrógeno, un resto alquilo, cicloalquilo, aminoalquilo, (metilamino)-

25. -alquilo, (dimetilamino)-alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono o un resto de fórmula $(RO-)_3Si-CH(R')-$ o de fórmula $(RO-)_3Si-CH(R')-N(R'')-CH_2-CH_2$.

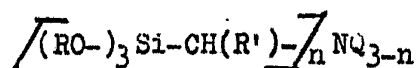
Un ventajoso desarrollo ulterior de este procedi-



- miento consiste ahora en que se emplean aquellos agentes endurecedores nitrogenados en los cuales ciertas aminas primarias están sustituidas en el nitrógeno dos o tres veces por restos de hidrocarburo trialcoxisilílico. De esta manera se
5. obtiene un gasto más reducido para las aminas, en parte muy costosas, y, como los agentes de endurecimiento tienen un peso molecular mayor y las masas moldeables mezcladas con ellos contienen menos nitrógeno amínico, se reduce más aún la toxicidad, ya de por sí reducida de los derivados amínicos, y las molestias por el olor durante su empleo, en comparación con las masas moldeables hasta ahora conocidas. Además ofrece el procedimiento mejorado la ventaja, frecuentemente importante de que los productos elásticos obtenidos según el mismo son transparentes.
- 10.

15. El objeto de la invención son, por lo tanto, masas moldeables, obtenidas por mezcla de α, ω -dihidroxipoli-(diorganosiloxano), que adicionalmente a sus unidades de diorganosiloxano puede contener también hasta 10 mol-% de unidades de siloxano de fórmula $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$, y un compuesto organosilícico nitrogenado, como agente de endurecimiento, en caso dado en mezcla con materiales de carga, en caso dado, también en mezcla con un α, ω -bis-(trimetilsiloxi)-poli-(diorganosiloxano), que se caracterizan porque el agente endurecedor nitrogenado es uno de fórmula:
- 20.

25.



- en la que n significa 2 ó 3, R es un resto alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, R' es un átomo de hidrógeno, un resto alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, un resto ciclohexilo ó un resto fenilo y Q significa un resto alquilo
- 30.



ó alquenido con 2 hasta 4 átomos de carbono, un resto aralquilo con 7 hasta 10 átomos de carbono, un resto dimetilaminoalquilo con 2 hasta 4 átomos de carbono en el resto alquileo ó un resto metoxi- ó etoxietilo ó -propilo.

5. Las proporciones cuantitativas de los componentes mencionados son análogas a las de las masas conocidas. Por regla general el polisiloxano con radical hidroxilo terminal se mezcla con un 2 hasta un 25 % en peso de agente endurecedor, basado en el peso del polisiloxano. A ésto se agrega,
10. en la mayoría de los casos, una cantidad que asciende hasta un 135 % de materiales de carga que pueden ser activos, tales como ácido silícico finamente dispersado, ó inactivos, tales como óxido de cinc ó carbonato de calcio, ó mezclas de tales. Según las exigencias con respecto a las propiedades mecánicas del producto endurecedor se pueden agregar cantidades considerables, por ejemplo, un 50 % de α, ω -bis-(trimetilsiloxi)-poli-(diorganosiloxano) como reblandecedor. Para obtener productos áltamente elásticos se recomienda la selección de aquellos polisiloxanos con radical hidroxilo terminal que, como antes se ha mencionado, contengan unidades de $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$. Pero también se pueden adicionar a las masas, en forma en sí conocidas, para acelerar la reacción de endurecimiento, unos compuestos metálicos adecuados, especialmente dicarboxilatos dialquilestannosos.
- 15.
- 20.
25. La preparación de las masas, según la presente invención, se realiza asimismo en forma conocida amasando, por lo general, primero los componentes ampliamente libres de agua de efecto no endurecedor, para formar una pasta base, a ésta se añade finalmente el agente endurecedor y a continuación se desgasifica la mezcla total mediante disminución de
- 30.

37 1669

- 6 -



la presión a temperatura ambiente.

Estas masas son almacenables bajo exclusión de agua. Llevadas para su uso a la intemperie forman, de acuerdo con las exigencias de las técnicas de aplicación, después del transcurso de un período de 15 minutos hasta 2 horas, en su superficie una piel coherente y solidifica en un tiempo prudencial, es decir, en 24 horas en 2 hasta 6 milímetros de profundidad, progresivamente a cuerpos moldeados ó revestimientos elásticos adherentes a bases de silicatos, muchos metales y algunos materiales orgánicos. Aquí, no desprenden ácidos ni aminas. El olor propio de los agentes endurecedores, contenidos en ellos según la presente invención, es débil debido a su reducida presión de vapor.

5. Para algunas finalidades de empleo, especialmente para el relleno de grietas, son, de las masas moldeables descritas, especialmente adecuadas aquellas en las cuales el agente de endurecimiento en un compuesto alquencilamino ó aralquilamino, ya que el tiempo hasta la formación de una piel sobre la superficie libre de la masa se ajusta especialmente bien a las necesidades de la técnica de aplicación.

10. Los agentes de endurecimiento empleados en los siguientes 4 ejemplos denominados E1, E2, E3 y E4 se obtienen de la manera siguiente.

Agente de endurecimiento E1

15. Fórmula:
$$\left[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\right]_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$$

20. Se calienta una solución de 425 g (2 moles) de clorometiltrietoxisilano y 57 g (1 mol) de alilamina en 1 litro de trietilamina durante 60 horas hirviendo al reflujo y a continuación se separa por filtración el cloruro trieti-

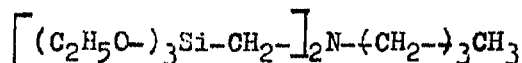


lamónico precipitado. Del filtrado se obtiene por destilación de 0,3 hasta 0,4 Torr, entre 110 y 120°C, una fracción de la composición indicada en la fórmula.

Agente de endurecimiento E2

5.

Fórmula:



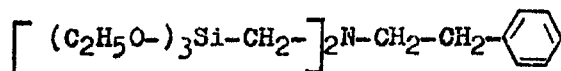
Se calienta una mezcla de 425 g (2 moles) de clorometiltrietoxisilano, 73 g (1 mol) de n-butilamina y 809 g (8 moles) de trietilamina durante 24 horas bajo reflujo a unos 85°C y después se separa por filtración el cloruro trietilamónico precipitado. Del filtrado se obtiene por destilación fraccionada a 0,6 Torr entre 107 y 112°C un líquido claro, incoloro, de la composición de la fórmula indicada.

10.

Agente de endurecimiento E3

15.

Fórmula:



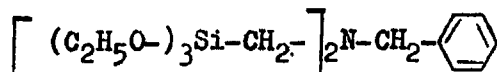
Se calienta una mezcla de 425 g (2 moles) de clorometiltrietoxisilano, 121 g (1 mol) de 1-amino-2-feniletano y 1483 g (8 moles) de tri-n-butilamina durante 8 horas hasta hervir bajo reflujo. Después de separar la sal amónica se obtiene por destilación fracciona a 0,8 Torr, entre 152 y 159°C un líquido claro, incoloro de la composición de la fórmula indicada.

20.

25.

Agente de endurecimiento E4

Fórmula:



Se calienta una mezcla de 425 g (2 moles) de clorometiltrietoxisilano, 109 g (1 mol) de bencilamina y 1214 g

30.



- (12 moles) de trietilamina durante 6 horas hasta hervir bajo reflujo y después se separa por filtración la sal precipitada. Del filtrado se obtiene por destilación fraccionada a 0,45 Torr, entre 137 y 145°C un líquido claro, incoloro de la composición de la fórmula indicada.
- 5.

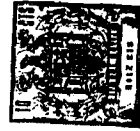
- Para las mezclas según los ejemplos 1 hasta 4 y en los ensayos comparativos A hasta D, mencionados a continuación, se empleó una "pasta base" que se componía de 1590 g de α, ω -dihidroxipoli-(dimetilsiloxano) de 18000 cSt de viscosidad a 20°C, 600 g de α, ω -trimetilsiloxipoli-(dimetilsiloxano) de 1000 cSt de viscosidad a 20°C, de 200 g de ácido silícico finamente dispersado y 234 g de carbonato cálcico finamente moldurado y que contenía un 0,06% en peso de agua.
- 10.

15. EJEMPLO 1

- Se mezclan 5 g del agente de endurecimiento E1 con 100 g de la pasta base anteriormente descrita y se obtiene así una masa moldeable que, al ser almacenada bajo exclusión de humedad, después de 4 meses, sigue invariable, al aire libre de 20°C y un 50 hasta un 60 % de humedad relativa del aire forma, en el plazo de unos 45 minutos, una piel coherente en la superficie.
- 20.

- Para la comprobación de la capacidad de adhesión se aplicaron de esta masa moldeable unas capas de 4 mm de espesor, 20 mm de anchura y 50 mm de longitud sobre una serie de materiales que se mencionan en la tabla a continuación.
- 25.

Estas capas se habían transformado después de 24 horas en cuerpos sólidos elásticos.



371669

EJEMPLO 2

5. 5 g del agente endurecedor E2 se mezclan con 100 g de la pasta base anteriormente descrita. La masa moldeable así obtenida tiene la misma estabilidad al almacenamiento como el producto obtenido según el ejemplo 1, y forma bajo aire de 20°C y un 50 hasta un 60 % de humedad relativa del aire, en el plazo de unos 15 minutos, una piel coherente sobre la superficie. Sobre los materiales mencionados en la tabla y aplicados en la forma indicada en el ejemplo 1 con un grosor de 4 mm había endurecido totalmente esta masa moldeable en el plazo de 24 horas.

EJEMPLO 3

15. Se mezclan 5 g de agente de endurecimiento E3 con 100 g de la pasta base anteriormente descrita. La masa moldeable así obtenida tiene la misma estabilidad al almacenamiento como los productos obtenidos según los ejemplos 1 y 2. Aplicados sobre los materiales mencionados en la tabla adjunta en la forma indicada bajo el ejemplo 1 con un espesor de 4 mm forma esta masa bajo aire de 20°C y una humedad relativa del aire de un 50 hasta un 60 %, en el plazo de unos 20 minutos, una piel coherente sobre la superficie y está totalmente endurecida después de unas 30 horas.

EJEMPLO 4

25. Se mezclan 5 g de agente de endurecimiento E4 con 100 g de la pasta base anteriormente descrita y se obtiene así una masa moldeable de igual estabilidad al almacenamiento como se observa en los productos descritos en los ejemplos 1 hasta 3. Se forma al aire libre en el plazo de unos 40 minutos una piel coherente y que se ha endurecido en el transcurso de unas 40 horas en una profundidad de 4 mm.

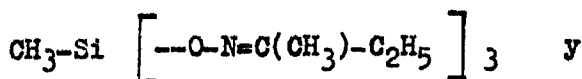


En la tabla siguiente se indican los resultados de una serie de ensayos de adhesión que se efectuaron con las masas mencionadas en los ejemplos 1 hasta 4, sobre distintos materiales de base. En igual forma se verificaron, como comprobación, una serie de masas moldeables conocidas mezcladas cada vez de 100 g de la misma pasta base tal como se emplea en estos ejemplos y:

5.

- A) 5 g de metiltriacetoxisilano,
- B) 5 g de metiltri-(ciclohexilamino)-silano,
- C) 5 g de un agente endurecedor de fórmula:

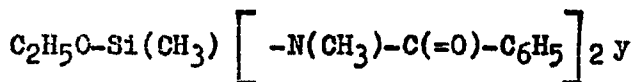
10.



0,8 g de dilaurato dibutilestannoso,

- D) 5 g de un agente endurecedor de fórmula:

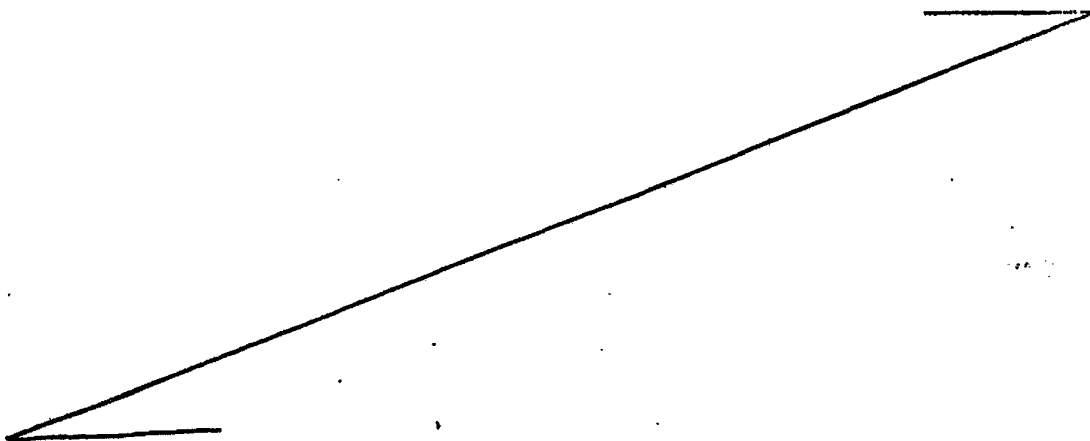
15.



0,3 g de dilaurato dibutilestannoso.

20.

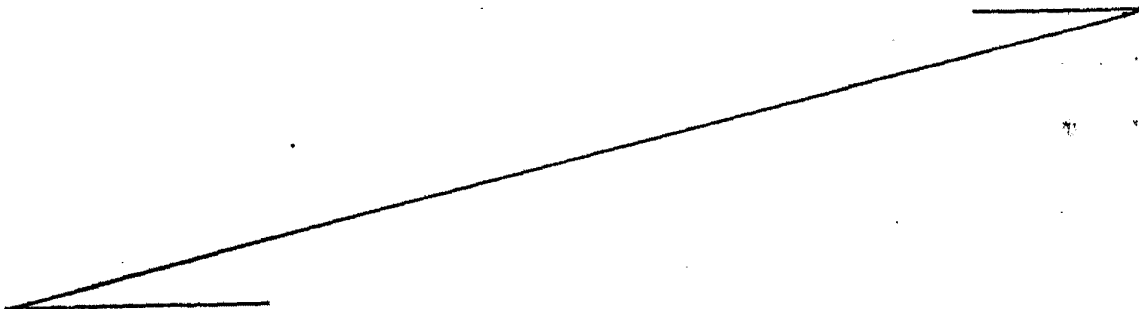
Las capas aplicadas sobre los materiales mencionados en la primera columna de la tabla no se pudieron separar de la base, tal y como se exige de una buena masa de relleno de grieta, después de 4 días en los casos señalados con " + " sin que se destruyeran los cuerpos moldeados, en los casos señalados con " e " se pudieron separar las capas sin destruirlas.





Adhesión sobre	Ejemplos				Comparación			
	1	2	3	4	A	B	C	D
Aluminio	+	+	+	+	+	+	o	o
Hierro	+	o	+	o	+	+	o	o
Acero aleado	+	o	+	+	o	o	o	o
Cinc	+	+	+	+	o	o	o	o
Niquel	+	+	o	+	o	o	o	o
Latón	+	+	+	+	+	o	o	o
Cobre	+	+	+	+	+	o	o	o
Cristal	+	+	+	+	+	+	+	+
Cerámica	+	+	+	+	+	+	+	o
Esmalte	+	+	+	+	+	+	o	o
Cemento de amianto	+	o	+	+	o	+	+	+
Elastómeros de siloxano endurecidos en caliente	+	+	+	+	+	+	+	o
Poliéster con fibra de vidrio	+	+	+	+	+	o	+	o
Resina fenólica	+	+	+	+	+	+	o	o
Cloruro polivinílico	o	+	+	o	o	o	o	o
Resina de estireno-butadieno-acrilnitrilo	+	+	o	o	o	o	o	o
Resina de acrilato	o	+	o	o	o	o	o	o
Policarbonato	o	+	+	o	+	o	o	o
Madera	+	+	+	+	o	+	o	o

- - - - -



37 16 69

- 12 -

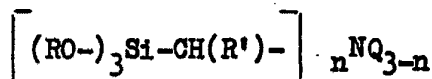


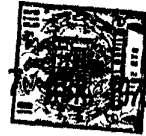
N O T A

=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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

5. Alemania con el nº P 17 94 197.8, de 20 de septiembre de 1968, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los
10. Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MASAS PLASTICAS DE ORGANOPOLISILOXANO MOLDEABLES; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1.- Procedimiento para preparar masas plásticas de organopolisiloxano moldeables, almacenables bajo exclusión de agua, que bajo los efectos del agua o del vapor de agua, así como también del aire, se transforman, ya a temperaturas inferiores a 50°C, en cuerpos moldeables elásticos o revestimientos, obtenidos por mezcla de α, ω -dihidroxipoli-(diorganosiloxano), que adicionalmente sus unidades de diorganosiloxano pueden contener hasta 10 moles % de unidades de siloxano de fórmula $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ con un compuesto organosilícico nitrogenado, como agente endurecedor, en caso dado, en
20. mezcla con agentes de carga y también, en caso dado, en mezcla con un α, ω -bis-(trimetilsiloxi)-poli-(diorganosiloxano), caracterizado porque como agente endurecedor nitrogenado se añade un compuesto de fórmula:
- 25.





- en la que n significa 2 ó 3, R significa un resto alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, R' significa un átomo de hidrógeno, un resto alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, un resto ciclohexilo o un resto fenilo y Q significa un resto alquilo o alquenilo con 2 hasta 4 átomos de carbono, un resto aralquilo con 7 hasta 10 átomos de carbono, un resto dimetil-aminoalquilo con 2 hasta 4 átomos de carbono en el resto alquileno o un resto metoxi- o etoxietilo o -propilo.
- 5.

- 2.- Procedimiento para preparar masas plásticas de organopolisiloxano moldeables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 10.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -7 ABR. 1973

15.

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MUDER
p. p. Firmador L. Gasta Firmador