

λ



372900

372900

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

MEMORIA DESCRIPTIVA

PATENTE DE INVENCION

DURACION : 20 AÑOS

OBJETO : "METODO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES DE ORGANO
POLISILOXANOS MODIFICADOS, CON PARTICULAS DE -
ENLACE TRANSVERSAL GENERADAS IN SITU "

A favor de : Stauffer - Wacker Silicone Corporation

Domicilio : ADRIAN, Michigan 49221 (U.S.A.)

Nacionalidad : NORTEAMERICANA

Inventor : D. JOHN CHARLES GETSON

OoOoOoOoOoOoO



372900

5 La presente invención, tal como su enunciado indica, se refiere a un método de obtención de composiciones de organopolisiloxanos modificados, con partículas de enlace transversal generadas in situ, de acuerdo con la descripción que del mismo se realice, que ha de entenderse en su más amplio sentido y no restrictivamente.

10 Los organopolisiloxanos modificados, con contenido de partículas de enlace transversal generadas in situ - se constituyen por injerto de monómeros olefínicos monofuncionales y polifuncionales, con organopolisiloxanos. Estas siliconas modificadas son resistentes al efecto solubilizante de los solventes.

15 La presente invención se refiere a los organopolisiloxanos modificados que contienen particulado de enlace transversal generado in situ. Estos organopolisiloxanos modificados pueden experimentar una nueva modificación, - para formar organopolisiloxanos tratables a temperatura ambiente, con características perfeccionadas.

20 Como es sabido, el particulado microscópico puede generarse in situ, en sistemas de organopolisiloxanos, - injertando monómeros en los organopolisiloxanos, en condiciones de reacción rigurosamente controladas, para obtener organopolisiloxanos estables que ostenten propiedades deseables, Así, en muchos casos, el particulado entonces formado, posee efecto reforzante y provoca una mejora notable-

25

372900



en propiedades tales como la resistencia a la tensión y la resistencia al desgaste. El efecto es particularmente pronunciado en los organo-polisiloxanos tratables a temperatura ambiente.

30 Mientras que estos polímeros modificados por injerto presenta algunas propiedades positivas, son inadecuados en otros aspectos, principalmente cuando se pretende una resistencia a los solventes. Los solventes ejercen, por lo general, efectos negativos sobre los polímeros modifica-

35 dos, en situación no tratada. Provocan el ablandamiento e hinchazón de las partículas y su posterior aglomerado, con un considerable incremento de la viscosidad. Finalmente puede producirse una inversión de fase completa, ya que las propiedades físicas son las que esencialmente corresponden

40 a un polímero termoplástico orgánico. Esto constituye un serio inconveniente para muchas aplicaciones, por ejemplo en las de revestimiento, en las que se pretende desleír -- con disolvente para poder extender con mayor facilidad.

45 Por este motivo, es interesante aportar organopolisiloxanos modificados que contengan particulado de enlace transversal. Objeto de esta invención, es el de ofrecer un método para la estructuración transversal del particulado generado in situ. Otra finalidad de esta invención es la de proporcionar organopolisiloxanos modificados, tratables-

50 a temperatura ambiente, que ostenten resistencia mejorada -

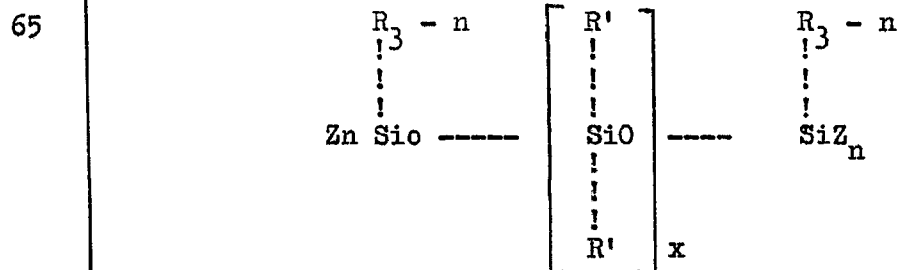
372900



a los disolventes.

Los objetivos propuestos, y otros que se irán desprendiendo de la descripción que sigue, se cumplen de conformidad con esta invención, y hablando generalmente, mediante la aportación de organopolisiloxanos modificados que contengan partículas de enlace transversal, generadas in situ. Estos organopolisiloxanos modificados, pueden constituirse por contacto de un organopolisiloxano con un monómero monofuncional polimerizable y un monómero polifuncional polimerizable en presencia de un iniciador radical libre, y en condiciones controladas.

Los organopolisiloxanos empleados en la etapa de injerto, pueden representarse por la fórmula:



en la que R, que pueden ser las mismas ó diferentes, representan radicales hidrocarburo monovalentes; las R', que pueden ser las mismas ó diferentes, representan radicales hidrocarburo monovalentes, radicales hidrocarburo monovalentes halogenados o radicales cianoalquilo; Z representa un grupo funcional que puede ser hidrolizable o condensable, como, por ejemplo, los grupos hidrógeno, hidroxilo, halógeno



372900

80 amino, aminoxi, amido, oximo, ariloxi, aciloxi o alcoxi; n es un número de 1 a 3 y x, un número de 1 a 20.000. En la formula precedente, R y R', que pueden ser las mismas ó diferentes, representan radicales orgánicos, tales como radicales alquilo, por ejemplo, radicales metilo, etilo, propilo, butilo y arilo, y también fenilo y toli-
también R' puede representar radicales hidrocarburo monovalentes halogenados, como el clorofenilo y similares.

85 Cualquier polímero organosiloxano, capaz de -
constituir radicales libres o emplazamientos activos con-
abstracción de hidrógeno, y sustancialmente exentos de -
experimentar cualquier tendencia a ulterior polimerización
90 en las condiciones aplicadas, puede emplearse en la fase -
de injerto. También es preferible que el polímero siloxano
esté sustancialmente libre de toda insaturación alifática;
sin embargo, una tal insaturación en bajo grado, no difi-
culta la reacción pretendida aún cuando pueda establecerse
una reacción neutralizadora. De preferencia, el organo-
95 polisiloxano debe tener radicales alquilo inferiores en-
lazados a los átomos silícicos, ya que éstos pueden lle-
varse mejor a la abstracción del hidrógeno, que otros. -
radicales.

100 Ejemplos de polímeros organosiloxano, y copo-
límeros apropiados, que pueden utilizarse en la formación
de polímeros modificados, son los flúidos siloxano hidro-
xilo completos (flúidos OH), flúidos metilfenilsiloxano,-
copolímeros de dimetilsiloxano, y unidades metilfenil ó-

372900



105 difenilsiloxano, con polímeros cerrados trimetilsiloxi de dimetilsiloxanos. Para aplicaciones de tratamiento a temperatura ambiente, son preferibles los siloxanos hídrosilo completos.

110 Aunque los organopolisiloxanos empleados en la forma de organopolisiloxanos modificados, pueden presentar una amplia gama de viscosidades, conviene que la viscosidad sea de 100 a 20.000 cps. y mejor, desde 250 a 10.000 cps. a 25°C.

115 El monómero monofuncional puede ser un monómero monocolefínico proliimerizable. Ejemplos de compuestos olefínicos apropiados, son los hidrocarburos lineales de bajo peso molecular, tales como el etileno, propileno, butileno; haluros de vinilo, como el fluoruro de vinilo y el cloruro de vinilo; ésteres vinílicos, como el acetato de vinilo; estireno, esterienos de anillo sustituido, y otros aromáticos, tales como la vinilpiridona y el vinil-*haftaleno*; ácido acrílico y sus derivados, incluyendo las sales, ésteres, amidas, y acrilonitrilo; compuestos N-vinilo, como el N-vinilcarbazol, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama; y compuestos de vinilsilicona, como el viniltrietoxisilano.

125 Pueden emplearse etilenos disustituídos del tipo $\text{CH}_2=\text{CX}_2$, incluyendo el fluoruro de vinilideno, cloruro de vinilideno, cianuro de vinilideno, ácido metacrílico y compuestos derivados de los mismos, tanto las sales, ésteres -

372900



130 y amidas, como la metacroleína, metacrilonitrilo y similares.

Los etilenos disustituídos del tipo $CHX=CHX$, como el carbonato de vinileno y distintos monómeros que polámerizan mejor en presencia de otros monómeros, como, por ejemplo, el anhídrido maléico, ésteres de ácidos maléico y fumarico, estilbena, indeno y cumarona, pueden utilizarse en la formación de estos polímeros modificados.

140 El monómero monofuncional, puede también ser una diolefina conjugada, tal como el 1,3-butadieno, isopreno o cloropreno, en tanto el segundo doble enlace de estos monómeros no es inmediatamente viable para la estructuración transversal.

145 Los monómeros de los tipos anteriormente mencionados, pueden usarse aisladamente o en combinaciones de dos, tres e incluso más, en la etapa de injerto. Las propiedades del producto modificado, dependen, por supuesto, de la naturaleza de los materiales monoméricos, así como de las cantidades empleadas en relación con el polímero organosiloxano.

150 Los monómeros polifuncionales, deben tener una funcionalidad ó por lo menos dos. La expresión "polifuncional" pretende englobar a los monómeros difuncionales y trifuncionales; es decir, monómeros que tengan, cuando menos, dos enlaces olefínicos no conjugados. De preferencia, los-



372900

155 grupos olefínicos deben tener una reactividad aproximada-
mente igual.

Ejemplos de monómeros polifuncionales adecuados, son los ésteres como el alilmetacrilato, alilacrilato, - dialiladipato, metalilacrilato, metalilmetacrilato, vinilacrilato, vinilmetacrilato; ésteres tales como el diviniléter de dietilenglicol; e hidrocarburos, como el divinilben-
160 ceno y el vinilciclohexano.

Son monómeros polifuncionales, especialmente apropiados, los ésteres de poliol del ácido acrílico y metacrílico, por ejemplo, el dimetacrilato de etileno, el diacrilato de tetrametileno, 1,3 dimetacrilato de butinelo, trime-
165 tacrilato de trimetilolpropano y tetrametacrilato de pentaeritritol.

El volumen de monómero polifuncional empleado en la formación de los organopolisiloxanos modificados de enla-
170 ce transversal, es bastante crítico; sin embargo, es conveniente que el régimen oscile entre 0,05 y 5 por ciento, y aún mejor, entre 0,1 y 1,0 por ciento, tomando como base el peso del monómero monofuncional, Cuando el volumen de monómero polifuncional excede a los límites anteriormente expresados, puede procurirse la gelificación del sistema.
175

La proporción del organopolisiloxano usado en la-

372900



180 fase de injerto, puede variar dentro de ambos límites; -
sin embargo, es preferible que el siloxano comprenda del
25 al 60 por ciento en peso de reactantes. Pueden emplear-
se proporciones más elevadas, pero las propiedades del si-
loxano modificado resultante, serán inferiores, Cuando el-
contenido de siloxano se encuentra por debajo del 25 por -
ciento de los reactantes, puede obtenerse un producto semi-
sólido inutilizable.

185 Al preparar los organopolisiloxano modificados
que se contemplan en esta invención, la operación de injere
to se verifica de un modo más expedito, sirviéndose de ini-
ciadores radicales libres, normalmente peróxidos orgánicos,
aunque pueden valer otros iniciadores radicales libres, co-
mo los compuestos azóicos. También puede usarse la radia-
190 ción ionizante para poner en marcha la formación de radica-
les libres.

Los iniciadores peróxido más idóneos, son los -
compuestos de la fórmula ROOH, ROOR, ó RCOOR, en la que
195 R es un radical orgánico. Ejemplos específicos de peróxi-
do que son operantes en esta invención, son los hidroper-
óxidos, tales como el hidroperóxido de t-butilo, hidrope-
róxido de cumeno e hidroperóxido de decalina; peróxidos -
dialquilo como el di-t-butilo y peróxido dicumilo; peróxi-
200 dos cíclicos tales como el ascaridol y 1,5-dimetilhexano-

372900



1,5 peróxido; perésteres como el t-butil perbenzoato, t-buti
peroxi isopropil carbonato y el t-butil peroctoato; ceto -
peróxidos, como la acetona peróxido y la ciclohexanona pe-
róxido. También pueden utilizarse diacil peróxidos, tales
205 como el peróxido de benzoilo.

El columnen de iniciador radical libre empleado,
no es crítico. Una cantidad tan pequeña como el 0,05 por-
ciento de los iniciadores peróxido más activos, basados en e
el peso de los monómeros, es idónea en la mayoría de los ca-
210 sos. En los que fuese deseable incrementar el régimen de -
reacción, podrá utilizarse por lo menos un 3 por ciento ó -
más de iniciador.

Aunque la temperatura aplicada no es crítica, con-
viene que el injerto y el enlace transversal se lleven a -
215 cabo a temperaturas por debajo de 150°C, y aún mejor a tem-
peraturas entre 50° y 150°C.

La preparación de los organopolisiloxanos modifi-
cados, puede verificarse en presencia ó ausencia de un sol-
vente orgánico inerte. Cuando se emplean monómeros reacti-
220 vos en la operación de injerto, puede utilizarse un solven-
te orgánico volátil, para controlar la temperatura de eva-
poración y reflujo. Cualquier solvente orgánico que entre -
en ebullición dentro de los límites situados entre 50° y -
150°C, y con una constante de transferencia de cadena relati-
225 vamente baja, puede emplearse en la gase de injerto.

372900



230 Ejemplos de solventes apropiados, son los hidro-
carburos aromáticos, como el benceno, tolueno, xileno; -
hidrocarburos aromáticos clorados, como el clorobenceno; -
hidrocarburos alifáticos, como el pentano, hexano, octano;
hidrocarburos cicloalifáticos, tales como el 1,1-dimetil-
ciclopentano, y el ciclohexano. Otros solventes que pueden
aplicarse, son los ésteres, como el acetato de metilo, ace-
tato de etilo, acetato de propilo, acetato de n-butilo, -
amilacetato, isoamilacetato, metilbutirato, y etilvalerato.

235 Cuando se usa un solvente, debe situarse entre -
los límites aproximados del 2 al 50 por ciento, y de pre--
ferencia, del 10 al 40 por ciento en peso de la composi--
ción, por ejemplo, solvente y reactantes.

240 El injerto y el eslabonamiento transversal, nor-
malmente se producen simultáneamente, en particular, cuan-
do todo el monómero polifuncional se encuentra presente -
durante la etapa inicial de injerto. En otra realización,
el monómero polifuncional puede añadirse a la composición
injeritada, una vez verificado el injerto inicial; en este
245 caso, el enlace transversal se verifica como fase indepeñ-
diente. En otros casos, sólo el particulado dispersado se-
eslabona, y el grueso del material continúa siendo flúido.
Los productos, en los casos en que sea aconsejable, pueden-
separarse de los monómeros no reaccionados, siguiendo cual-
250 quier técnica convencional al uso, como, por ejemplo, la -



372900

destilación, extracción de solvente, ó disolución selectiva fraccionada.

255 Puede comprenderse que en una operación de injerto, parte del organopolisiloxano primitivo puede permanecer sin injertarse. También puede concurrir como sub-
producto, una cierta cantidad de homopolímero orgánico, no asociado al organopolisiloxano. Las expresiones de "organosiloxano injertado" ó "polímero modificado injertado", tal como se utilizan aquí se refieren a la composición polimérica completa, en la que una parte de todo el
260 polímero orgánico se asocia al polímero organopolisiloxano y que puede contener organopolisiloxano no injertados.

265 Los organopolisiloxanos modificados, preparados de este modo, pueden utilizarse como elastómeros tratados a temperatura ambiente. Por ejemplo, en un sistema de un componente, el polímero modificado puede bloquearse finalmente con grupos que son hidrolizables por efecto de la humedad ambiente. Los silanos de la fórmula general $X_{4-m}SiY_m$, en la que X es un grupo relativamente no reactivo, como alquilo, alcoxi ó arilo; Y es un grupo acilóxi, oximo alcoxi, ariloxi, halógeno, aminoxi, amido o fosfato; y m es un entero de 3 a 4, se añaden como agentes de desblo-
270 queo a los hidroxilos finales, organopolisiloxanos modificados, reemplazando en esta ocasión los grupos hidroxilo con grupos funcionales del tipo $OSiX_{4-m}Y_{m-1}$. Ejemplos de--
275



372900

estos silanos, son el metiltriacetoxisilano, isopropil-triacetoxisilano, isopropoxitriacetoxisilano, metiltriacetoximosilano, metiltris-dietilaminoxisilano, metiltris(dietil-fosfato)silano y semejantes.

280 Por lo general, el agente de desbloqueo se añade a los organopolisiloxanos modificados, inmediatamente después de su formación, mientras todavía se encuentran calientes ó, al menos, tibios. En estas condiciones, los grupos hidroxilo terminales, arrastrados por el organopolisiloxano
285 modificado, se convierten en grupos funcionales hidrolizables. Estas composiciones pueden tratarse por simple exposición de las mismas, a la humedad atmosférica, con ó sin vapor de agua adicional. Por efecto de la humedad, las composiciones maduran en tiempos que varían desde unos minutos a varias horas ó días.

290 En el sistema de dos componentes, los organopolisiloxanos modificados terminados en hidroxilo, se mezclan con agentes maduradores, tales como los polialcoxisilanos - de la fórmula $(R''O)_z SiR'''_{4-z}$ o polialcoxisiloxanos en los
295 que los átomos de sílice se encadenan a través de enlaces Si-O-Si y las valencias restantes del átomo de sílice se equilibran por $R''O$ y R''' . En la fórmula precedente, los grupos representados por R'' y R''' son radicales hidrocarburos monovalentes, de menos de 8 átomos de carbono, y z tiene un
300 valor de 3 a 4. Ejemplos de radicales hidrocarburo monova-



372900

lentes son el metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, -
fenilo, vinilo alilo, etilalilo, butadienilo, etc.
Los polialcoxisilanos usados en esta ocasión, incluyen
305 monorganotrihidrocar-bonoxisilano, tetrahidrocarbonoxisi-
lano, silicatos alquilo, e hidrolizatos parciales de ta-
les silanos, Los compuestos polialcoxi, es decir, el orto-
silicato de etilo, o los silicatos etílicos parcialmente
hidrolizados, como el silicato de etilo "40", que consis-
310 te fundamentalmente en tetrasilicato de decaetilo, sin -
ejemplos representativos de estos compuestos. Otros agen-
tes maduradores operantes, con el etiltrimetoxisilano, -
metilbutoxidietoxisilano, propiltripropoxisilano, metil-
trietoxisilano, etiltrietoxisilano, etil ortosilicato, y
n-butyl ortosilicato. Ejemplos de polisilicatos alquilo,
315 son el polisilicato de etilo, el polisilicato de isopro-
pilo, el polisilicato de butilo, el dimetiltetraetoxidisi-
loxano, el trimetilpentabutoxitrisiloxano, y similares.

Los polialcoxisilanos y polialcoxisiloxanos -
aquí empleados, pueden usarse indistintamente, sólo ó -
320 en combinación. Deben aplicarse en una proporción del 0,5
al 20 por ciento, ó preferentemente, del 1 al 10 por cien-
to en peso, tomando como base, el peso del organopolisi-
loxano. Si el peso total de los polialcoxisilanos o po-
lialcoxisiloxano empleados, se encuentra por debajo del -
325 0,5 por ciento, basado en el peso de los organopolisilo--



372.900

330 xanos modificados, la cadencia de maduración es extremadamente lenta. Si, por otra parte, el peso total de los polialcoxisilanos ó polialcoxisiloxanos, es del orden del 10 por ciento sobre la base del peso de los organopolisiloxanos modificados, el tiempo de maduración no se reducirá sustancialmente.

335 Las composiciones de organopolisiloxano modificado, se tratan por mezcla de los organopolisiloxanos hidróxilo completo, con los polialcoxisilanos ó polialcoxisiloxanos, en presencia de un catalizador, de preferencia una sal o compuesto metálico. El componente metálico del catalizador, es preferible que sea el estaño, pero puede ser plomo, cromo, antimonio, hierro, cadmio, bario, calcio, titanio, bismuto o magnesio. Ejemplos de sales idóneas, es el naftenato de estaño, octoato de plomo, octoato de estaño, estearato de hierro oleato de estaño, octoato de antimonio, butirato de estaño, y similares, Los catalizadores orgánicos de estaño, que pueden emplearse incluyen el dilaurato dibutilo de estaño, óxido bis(dibutilfenilo) de estaño, óxido bis(acetoxidibutilo) de estaño, óxido bis(tributilo) de estaño, estaño dibutoxidibutilo, hidróxido tri-t-butilo de estaño, hidróxido trietilo de estaño, estaño diamildipropoxi, dilaurato dioctilo de estaño, acetato difeniloctilo de estaño, acetato dodecildietilo de estaño, acetato trioctilo de estaño, acetato -

340

345

350

372900



355 trifenilo de estaño, laurato trifenilo de estaño, meta-
crilato trifenilo de estaño, butóxicloruro dibutilo de-
estaño, y similares. Estos catalizadores pueden disper-
sarse en un disolvente, y después añadir los organopo-
lisiloxano modificados hidroxilo completos, o dispersar-
se sobre un relleno ó aditivo apropiado, revolviendo -
posteriormente con un polímero modificado, Ejemplos de--
solventes hidrocarburos idóneos, son el benceno, tolueno,
xileno y análogos. También los hidrocarburos halogenados,
§56 tales como el tetracloroetileno o los clorobencenos; é-
teres orgánicos, tal como el éter dietilo, éter dibutilo
y similares; y los polisiloxanos flúidos sin grupo hidró-
xilo, pueden utilizarse como disolventes. Es preferible
que el disolvente utilizado para dispersar el catalizador,
365 sea el mismo, ó, por lo menés, miscible con el disolven-
te utilizado en la formación de los organopolisiloxanos-
modificados. Al mismo tiempo, el disolvente debe ser lo-
suficientemente volátil como para evaporarse a la tempe-
ratura ambiente.

370 Estos organopolisiloxanos modificados, pueden -
componerse al modo convencional seguido para la preparata-
ción de elastómeros siloxano habituales. Sin embargo, -
cuando los materiales han estado almanenados antes de su
uso, es esencial que tanto el catalizador o el agente ma-
375 durador polialcoxisilano o polialcoxisiloxano, hayan es--



372900

tado guardados por separado. En otras palabras, los organopolisiloxanos modificados hidroxilo completos, agente madurador y relleno, si se desea, pueden mezclarse añadiendo el catalizador después, e inmediatamente antes de usar. En otro método, el volumen de organopolisiloxano, catalizador y relleno, si es preciso, pueden componerse añadiendo un agente madurador, inmediatamente antes de usarlos. Cuando se emplea un relleno inerte, puede añadirse indistintamente al organopolisiloxano modificado hidroxilo completo ó al agente madurador, antes de la adición del catalizador ó inmediatamente después de haberse combinado los reactivos. Después de mezclados estos ingredientes, las composiciones maduran espontáneamente a la temperatura ambiente.

La cantidad de catalizador empleada en estos sistemas de maduración, puede oscilar entre 0,05 y el 2 por ciento en peso, y preferentemente, del 0,1 al 1 por ciento en peso, sobre la base del peso de la composición. Puede utilizarse una mezcla de dos ó más de entre los catalizadores anteriormente mencionados, si se desea. La cantidad de catalizador a añadir a la composición de base, se determina conforme a las exigencias de su destino específico, especialmente su permanencia en envase o tiempo de elaboración exigido. Por ejemplo, para el recalado se precisa un tiempo de trabajo de una a dos horas; entonces se añadirá un volumen de catalizador que no se manifieste en un atirantee

372900



405 miento sustancial de la composición de recalcado, en un tiempo breve. Normalmente, la composición deja de ser ligante a las dos o cuatro horas siguientes a la operación de recalcado y madura sustancialmente después de unas 24 horas, concluyendo completamente el periodo de maduración, a los 7 días aproximadamente. El período de tiempo puede cambiar algo con las variaciones de la humedad y temperatura.

410 Aunque no son esenciales, pueden incorporarse rellenos a estas composiciones de organopolisiloxano modificado. Ejemplos de rellenos apropiados, son las sílices ahumadas, sílices precipitadas de gran área superficial, y aerogels de sílice, además de las sílices ordinarias, tales como la tierra de diatomeas, cuarzo machacado y similares. Otros rellenos que pueden utilizarse, son 415 los óxidos metálicos, como el óxido de titanio, óxido férrico, óxido de zinc; rellenos fibrosos como el amianto, fibra de vidrio y similares. Los rellenos orgánicos que tengan efecto tixotrópico, como el estearato de litio, y 420 el Thixcin R, derivado del aceite de castor, pueden también emplearse, Igualmente pueden incorporarse a estas composiciones, aditivos como los pigmentos, antioxidantes, absorbentes ultravioleta, etc.

425 Los organopolisiloxanos de enlace transversal, son resistentes al efecto solubilizante de los disolventes.

372900



Es decir, que los disolventes que normalmente disuelven los particulados equivalentes de estructura no transversal, ejercen simplemente un ligero efecto de hinchamiento sobre el particulado de enlace transversal. Además, -
430 el sistema eslabonado no transversal, en presencia de -
aproximadamente un 50 por ciento de tolueno, se modifica bruscamente de líquido newtoniano en una masa tipo gel, -
con pérdida de particulado definido. La eliminación de -
disolvente determina un material termoplástico. En el -
435 sistema de enlace transversal, existe una reducción gradual en la viscosidad newtoniana del orden del 75 por -
ciento de tolueno. Por encima de esta concentración, la solución se vuelve tixotrópica y de nuevo por encima de -
un 90 por ciento de tolueno, regresa a su condición de -
440 líquido newtoniano. El examen del material de eslabonamiento transversal, revela la presencia de particulado -
definido con sólo un ligero esponjamiento de las partículas. Una vez retirado el disolvente, el material vuelve a su estado físico original, en este caso de líquido.

445 Los organopolisiloxanos modificados de enlace transversal, pueden diluirse en una serie de disolventes para diversas aplicaciones comerciales, sin que se destruya su particulado. También exhiben un aumento de lubricidad, de estabilidad térmica y de permanencia a la -
450 hidrólisis. Estas composiciones son adecuadas como lu--



372200

bricantes, flúidos hidráulicos, juntas elastómeras y plás-
ticas, empaquetaduras, cápsulas, adhesivos y revestimien-
tos de protección.

455 A continuación se explican diversas ejecuciones
de esta invención, valiéndose de los ejemplos que siguen,
en los que todas las partes corresponden a pesos, de no -
detallarse nada en contrario.

E J E M P L O 1

460 (a) En un reactor se introdujeron 437,2 partes
de estireno, 1.256,1 partes de acrilato de butilo, 1,7 -
partes de 1,3-butileno dimetacrilato, 1.128,9 partes de-
400 cp. de polidimetilsiloxano hidroxilo completo y 8,47
partes de di-t-butil peróxido. El reactor se purgó con -
465 nitrógeno y los reactivos se calentaron a 126-130°C, duran-
te 4 horas, con agitación. Los monómeros no reaccionados -
se eliminaron a temperatura elevada con un vacío del orden
de 1 mm. Hg ó menos.

470 Aproximadamente 50 partes de producto líquido,
se mezclaron con unas 1,5 partes de silicato etílico "40W
y 0,5 partes de butoxicloruro dibutilo de estaño, espar--
ciendo en un molde y madurando a la temperatura ambiente-
con una humedad relativa del 30 a 70 por ciento durante 7
días.

475 (b) A 100 partes aproximadamente del polímero -
organopolisiloxano modificado y preparado como se ha ex--

372900



puesto, se añadieron 25 partes de tolueno con agitación, almacenando durante 24 horas en un recipiente cerrado.

A continuación se eliminó el tolueno en vacío, resultando un producto líquido.

480 Aproximadamente 50 partes del producto líquido se mezclaron con 1,5 partes aproximadamente de silicato de etilo "40" y 0,1 parte de butoxicloruro dibutilo de estaño, esparciendo en un molde y madurando a temperatura ambiente con una humedad relativa del 30 al 70 por ciento
485 durante 7 días.

(c) Aproximadamente 100 partes del polímero organopolisiloxano modificado y preparado según el ejemplo-
1 (a) anterior, se mezclaron con unas 66,7 partes de tolueno, conservando durante 24 horas en un recipiente cerrado.
490 Después de eliminar el tolueno en vacío, se obtuvo un producto líquido.

Aproximadamente 50 partes del producto líquido, se mezclaron con 1,5 partes de silicato de etilo "40" y
0,5 partes de butoxicloruro dibutilo de estaño, esparciendo
495 do en un molde y madurando a temperatura ambiente con una humedad relativa del 30 al 70 por ciento durante 7 días,

(d) Unas 100 partes del polímero organopolisiloxano modificado y preparado según el ejemplo 1 (a) anterior, se mezclaron con unas 150 partes de tolueno, conservando durante 24 horas en un recipiente cerrado. Después -
500



372900

de retirar el tolueno, se mezclaron unas 50 partes del producto líquido con unas 1,5 partes de silicato de etilo "40" y 0,5 partes de butoxicloruro dibutilo de estaño, madurando a temperatura ambiente con una humedad relativa del 30 al 70 por ciento durante 7 días.

Las propiedades físicas de los organopolisiloxanos modificados y preparados conforme a los ejemplos 1 (a-d), se exponen en la Tabla I.

E J E M P L O 2

(a) En un reactor se introdujeron 437,2 partes de estireno, 1.256,1 partes de acrilato de butilo, 1.128,9 partes de polidimetilsiloxano hidroxilo completo 400 cp., y 8,47 partes de di-t-butil peróxido. El reactor se purgó con nitrógeno, calentándose los reactivos a 126-130°C. durante 4 horas con agitación. Los monómeros no reaccionados se eliminaron a elevada temperatura con un vacío aproximado de 1 mm. Hg ó menos.

Aproximadamente 50 partes del producto líquido, se mezclaron con unas 1,5 partes de silicato de etilo "40" y 0,5 partes de butoxicloruro dibutilo de estaño, esparciendo en un molde y madurando a la temperatura ambiente con una humedad relativa del 30 al 70 por ciento durante 7 días.

(b) A unas 100 partes aproximadamente del polímero organopolisiloxano modificado y preparado según se ha

372900



expuesto, se añadieron 25 partes de tolueno con agitación, conservando durante 24 horas en un recipiente cerrado. A continuación se eliminó el tolueno al vacío, obteniéndose un producto líquido.

530 Aproximadamente 50 partes del producto líquido, se mezclaron con 1,5 partes de silicato de etilo "40" y 0,1 partes de butoxicloruro dibutilo de estaño--
535 esparciendo en un molde y madurando a temperatura ambiente con una humedad relativa del 30 a 70 por ciento durante 7 días.

(c) A unas 100 partes del polímero organopolisiloxano modificado, preparado de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 2 (a) anterior, se añadieron 66,7 partes de tolueno con agitación, conservando durante 24 horas en un recipiente cerrado.

540 Después de eliminar el tolueno al vacío, se obtuvo un producto líquido.

545 Aproximadamente 50 partes del producto líquido se mezclaron con 1,5 partes de silicato de etilo "40" y 0,5 partes de butoxicloruro dibutilo de estaño--
 esparciendo en un molde y madurando a temperatura ambiente con una humedad relativa del 30 al 70 por ciento, durante 7 días.

550 (d) Aproximadamente 100 partes del polímero organopolisiloxano modificado, preparado según el ejemplo

372000



555 plo 2 (a) anterior, se mezclaron con unas 150 partes de tolueno, conservando durante 24 horas en un recipiente-cerrado. Después de eliminar el tolueno al vacío, se obtuvo un material termoplástico que no pudo ser madurado.

560 Las propiedades físicas de los organopolisiloxanos modificados de enlace transversal de los ejemplos 2 (a-d), se representan en la Tabla I. Puede observarse que las propiedades físicas de los sistemas eslabonados-transversalmente y los no estructurados, son equivalentes, excepto en lo que respecta a su consistencia ante los disolventes.

T A B L A I

Ej. N°	Propiedad Físicas						
	BDMA	Tolueno	Tensión	Elongación	Desgaste	Dureza	Modulo*
	%	%	psi	%	lb/in	ShoreA	psi
1 (a)	0,1	0	572	204	48	34	225'-
(b)	0,1	20	545	177	63	32	214
(c)	0,1	40	658	186	38	33	245
(d)	0,1	60	439	156	26	28	219
2 (a)	0.0	0	742	197	34	32	289
(b)	0.0	20	590	156	46	33	274
(c)	0.0	40	526	140	46	32	281
(d)	0.0	60	(termoplástico no madurable)				

BDMA = 1,3 butileno dimetaacrilato

* = Módulo a un 100% de alargamiento

372900



E J E M P L O 3

565 (a) En un reactor se introdujeron 999,2 partes de estireno, 820 partes de acrilato de butilo, 9,12 partes de metacrilato de alilo, 1.212, 8 partes de 400 cp. polidid metilsiloxano hidroxilo completo y 9,12 partes de d-t-butil peróxido. El reactor se purgó con nitrógeno y los reactivos fueron calentados a 126-130°C. durante 4 horas con -
570 agitación. Los monómeros no reaccionados, se eliminaron a elevada temperatura con un vacío aproximado de 1 mm. Hg ó menos.

Aproximadamente 50 partes del producto líquido, se mezclaron con 1,5 partes de silicato de etilo "40" y -
575 0,5 partes de butoxicloruro dibutilo de estaño, esparciéndose en un molde y madurando a la temperatura ambiente con una humedad relativa del 30 al 70 por ciento durante 7 - días.

(b) A 100 partes aproximadamente del polímero -
580 organopolisiloxano modificado y preparado según se ha expuesto, se añadieron 25 partes de tolueno, con agitación, conservando durante 24 horas, en un recipiente cerrado. - El tolueno se eliminó a continuación en vacío, consiguiéndose un producto líquido.

585 Aproximadamente 50 partes del producto líquido, se mezclaron con 1,5 partes de silicato de etilo "40" y - 0,1 partes de butoxicloruro dibutilo de estaño, esparciéndose en un molde y madurando a temperatura ambiente, con -



372900

590 una humedad relativa del 30 al 70 por ciento durante 7 días.

(c) A 100 partes aproximadamente del polímero organopolisiloxano modificado y preparado de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 3 (a) anterior, se añadieron 66,7 partes de tolueno con agitación, conservando durante 24 horas en un recipiente cerrado. Después -
595 de eliminar el tolueno al vacío, se obtuvo un producto líquido.

Aproximadamente 50 partes del producto líquido se mezclaron con 1,5 partes de silicato de etilo "40" y
600 0,5 partes de butoxicloruro dibutilo de estaño, esparciendo en un molde y madurando a temperatura ambiente con una humedad relativa del 30 al 70 por ciento, durante 7 días.

(d) Aproximadamente 100 partes del polímero organopolisiloxano modificado, y preparado según el ejemplo
605 3 (a) anterior, se mezclaron con unas 150 partes de tolueno, conservando durante 24 horas en un recipiente cerrado. Después de eliminar el tolueno, aproximadamente 50 partes del producto líquido se mezclaron con unas 1,5 partes de silicato de etilo "40" y 0,5 partes de butoxicloruro dibu-
610 tilo de estaño, madurando a temperatura ambiente con una - humedad relativa del 30 al 70 por ciento durante 7 días.

Las propiedades físicas de los organopolisiloxanos modificados y madurados, preparados según los ejemplos



372900

3 (a-d), se exponen en la Tabla II.

615

E J E M P L O 4

620

(a) En un reactor se introdujeron 999,2 partes de estireno, 820 partes de acrilato de butilo, 1.212,8 partes de 400 cp. polidimetilsiloxano hidroxilo completo, y 942 partes de di-t-butilo peróxido. El reactor fué purgado con nitrógeno y los reactivos calentados a 126-130°C, durante 4 horas con agitación. Los monómeros no-eaccionados, se retiraron a elevada temperatura con un vacío aproximado de 1 mm. Hg. ó menos.

625

Aproximadamente 50 partes del producto líquido, se mezclaron con 1,5 partes de silicato de etilo "40" y 0,5 partes de butoxicloruro dibutilo de estaño, esparciendo en un molde y madurando a temperatura ambiente, con una humedad relativa del 30 al 70 por ciento, durante 7 días.

630

(b) A 100 partes aproximadamente del polímero organopolisiloxano modificado y preparado como el anterior, se añadieron 25 partes de tolueno, con agitación, conservando durante 24 horas en un recipiente cerrado. El tolueno se retiró a continuación en vacío obteniéndose un producto líquido.

635

Aproximadamente 50 partes del producto líquido, se mezclaron con 1,5 partes de silicato de etilo "40" y -



372900

640 0,1 partes de butoxicloruro dibutilo de estaño, esparcien-
do en un molde y madurando a temperatura ambiente, con una
humedad relativa del 30 al 70 por ciento, durante 7 días.

645 (c) A unas 100 partes del polímero organopolisilo-
xano modificado y preparado de conformidad con el procedi-
miento descrito en el ejemplo 4 (a) anterior, se añadieron
66,7 partes de tolueno con agitación, conservando durante
24 horas en un recipiente cerrado. Después de retirar el -
tolueno en vacío, se obtuvo un producto líquido.

650 Aproximadamente 50 partes del producto líquido,
se mezclaron con 1,5 partes de silicato de etilo "40" y -
0,5 partes de butoxicloruro dibutilo de estaño, esparcian-
do en un molde y madurando a temperatura ambiente, con una
humedad relativa del 30 al 70 por ciento, durante 7 días.

655 (d) Aproximadamente 100 partes del polímero or-
ganopolisiloxano modificado, preparado conforme al ejemplo
4 (a) anterior, se mezclaron con unas 150 partes de tolueno
conservándose durante 24 horas en un recipiente cerrado. -
Después de eliminar el tolueno al vacío, se obtuvo un mate-
rial termoplástico que no puede ser madurado.

660 Las propiedades físicas de los organopolisiloxa-
nos madurados y modificados de eslabonamiento transversal
del ejemplo 4 (a-d), se exponen en la Tabla II.

372900



T A B L A II

Ej. N°	PROPIEDADES FISICAS						
	AMA %	TOLUENO %	Tension psi	Elongación %	Desgaste lb/in	Dureza Shore A	Módulo * psi
3 (a)	0.5	0	1340	284	351	90	854
(b)	0.5	20	1215	222	316	89	883
(c)	0.5	40	1183	208	335	89	906
(d)	0.5	60	1348	281	287	90	869
4 (a)	0.0	0	1211	204	390	88	1029
(b)	0.0	20	1101	141	169	87	1064
(c)	0.0	40	1205	182	198	90	1040
(d)	0.0	60	(termoplástico mo madurable)				

AMA = Metacrilato de alilo

* = Módulo a un 100% de alargamiento

La Tabla anterior, demuestra que cuando un organopolisiloxano modificado de eslabonamiento no transversal, cuando se diluye en un solvente orgánico, como el tolueno, se convierte en un termoplástico tras de la eliminación del disolvente, mientras que el sistema de enlace transversal, aún en presencia de un 60 por ciento de disolvente, retorna a su estado líquido primitivo. Con un 20-40 por ciento de disolvente, las propiedades físicas, principalmente el alargamiento y la resistencia al desgaste, se



372900

670

conservan mejor con el sistema de estructuración transversal.

EJEMPLO 5

675

En un reactor se introdujeron 1820 partes de estireno, 4160 partes de acrilato de butilo, 3987 partes de polidimetilsiloxano hidroxilo completo, 75,6 partes de di-t-butilo peróxido, 23,9 partes de 1,3-butileno dimetacrilato y 998 partes de tolueno. El reactor fué -
purgado con nitrógeno y los reactivos se calentaron a -
136 ± 2°C durante 4 horas, con agitación.

680

(a) Aproximadamente 100 partes de la composición de organopolisiloxano, preparada de acuerdo con los procedimientos descritos anteriormente, se mezclaron con 10 partes de metiltriacetoxisilano y unas 11 partes de -
estearato de litio, añadiéndose a sustratos previamente -
limpios y desengrasados. La composición se maduró a tempee -
ratura ambiente, con una humedad relativa del 30 al 70 -
por ciento durante 7 días, e inmersión en agua destilada -
durante 7 días, verificándose de acuerdo con el procedi -
miento descrito en la norma federal TT-S-230a, 4.3.9.

685

690

(b) Aproximadamente 100 partes del organopolisiloxano preparado en el ejemplo 5, se mezclaron con 10 partes de metiltriacetoxisilano, y 22 partes de Thixcin-R -

372900



añadiéndose a sustratos previamente limpios y desengrasados. La composición fué madurada y ensayada según el procedimiento descrito en el ejemplo 5 (a) anterior.

695 (c) En un ejemplo similar, 100 partes, aproximadamente, de organopolisiloxano, preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 3, se mezclaron con 10 partes de metiltriacetoximilano y 28 partes de Thixcin-R, aplicándose a sustratos previamente limpios y desengrasados. La
700 composición fué madurada y ensayada de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 5 (a) anterior.

(d) De acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 5 anterior, se preparó un organopolisiloxano en ausencia de 1,3-butileno dimetacrilato.

705 Aproximadamente 100 partes de los organopolisiloxanos modificados, se mezclaron con 10 partes de metiltriacetoximilano y 11 partes de estearato de litio, aplicándose a sustratos previamente limpios y desengrasados. La composición fué madurada y ensayada de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 5 (a) anterior.
710

Los resultados de estos ejemplos se muestran en la Tabla III, en la que los organopolisiloxanos injertados de enlace transversal, exhiben una adhesión mejorada a los sustratos, tanto de aluminio como de vidrio.

372900



T A B L A III

Ejemplo Nº	BDMA %	Tolueno	Adhesión del relleno a la corteza			
			Tipo	Partes	Vidrio psi	Aluminio psi
5 (a)	0.4	10	LS	11	6.1	18.0
(b)	0.4	10	T - R	22	15.1	11.1
(c)	0.4	10	T - R	28	14.7	12.1
(d)	0.0	10	LS	11	5.2	1-2

BDMA = 1,3-butileno dimetacrilato

LS = estearato de litio

T-R = Thixcin-R

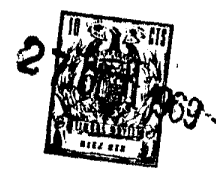
715 Otros monómeros polifuncionales pueden utilizarse en combinación con organopolisiloxanos modificados, que contengan sustitutivos distintos al estireno, acrilato de butilo y similares, sin por ello desviarse de la finalidad de la presente invención.

720 Descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, se hace constar expresamente que cualquier modificación de detalle que pudiera introducirse, se considerará incluida dentro de la misma, en tanto no altere o modifique sustancialmente sus características fundamentales.

725 Por último se declaran de novedad y propia invención las siguientes

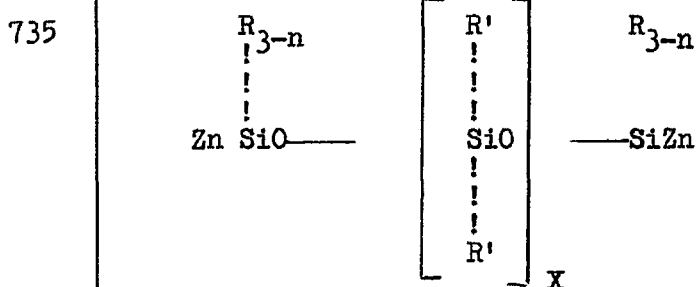
R E I V I N D I C A C I O N E S

1ª).- METODO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES DE ORGANOPOLISILOXANOS MODIFICADOS, CON PARTICULAS DE ENLACE TRANSVERSAL - GENERADAS IN SITU, caracterizado por comprender el contacto de -



372900

730 un organopolisiloxano con un monómero olefínico monofun-
cional y un monómero olefínico polifuncional, en presen-
cia de un iniciador radical libre, representándose el -
organopolisiloxano por la fórmula



740 en la que R es un radical hidrocarburo monovalente; R'

se selecciona de la clase consistente en radicales hidro-
carburos monovalentes, radicales hidrocarburos monovalen-
tes halogenados y radicales cianoalquilos; Z es un grupo
funcional seleccionado de la clase consistente en grupos
745 hidrolizables y condensables; n es un número de 1 a 3 y
x un número de 1 a 20.000, compareciendo un solvente en-
volumen aproximado del 2 al 50 por ciento.

750 2ª).- METODO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES DE
ORGANOPOLISILOXANOS MODIFICADOS, CON PARTICULAS DE ENLACE
TRANSVERSAL GENERADAS IN SITU, según la reivindicación 1ª,
caracterizado por el hecho de que Z representa grupos -
hidroxilos o hidrolizables a la temperatura ambiente, se-
leccionados de la clase consistente en grupos halógenos,
755 amino, amido, aminoxi, oximo, ariloxi, acilox, alcoxi y
fosfato.



372900

760 3ª).- METODO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES DE
ORGANOPOLISILOXANOS MODIFICADOS, CON PARTICULAS DE ENLACE
TRANSVERSAL GENERADAS IN SITU, según las reivindicaciones
anteriores, caracterizado por el hecho de que los monóme-
ros funcionales y polifuncionales van injertados al orga-
nopolisiloxano, derivando los monómeros funcionales de -
compuestos no saturados, seleccionados de la clase consis-
tente en hidrocarburos aléfatícos no saturados, hádrocarbu-
ros halogenados no saturados, compuestos aromáticos de vini-
765 lo, ácidos y ésteres no saturados, amidas no saturadas, ni-
trilos no saturados y mezclas de los mismos, seleccionán-
se los monómeros polifuncionales de la clase consistente en
hidrocarburos no saturados, ésteres no saturados y ésteres
no saturados.

770 4ª).- METODO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES DE OR
GANOPOLISILOXANOS MODIFICADOS, CON PARTICULAS DE ENLACE -
TRANSVERSAL GENERADOS IN SITU, según las reivindicaciones
anteriores, caracterizado por el hecho de que para la obten-
ción de composiciones madurables a temperatura ambiente se
775 utilizan un agente madurador y un catalizador, seleccionán-
dose el agente madurador de la clase consistente en polial-
coxisilanos y polialcoxisiloxanos.

780 5ª).- METODO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES DE OR
GANOPOLISILOXANOS MODIFICADOS, CON PARTICULAS DE ENLACE -
TRANSVERSAL GENERADOS IN SITU.



372900

Todo ello, tal y como queda expuesto en la presente memoria descriptiva, que consta de treinta y cinco hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y a dos espacios.

785

Madrid, 27 de Octubre 1.969

LUIS M.^a DE ZUNZUNEGUI
POR PODER