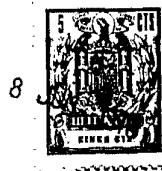


JE.

381043

Nº 381.043.



SECCION TECNICA
CLASIFICACION P. C.
CLASE <u>e.09</u>
SUBCLASE <u>G</u>

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

TH. GOLDSCHMIDT A. G. - de nacionalidad alemana,
domiciliada en GOLDSCHMIDTSTRASSE 100, ESSEN (Alemania)

por:

"Método para la obtención de pulimentos a base de com-
puestos orgánicos de silicio y de ceras".

M e m o r i a d e s c r i p t i v a .

POOR
QUALITY



Para proteger superficies barnizadas, se conocen desde hace muchos años soluciones y emulsiones de ceras naturales o sintéticas, o de mezclas ceras. Las ceras contenidas en esos pulimentos, una vez evaporado el disolvente o el agua, se frotan sobre la superficie y forman una película de lustre uniforme.

También es usual añadir a tales pulimentos de ceras aceites de silicona. Se aprovecha así la propiedad de estos aceites de no mezclarse con ceras, con lo que la silicona contenida en el pulimento puede servir de lubricante para los cristales ceros. El estado de la técnica se describe en la obra "Chemie und Technologie der Silicone", de Walter Noll, Verlag Chemie, 1960, páginas 385 y 386.

Recientemente se han dado a conocer también pulimentos ceros en forma de emulsión que, para lavar coches, se añaden a la última agua aplicada. Después de secar o limpiar el coche, queda una capa de lustre propio.

Tales pulimentos han de satisfacer diversos requisitos, lo cual resulta imposible o insuficiente con los medios hasta ahora disponibles. Tratándose de soluciones o dispersiones orgánicas, aún después de un prolongado almacenaje no deben ceder sustancias no dispersables. Los pulimentos en forma de emulsión no deben producir tampoco una capa oleosa. Los productos han de dar un brillo intenso, espontáneamente o después de un frotamiento suave. De especial importancia ha lle-



gado a ser la condición de que la capa brillante obteni-
da resista diversos lavados sin perder brillo. Esto es
difícil de conseguir, y empleando detergentes modernos
se desprende con frecuencia asimismo la capa de silico-
5 na y cera.

Últimamente se han recomendado, para elaborar
pulimentos de coches resistentes al lavado, polidimetil-
siloxanos con grupos amino unidos mediante carbono a la
estructura de silicio. Desde luego, con estos productos
10 se consigue obtener pulimentos que - comparados con los
actuales - ofrecen una resistencia mayor a los detergen-
tes. Pero estos compuestos tienen el inconveniente de
que la humedad del aire o una pequeña proporción de agua
en los disolventes aumenta la viscosidad de las silico-
15 nas modificadas y termina por gelatinizarlos. En conse-
cuencia, no es posible añadir estos polixilosanos amina-
dos a preparaciones acuosas como las contenidas, por
ejemplo, en pulimentos de emulsiones. Pero también al
emplear estos productos en pulimentos a base de disol-
20 ventos se observa a menudo, tras un almacenaje relati-
vamente breve, una floculación grosera, que no se dis-
persa ni mediante vigorosa agitación. Esta floculación
se atribuye a precipitación de los antedichos siloxanos
modificados.

25 El presente invento tiene por objeto la obten-
ción de pulimentos, especialmente para coches, con las
condiciones mencionadas de estabilidad, brillo y resis-
tencia a detergentes.



Lo cual se obtiene mediante el método de obtención de pulimentos de acuerdo con la presente invención, que consiste en disolver en disolventes orgánicos o emulsionar en agua, en las concentraciones usuales,

5 una composición a) de ceras naturales y/o sintéticas con índice de acidez de 5 a 200, notoriamente usadas para elaborar pulimentos;

y una composición b) de 30 a 60 % en peso de metilsiloxanos con 5 a 100 cp de viscosidad; 10 a 30 % en peso de

10 metilsiloxanos con grupos $SiOMNZ_2$, donde M es un radical hidrocarburo bivalente que une O y N por medio de dos o más átomos de C, y Z designa un radical alquilo o arilo, o un grupo $(CH_2CH_2NH)_{0-4}-CH_2CH_2NH_2$ o $CH_2-CH(OH)-$ o mejor, un radical hidrógeno; 5 a 15 % en peso de catalizadores orgánicos de estaño conocidos para endurecer siliconas; y 15 a

15 40 % en peso de ésteres de ácido silícico, titánico o circónico y/o sus productos resultantes de una hidrólisis parcial y/o sus productos de condensación,

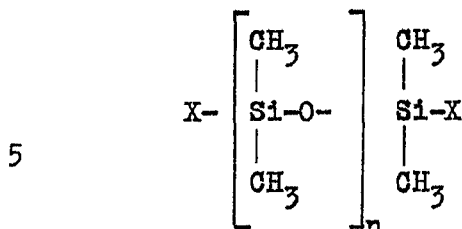
20 en la proporción a:b = 1:4 a 4:1.

Para la resistencia a detergentes y la mejora del brillo influyen sobre todo los componentes de la composición b), que a continuación se describen con detalle.

25 Los metilsiloxanoles contenidos en la composición b) al 30-60 % en peso con una viscosidad de 5 a 1000 cp, pueden ser lineales o ramificados. Ejemplo de un polisiloxanol lineal que, según la invención es apropiado,

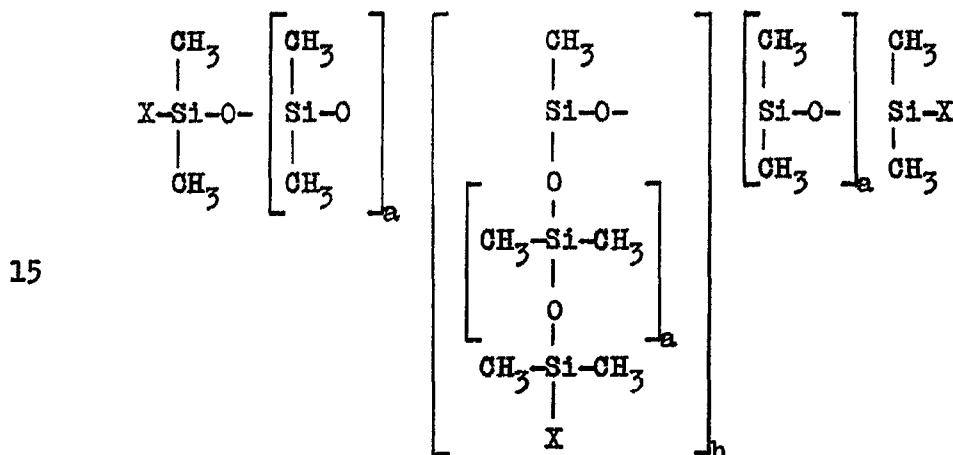


es un polímero de fórmula I



donde el índice n es ≥ 4 , y el grupo X representa OH.

10 Ejemplo de un siloxano de cadena ramificada es un polímero de fórmula II



20 donde el grupo X representa igualmente un hidroxilo; el índice $a \geq 1,5$, y el índice b vale 0 a 20. Se prefieren polisiloxanos ramificados con hasta 15 mol % de grupos $\text{CH}_3\text{SiO}_3/2$. En este caso, los índices a y b están unidos por la siguiente ecuación :

25

$$\frac{b}{2a + 2 + ab + 2b} \leq 0,15$$

La composición b) contiene además 10 a 30 % en peso de metilsiloxanos con grupos SiOMNZ_2 , donde M y Z tienen

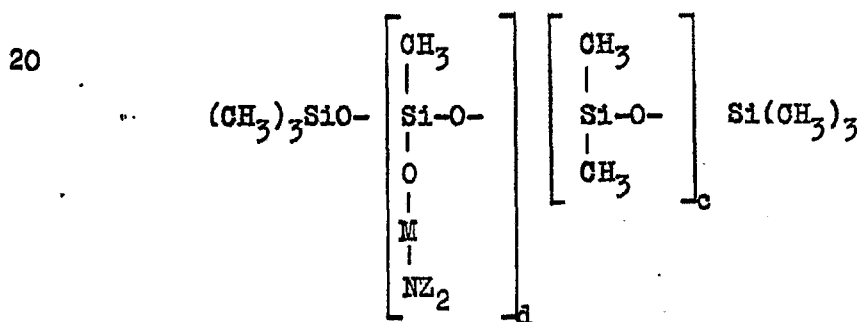


los significados ya dichos. Ejemplos de M son los grupos $-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, y $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, con preferencia el primero.

5 Es mejor emplear metilsiloxanos sustituidos que contengan por molécula dos a cincuenta grupos SiOMNZ_2- , con la condición adicional de que la relación entre grupos SiCH_3 y $\text{SiOMNZ}_2 = 1:1$ a $100:1$. También estos compuestos pueden ser de cadena lineal o ramificada y co-
10 rresponder a las fórmulas I y II precitadas, donde X representa el grupo $-\underset{\text{CH}_3}{\text{OCH}}\text{CH}_2\text{NZ}_2$ o $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NZ}_2$. En estos

casos el índice n representa preferentemente de 5 a 50. En la fórmula II, X representa los grupos: $-\underset{\text{CH}_3}{\text{OCH}}\text{CH}_2\text{NZ}_2$ o
15 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NZ}_2$. El índice a vale 2 a 12, y el índice b representa 1 a 10.

Otra estructura posible indica la fórmula III



donde Y es hidrógeno o metilo. El índice c representa 0 a 100, y el índice d, 3 a 50.

En la composición b) hay además 5 a 15 % en peso



de catalizadores orgánicos de estaño empleados usualmente para endurecer siliconas. Ejemplos predilectos de tales catalizadores son dilaurato de dibutilo y estaño, dihexoato de dimetilo y estaño, y octoato de estaño.

5 También contiene la composición b) 15 a 50 % en peso de ésteres de ácido silícico, titánico o circónico, asimismo en forma de productos resultantes de una hidrólisis parcial, productos de condensación o mezclas de los tres materiales. Ejemplos de tales ésteres son los
10 de los ácidos citados con alcoholes alifáticos (etílico, butílico, estearílico) y compuestos aromáticos con grupos hidroxilo, como fenol y sus productos de sustitución.

Si los pulimentos están en forma de emulsión, se recomienda emplear ésteres hidrosolubles y sus productos
15 resultantes de una hidrólisis parcial o sus productos de condensación. Se prefieren especialmente los ésteres en cuya elaboración se empleen como componentes alcohólicos mono-, di- o trietanolamina, o mono-, di- o trisopropanolamina, o monoéter polietilenglicólico.

20 La idoneidad de la composición b) de la invención para obtener un pulimento estable, a diferencia de los productos disponibles en el mercado, ha sido sorprendente. El técnico tenía que suponer, por un lado, que las grandes cantidades de catalizadores de estaño llevarían al estado molecular máximo los siloxanoles emplea-
25 dos, y también los siloxanos con grupos SiOMNZ_2 , lo cual habría de dar siloxanos no solubles ya en el sistema. Por otro lado, era de esperar que los grupos SiOMNZ_2 se



desdoblaran hidrolíticamente en presencia de agua, con pérdida del efecto de fijación de los grupos amino. Pero, en realidad, el pulimento de la invención posee una estabilidad al almacenaje muy superior a la de los productos ya conocidos.

El pulimento contiene como ingredientes céreos ceras naturales y/o sintéticas de general empleo. Ejemplo de cera natural preferida es la de carnauba. Entre las sintéticas, merecen especial mención las de ésteres parcialmente autoemulsionables, las de ácidos, las de ésteres, saponificadas en parte, y las de polietileno.

Las composiciones de cera a) y b) se disuelven en proporción ponderal de 1:4 a 4:1, a la concentración usual, en disolventes orgánicos, o se emulsionan en agua. Se entiende por concentración usual la corriente en pulimentos que contienen ceras y siliconas, es decir, alrededor de 1,5 a 8 % en peso de ceras y 1,5 a 5 % en peso de silicona, a base de disolventes, o 1,5 a 15 % en peso de ceras y 1,5 a 5 % en peso de siliconas, en el caso de un pulimento a base de emulsión.

Se recomienda adaptar la cantidad de cera a la de metilsiloxano modificado en N de grupos SiOMNZ_2 , de modo que a un grupo COOH de la cera no corresponda más de un átomo de N en el metilsiloxano modificado. Esto se logra fácilmente ajustando el índice de ácido de la cera mediante mezcla de varias de diferente acidez. Esto influye favorablemente sobre todo en la capacidad del pulimento.



Tambien es conveniente emplear además aceites de dimetilsilicona con viscosidad de 1000 a 10000 cP, en proporción de 0,25 a 1,5 partes en peso por cada 2 de cera. Así mejoran la capacidad de pulimento, el brillo y la intensidad de color.

Los pulimentos conforme a la invención se describen con más detalle, en cuanto a propiedades y composiciones posibles, con ayuda de los siguientes ejemplos y ensayos comparativos.

10

E J E M P L O 1
=====

Elaboración y propiedades de pulimentos en forma de disolventes.

Elaboración de los pulimentos la, lb, lc y ld.

15

La norma básica a seguir es la siguiente :

Se disuelven en 92,5 partes en peso (pp) de bencina para lacas 2,5 partes en peso de una cera de ésteres, compuesta de una mezcla de cera de carnauba y cera bituminosa oxidada de acidez 35 (mg de KOH/g de cera), 2,1 partes en peso de metilsiloxanol, 1 parte en peso de metilsiloxano con grupos $\text{SiOCHCH}_2\text{NH}_2$, 0,9 partes en peso de ésteres de ácidos silícico, titánico o circónico, 0,5 partes en peso de un catalizador orgánico de estaño, y 0,5 partes en peso de un aceite de dimetilsilicona de 5000 cP de viscosidad.

25

Los metilsiloxanoles empleados en cada uno de los cuatro pulimentos la, lb, lc y ld se indican en la



columna 1 de la siguiente tabla; los metilsiloxanos con grupos X = SiOCHCH₂NH₂, en la 2; los catalizadores orgánicos de estaño, en la 3; y los ésteres de ácido silícico, titánico o circonico, en la 4.

	Columna 1	Columna 2	Columna 3	Columna 4
10 Pulimento 1a	según Fórmula I 250 cP	según Fórmula I n = 15	Dilaurato de dibutilo y estaño	$C_2H_5OSi- \left[\begin{array}{c} O-CH-CH_2- \\ \\ CH_3 \end{array} \right]_3 N$
15 Pulimento 1b	según Fórmula II a = 5,4 b = 2	según Fórmula II a = 6 b = 2	Dihexoato de dimetilo y estaño	$C_2H_5OSi- \left[\begin{array}{c} O-CH-CH_2- \\ \\ CH_3 \end{array} \right]_3 N$
20 Pulimento 1c	según Fórmula I 1000 cP	según Fórmula II a = 6 b = 2	Dilaurato de dibutilo y estaño	$C_4H_9OZr- \begin{array}{c} \diagup OC_2H_4 \\ \diagdown OC_2H_4 \end{array} -N$
20 Pulimento 1d	según Fórmula I 400 cP	según Fórmula I n = 15	Dilaurato de dibutilo y estaño	Butóxido de circonio

Elaboración del pulimento de contraste 1e.

25 Se disuelven en 95,5 pp de bencina para lacas 2 pp de la misma mezola de ceras, y 2,5 pp de un aceite de silicona con grupos terminales de trimetilsililo y 350 cP de viscosidad.



Elaboración del pulimento de contraste lf.

Se disuelven en 95 pp de bencina para lacas 2 pp de la misma mezcla de ceras, y 3 pp de una silicona comercial con grupos amino unidos mediante grupos SiC.

5 Para ensayar los pulimentos la a ld de la invención, y compararlos con los de contraste le y lf actuales, se aplican cantidades iguales de los mismos sobre la mitad de una chapa de carrocería barnizada de negro, y se extienden. La otra mitad de la chapa se trata de
10 igual modo con el pulimento de contraste.

Tras periodos de almacenaje de 2 y 24 horas, las placas pulimentadas se lavan con una solución de detergentes, y se enjuagan con agua corriente. Colocando las chapas así tratadas en un ángulo aproximado de 20º bajo
15 un chorro de agua, ajustado de manera que moje toda la superficie, se determina el grado de humectación de la chapa después de cortar súbitamente el agua; si el pulimento se ha desprendido al aplicar la solución de detergentes, la película de agua se retrae con moderada rapidez;
20 y si la película de pulimento resiste a los detergentes y no se ha desprendido, el agua se escapa rápidamente de la chapa.

En la siguiente tabla se expone la resistencia a detergentes de los pulimentos la a lf, así como su estado
25 do al cabo de cuatro semanas de almacenaje.



	Número de lavados hasta desprenderlo		Estado del pulimento al cabo de cuatro semanas de almacenaje.	
	a)	b)		
5	Pulimento la	5 - 6	5 - 6	Sin variación
	Pulimento lb	5 - 6	5 - 6	Sin variación
	Pulimento lc	5 - 6	5 - 6	Sin variación
	Pulimento ld	5 - 6	5 - 6	Sin variación
10	Pulimento le	1 - 2	1 - 2	Sin variación
	Pulimento lf	1 - 2	5 - 6	Separación, ya sin partes gelificadas dispersables.

- 15 a) Medida dos horas después de aplicar el pulimento.
- b) Medida veinticuatro horas después de aplicar el pulimento.

E J E M P L O 2

20 .. Elaboración y propiedades de pulimentos en forma de emulsión.

Se emulsionan del modo habitual 5,5 pp de una cera con 15 de acidez, 1,4 pp de un éter de alcohol graso y poliglicol como emulgente, 0,7 pp de trietanolamina, 20 pp de bencina para lacas, 2 pp en ácido silícico muy disperso, 3 pp de metilsiloxanol, 1 pp de metilsiloxano con grupos $\text{SiOCHCH}_2\text{NH}_2$, 0,5 pp de un catalizador orgánico CH_3



de estaño, 1,6 pp de un éster hidrosoluble de ácido silícico (o titánico, o circónico), y 64,3 pp de agua.

La siguiente tabla indica, en la columna 1, los metilsiloxanos empleados en las emulsiones 2a, 2b y 2c; en la 2, los metilsiloxanos con grupos X = $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$; en la 3, los catalizadores orgánicos de estaño, y en la 4, los ésteres de ácido silícico, titánico o circónico.

	Columna 1	Columna 2	Columna 3	Columna 4
10 Pulimento 2a	según Fórmula I 1000 cP	según Fórmula I n = 15	Dilaurato de dibutilo y estaño	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OZr}(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{N}$
15 Pulimento 2b	según Fórmula I 400 cP	según Fórmula I n = 25	Dilaurato de dibutilo y estaño	$\text{Zr} [(\text{OC}_2\text{H}_4)_{12}\text{OC}_4\text{H}_9]_4$
20 Pulimento 2c	según Fórmula II a = 5,4 b = 2	según Fórmula II a = 6 b = 2	Dilaurato de dibutilo y estaño	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OSi} - \left[\begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_3 \text{N}$

Elaboración de la emulsión de contraste 2d.

Se emulsionan con 66,4 pp de agua, del modo habitual, 5,5 pp de la cera ácida de los ejemplos 2a-2c, 1,4 pp de un éter de alcohol graso y poliglicol como emulgen- te, 0,7 pp de trietanolamina, 20 pp de bencina para la- cas, 2 pp de ácido silícico muy disperso, y 4 pp de acei- te de silicona con 500 cP de viscosidad.



Elaboración de la emulsión de contraste 2e.

Se emulsionan con 64,4 pp de agua, del modo habitual, 5,5 pp de una cera ácida, 1,4 pp de un éster de alcohol graso y poliglicol como emulgente, 0,7 pp de trietanolamina, 20 pp de bencina para lacas, 2 pp de ácido silícico muy disperso, y 6 pp de una silicona comercial con grupos amino unidos mediante grupos SiC.

En la tabla siguiente se indica la resistencia a detergentes de los pulimentos 2a a 2e, y su estado a los tres meses de almacenaje.

	Número de lavados hasta desprenderlo.		Estado del pulimento al cabo de cuatro semanas de almacenaje.	
	a)	b)		
15	Pulimento 2a	7	7	sin variación
	Pulimento 2b	7	7	sin variación.
20	Pulimento 2c	7	7	sin variación
	Pulimento 2d	1 - 2	1 - 2	sin variación
25	Pulimento 2e	5 - 6	5 - 6	Separado e inactivo a los 30 días de almacenaje.

a) Medida 2 horas después de aplicar el pulimento.

b) Medida 24 horas después de aplicar el pulimento.



E J E M P L O 3

Elaboración y propiedades de pulimentos lavables.

Se emulsionan con 58,3 pp de agua 10 pp de una
 5 cera de ésteres con 5 de acidez, 0,5 pp de un éter de
 alcohol graso y poliglicol como emulgente, 2,3 pp de me-
 tilsiloxanol, 0,8 pp de un metilsiloxano con grupos
 $\text{SiOCHCH}_2\text{NH}_2$, 0,4 pp de un catalizador orgánico de esta-
 CH_3
 ño, 1,3 pp de un éster hidrosoluble de ácido silícico,
 10 titánico o circónico, 10 pp de bencina para lacas, y
 16,5 pp de isopropanol. Esta emulsión se emplea como
 pulimento lavable, diluida con agua a 1:20 en volumen.

En las columnas 1 a 4 de la siguiente tabla se
 indican respectivamente los metilsiloxanoles empleados
 15 en las emulsiones 3a y 3b, los metilsiloxanos con grupos
 $\text{X} = \text{SiOCHCH}_2\text{NH}_2$, los catalizadores orgánicos de estaño y
 CH_3
 los ésteres hidrosolubles de ácido silícico, titánico o
 circónico.

20

	Columna 1	Columna 2	Columna 3	Columna 4
Pulimen- to 3a	según Fórmula I 1000 cP	según Fórmula I n = 15	Dilaurato de dibutilo y estaño	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{OZr}-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_4 \end{array}$
Pulimen- to 3b	según Fórmula I 400 cP	según Fórmula I n = 15	Dilaurato de dibutilo y estaño	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OSi}-\left[\begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$



Elaboración de la emulsión de contraste 3c

Se emulsionan con 60 pp de agua 10 pp de la cera de ésteres de los ejemplos 3a y 3b, 0,5 pp de un éster de alcohol graso y poliglicol como emulgente, 10 pp de esencia de trementina, 16,5 pp de isopropanol, y 3,0 pp de aceite de silicona con 350 cP de viscosidad. Este pulimento lavable ordinario se emplea diluido con 20 vol de agua.

La película de pulimento se ensaya como en los ejemplos 1 y 2.

En la siguiente tabla se indica la resistencia a detergentes de los pulimentos 3a a 3c, así como su estado tras un almacenaje de tres meses.

	Número de lavados hasta desprender la capa de cera y silicona. a) licon. b)		Estado de la emulsión después de tres meses de almacenaje.	
15	Pulimento 3a	3 - 4	3 - 4	sin variación
20	Pulimento 3b	3 - 4	3 - 4	sin variación
	Pulimento 3c	1	1	sin variación

- a) Medida 2 horas después de aplicar el conservante.
- b) Medida 24 horas después de aplicar el conservante.



N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Método para la obtención de pulimentos a base de compuestos orgánicos de silicio y de ceras, especialmente aplicables a automóviles, caracterizado por disolver en disolventes orgánicos o emulsionar en agua en las concentraciones usuales, una primera composición constituida de ceras naturales y/o sintéticas con un índice de acidez de 5 a 200, de las empleadas normalmente para obtener tales pulimentos y una segunda composición constituida de 30 a 60 % en peso de metilsiloxanoles que tienen una viscosidad de 5 a 1000cp; 10 a 30 % en peso de metilsiloxanos que tienen grupos $SiOMNZ_2$, siendo M un radical hidrocarburo bivalente que une O y N por medio de dos o más átomos de C, y Z representa un radical alquilo o arilo, o el grupo $(CH_2CH_2NH)_{0-4}-CH_2CH_2NH_2$ o el grupo $CH_2CH(OH)-OH$, y preferiblemente un radical hidrógeno; 5 a 15 % en peso de catalizadores orgánicos de estaño, usuales para el endurecimiento de siliconas; y 15 a 40 % en peso de ésteres de ácido silícico, titánico o circónico y/o sus productos resultantes de una hidrolisis parcial y/o sus productos de condensación, en una proporción entre dichas primera y segunda composiciones entre 1 y 4 a 4 y 1 respectivamente.

2.- Método según la reivindicación 1 caracterizado por emplear como metilsiloxanoles, preferiblemente polisiloxanoles con 0, a 15 moles % de grupos $CH_3SiO_{\frac{3}{2}}$.

3.- Método, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por emplear como metilsiloxanos aquellos que con-

14/



tienen por molécula de 2 a 50 grupos SiOMNZ_2 , y la proporción entre los grupos SiOMNZ_2 y los grupos SiCH_3 es de entre 1 y 1 a 1 y 100 respectivamente.

5 4.- Método, según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por emplear como catalizadores de endurecimiento dilaurato de dibutilo y estaño, dihexoato de dimetilo y estaño, y octoato de estaño.

10 5.- Método, según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por emplear como ésteres de ácido silícico, titánico o circónico, los ésteres de mono, di, o trietanolamina o ésteres de mono, di, o triisopropilamina o éster del monoéteres de polietilenglicol.

15 6.- Método, según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por incorporar además aceites de dimetilsilicona de una viscosidad de 1000 a 10000 cP, en la proporción de 0,25 a 1,5 partes en peso por cada 2 partes de cera.

20 7.- Método, según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por adaptar la cantidad de cera de la primera composición a la del metilsiloxano con grupos SiOMNZ_2 de la segunda composición de manera que a cada grupo COOH de la cera corresponde un átomo de N del metilsiloxano.

25 8.- Método para la obtención de pulimentos a base de compuestos orgánicos de silicio y de ceras.

Esta memoria consta de diez y ocho hojas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 8 de Junio de 1970.

P. A.