

388248

P.- 46.885

VI/Pat. Abt.
Br. 359/71



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>608</u>
SUBCLASE <u>G</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de WACKER-CHEMIE GMBH

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Prinzregentenstr. 22, Munich, República Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MASAS QUE SE ENDURECEN PARA FORMAR ELASTOMEROS"
(Clase Internacional 608g)

27.1.71

- 1 -

BAD ORIGINAL

388248

20 FEB 1971



5 El invento concierne a la incorporación adicional de determinados compuestos en la preparación de masas que se endurecen para formar elastómeros a la temperatura ambiente, al agregar agua, aptas para el almacenamiento -
10 bajo exclusión de agua, por mezclado de diórgano-polisiloxanos que tienen grupos terminales capaces de reacción con compuestos de silicio, que en cada molécula tienen al menos 1 átomo de nitrógeno y al menos tres grupos hidrolizables. Mediante el procedimiento de acuerdo con el invento se obtienen masas especialmente estables, que proporcionan elastómeros con un módulo de elasticidad especialmente bajo.

15 En masas de órganopolisiloxano, que se endurecen para formar elastómeros a la temperatura ambiente, hay que distinguir entre las que son preparadas más o menos inmediatamente antes de su utilización por mezclado de al menos dos componentes y las que se endurecen en aire sin ninguna adición más bajo la acción del vapor de agua allí contenido, es decir entre los llamados "sistemas de dos componentes" y los llamados "sistemas de un componente". El
20 presente invento concierne a un procedimiento para la preparación de masas del último tipo, es decir concierne a un procedimiento para la preparación de masas de órganopolisiloxano que se endurecen para formar elastómeros a la
25 temperatura ambiente al agregar agua, aptas para el almacenamiento bajo exclusión de agua.

30 Desde hace algún tiempo ya se preparan masas endurecibles para formar elastómeros a la temperatura ambiente al agregar agua, aptas para el almacenamiento bajo exclusión de agua, por mezclado de diórganopolisiloxanos que



5 tienen grupos terminales capaces de reacción con compues-
tos de silicio, que en cada molécula tienen al menos 1 áto-
mo de nitrógeno y al menos tres grupos hidrolizables (véa-
se por ejemplo las DAS alemanas 1.120.690, 1.191.571, --
1.223.546, 1.224.039, 1.230.564, 1.240.664, 1.255.924 y
la memoria de patente belga 614.394). Tales masas, en com-
paración con las otras masas hasta ahora conocidas, que se
endurecen para formar elastómeros a la temperatura ambien-
te al agregar agua, aptas para el almacenamiento bajo ex-
10 clusión de agua, a base de diórganopolisiloxanos que tie-
nen grupos terminales capaces de reacción y compuestos de
silicio que tienen al menos tres grupos hidrolizables por
cada molécula, tales como metiltriacetoxisilano, tienen -
por ejemplo la ventaja de que durante su endurecimiento
15 no se libera ninguna sustancia fuertemente corrosiva.

Las masas hasta ahora conocidas, que se endure-
cen para formar elastómeros a la temperatura ambiente al
agregar agua, aptas para el almacenamiento bajo exclusión
de agua, preparadas por mezclado de diórganopolisiloxanos
20 que tienen grupos terminales capaces de reacción con com-
puestos de silicio, que en cada molécula tienen al menos
1 átomo de nitrógeno y al menos tres grupos hidrolizables,
tienen la desventaja de que no son suficientemente esta-
bles para diversos fines de utilización, especialmente pa-
25 ra la hermetización de juntas verticales, tal como se pre-
sentan por ejemplo después del montaje de piezas construc-
tivas prefabricadas, a saber se derraman desde substratos
recubiertos con tales masas o escapan de las juntas antes
de que endurecerse para formar elastómeros, cuando no con-
30 tienen grandes cantidades de carbonato de calcio con un -

388248



5 tamaño de partículas por debajo de 4 micras o de dióxido de silicio obtenido pirogénicamente en fase gaseosa y/o aluminosilicatos de metal alcalino o alcalino-térreo con propiedades de tamices moleculares. Los sistemas de un único componente hasta ahora conocidos, que contienen carbonato de calcio muy finamente dividido o dióxido de silicio obtenido pirogénicamente en fase gaseosa en grandes cantidades, tienen sin embargo la desventaja de que proporcionan elastómeros con resistencia mecánica insatisfactoria o tienen una consistencia a modo de masilla para ventanas, de modo que no pueden ser transformadas por simple extrusión a partir de un tubo sin gran consumo de fuerza, sinó que sólo pueden ser trabajadas mediante dispositivos de inyección especiales o por emplastecido, lo cual exige un mayor gasto. Los sistemas de un único componente, que contienen dióxido de silicio obtenido pirogénicamente en fase gaseosa y aluminosilicatos de metal alcalino o alcalino-térreo con propiedades de tamices moleculares, tienen por ejemplo las desventajas de que para lograr resultados especialmente buenos, los compuestos de silicio que tienen al menos tres grupos hidrolizables por cada molécula no deben ser mezclados de una vez sino en porciones con la mezcla de los restantes componentes, y de que las masas no son muy aptas para el almacenamiento, cuando los compuestos de silicio, que en cada molécula tienen al menos 1 átomo de nitrógeno y al menos tres grupos hidrolizables son aquellos en que al menos uno de los grupos hidrolizables es un grupo oxima.

30 Los sistemas de un único componente preparados de acuerdo con el invento son por el contrario estables,



incluso aunque contengan en calidad de plastificante diór-
ganopolisiloxanos bloqueados terminalmente por grupos triór-
ganosiloxi. A pesar de ello, su consistencia es tal que -
pueden ser trabajados con facilidad sin dispositivos de -
inyección o de emplastecido especiales y pueden ser extruí-
dos a partir de un tubo o cartucho todavía con mayor faci-
lidad que los sistemas de un único componente conocidos,
que contienen aluminosilicatos de metal alcalino o alcali-
no-térreo con propiedades de tamices moleculares.

Para lograr resultados especialmente buenos no
son decisivos ni el orden de sucesión ni el modo de adi-
ción de los componentes para la preparación de las masas.
Las masas preparadas de acuerdo con el invento tienen una
estabilidad excelente, incluso aunque los compuestos de
silicio, que en cada molécula tienen al menos 1 átomo de
nitrógeno y al menos tres grupos hidrolizables, sean aque-
llos en que al menos uno de los grupos hidrolizables es -
un grupo oxima. Las masas preparadas de acuerdo con el -
invento, incluso aunque no contengan en calidad de plasti-
ficante nada o sólo una pequeña cantidad de diórnanopoli-
siloxanos bloqueados terminalmente por grupos triórnanos-
siloxi, proporcionan elastómeros con un módulo de elasti-
cidad sorprendentemente pequeño.

Objeto del invento es un procedimiento para la
preparación de masas que se endurecen para formar elastó-
meros a la temperatura ambiente al agregar agua, aptas pa-
ra el almacenamiento bajo exclusión de agua, por mezclado
de diórnanopolisiloxanos que tienen grupos terminales ca-
paces de reacción con compuestos de silicio, que en cada
molécula tienen al menos 1 átomo de nitrógeno y al menos

388248



5 tres grupos hidrolizables, con materiales de carga reforzantes y con al menos otra sustancia más, caracterizado porque, separadamente de los materiales de carga y de los catalizadores de condensación eventualmente utilizados, con los diórganopolisiloxanos que tienen grupos terminales capaces de reacción, se mezclan poliglicoles que pueden estar esterificados y/o esterificados.

10 En calidad de diorganopolisiloxanos que tienen grupos terminales capaces de reacción se pueden utilizar también dentro del marco del presente invento los mismos que se utilizan habitualmente para la preparación de masas a base de diorganopolisiloxanos que se endurecen para formar elastómeros a la temperatura ambiente, al agregar agua, aptas para el almacenamiento bajo exclusión de agua. Los diórganopolisiloxanos que se utilizan la mayor parte de las veces para la preparación de estas masas y que también son muy apropiados dentro del marco del invento pueden ser reproducidos por la fórmula general



25 En esta fórmula, R significa un radical hidrocarbónico monovalente, eventualmente sustituido, \underline{x} es en promedio de 0,99 hasta 1,09, \underline{y} es en promedio 1,99 hasta 2,01, la suma de $\underline{x} + \underline{y}$ es 3 y n es un número entero con un valor de al menos 3, preferiblemente de al menos 50. Los grupos hidroxilo pueden ser reemplazados, caso de que se desee, al menos parcialmente por otros grupos terminales capaces de reacción, los radicales de la fórmula general RNH, en que R tiene el significado arriba indicado para esto,



5 grupos oxima, átomos de hidrógeno unidos con Si, radicales alcoxi o alcoxialcoxi, tal como por ejemplo por el radical de la fórmula $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$. Tal como se expresa por ejemplo por el valor medio de 1,99 hasta 2,01 para γ , en los diórganopolisiloxanos que tienen grupos terminales capaces de reacción además de unidades diórganosiloxano pueden estar presentes, eventualmente unidades siloxano con otro grado de sustitución, en pequeñas cantidades.

10 Ejemplos de radicales hidrocarbonados R son radicales alcoholilo tales como radicales metilo, etilo, isopropilo y octadecilo; radicales alquenoilo, tales como radicales vinilo y alilo; radicales hidrocarbonados cicloalifáticos, tales como radicales ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexenilo y metilciclohexenilo; radicales arilo, tales como radicales fenilo y xenilo; radicales aralcoholilo, tales como radicales bencilo, beta-feniletilo y beta-fenilpropilo; así como radicales alcohilarilo, tales como radicales tolilo.

15 En calidad de radicales hidrocarbonados sustituidos R se prefieren radicales halógenoarilo, tales como radicales clorofenilo; radicales perfluoroalcoholiletilo, tales como el radical 3,3,3-trifluoropropilo, y radicales cianoalcoholilo, tales como el radical beta-cianoetilo.

20 Preferiblemente, a causa de la fácil accesibilidad, al menos 50% del número de los radicales R son radicales metilo. Los restantes radicales R eventualmente presentes son preferiblemente radicales fenilo y/o vinilo.

25 Los radicales R situados junto a los diversos átomos de silicio pueden ser iguales o diferentes. Los diórganopolisiloxanos que tienen grupos capaces de reacción



388248

pueden consistir en homopolímeros, mezclas de diferentes homopolímeros, copolímeros o mezclas de diferentes copolímeros, en cada caso con igual o diferente grado de polimerización.

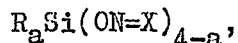
5 La viscosidad de los diórganopolisiloxanos se encuentra convenientemente dentro del margen de 100 hasta 500.000 cSt/25°C.

10 En calidad de compuestos de silicio, que en cada molécula tienen al menos 1 átomo de nitrógeno y al menos tres grupos hidrolizables, pueden utilizarse también dentro del marco del presente invento los mismos que se podían utilizar hasta ahora para la preparación de masas a base de diorganopolisiloxanos, que se endurecen para formar elastómeros a la temperatura ambiente al agregar agua, 15 aptas para el almacenamiento bajo exclusión de agua.

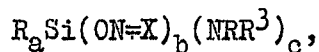
Dado que de otro modo no es posible la preparación de masas estables y que además de ello no sean indeseablemente muy viscosas sino flexibles, que en calidad de compuestos de silicio con al menos tres grupos hidrolizables contienen aquellos en los que al menos uno de los grupos hidrolizables es un grupo oxima, el procedimiento de acuerdo con el invento tiene la máxima importancia cuando en calidad de compuestos de silicio, que en cada molécula tienen al menos 1 átomo de nitrógeno y al menos tres 20 grupos hidrolizables, se utilizan aquellos en que al menos uno de los grupos hidrolizables es un grupo oxima, o mezclas de tales compuestos de silicio y de otros compuestos de silicio que contienen al menos tres grupos hidrolizables. Ejemplos de tales compuestos de silicio, que en cada 25 molécula tienen al menos 1 átomo de nitrógeno y al menos 30



tres grupos hidrolizables, en que al menos uno de los grupos hidrolizables es un grupo oxima, son silanos de la fórmula general



5 en que R tiene el significado arriba indicado para ello, X es un grupo $RR^1C=$, en que R tiene el significado arriba indicado para ello, y R^1 es hidrógeno o tiene el mismo significado que R, o un grupo $R^2C=$, en que R^2 es un radical hidrocarbonado divalente eventualmente sustituido y a
10 es 0 o 1, y sus productos hidrolizados parciales, y silanos de la fórmula general



en que R, X y a tienen en cada caso los significados arriba indicados para ello, R^3 es hidrógeno o tiene el mismo
15 significado que R, b y c son en cada caso en promedio al menos de 0,5, la suma de b + c es 3 ó 4 y la suma de a + b + c es 4, y sus productos hidrolizados parciales u otros oligómeros.

Los silanos de la fórmula



pueden ser preparados por ejemplo por reacción de halógenosilanos, preferiblemente en presencia de un agente fijador de ácidos tal como trietilamina, piridina y/o alfa-picolina, con oximas de la fórmula



en que X tiene el significado arriba indicado para ello, y aminas primarias o secundarias de la fórmula



en que R y R^3 tienen los significados arriba indicados
30 para ello, a la temperatura ambiente, preferiblemente en



un disolvente inerte, tal como tolueno, y bajo exclusión de agua. Se pueden utilizar en este caso modos de trabajo de por sí conocidos para la reacción de halógenosilanos con oximas y para la reacción de halógenosilanos con aminas.

Otros ejemplos de compuestos de silicio, que en cada molécula tienen al menos 1 átomo de nitrógeno y al menos tres grupos hidrolizables, son silanos de la fórmula general



en que R, R³ y a tienen en cada caso los significados arriba indicados para ello, y sus oligómeros. Y un ejemplo muy importante de mezclas de compuestos de silicio, que en cada molécula tienen al menos 1 átomo de nitrógeno y al menos tres grupos hidrolizables, en que al menos uno de los grupos hidrolizables es un grupo oxima, y otros compuestos de silicio que contienen al menos tres grupos hidrolizables, son mezclas de silanos de la fórmula



y de silanos de la fórmula



Otros ejemplos, no obstante menos preferidos, de compuestos de silicio, que en cada molécula tienen al menos 1 átomo de nitrógeno y al menos tres grupos hidrolizables, son silanos de la fórmula general:



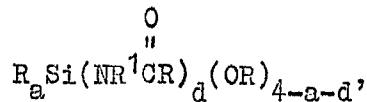
y



en que R y R² así como a tienen en cada caso los significados arriba indicados para ello, silanos de la fórmula -

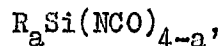


general

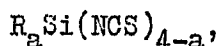


en que R, R¹ y a tienen en cada caso los significados arriba indicados para ello y d es al menos 1, silanos de la fórmula general

5

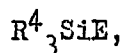


en que R y a tienen en cada caso los significados arriba indicados para ellos, silanos de la fórmula general



10

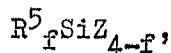
en que R y a tienen en cada caso los significados arriba indicados para ello, y además silanos de la fórmula general



15

en que R⁴ es un grupo alcoxi y/o hidrógeno y E es un grupo amino o un grupo amino sustituido o un radical monovalente, que contiene al menos un grupo amino o un grupo amino sustituido unido con el átomo de silicio a través de carbono o de nitrógeno, o sus productos hidrolizados parciales, y silanos de la fórmula general

20



25

en que R⁵ es hidrógeno, un grupo alcoxi y/o tienen el mismo significado que R, Z es un radical hidrocarbonado monovalente, que está unido con el átomo de silicio a través de oxígeno y contienen al menos un grupo amino o amino sustituido, y f es 0, 1, 2 ó 3, en que f no es mayor que 1, cuando R⁵ tienen el mismo significado que R, y sus productos hidrolizados parciales.

30

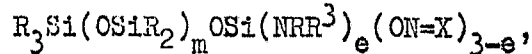
Otros ejemplos de compuestos de silicio, que en cada molécula tienen al menos 1 átomo de nitrógeno y al menos tres grupos hidrolizables, son organopolisiloxanos

388248

20

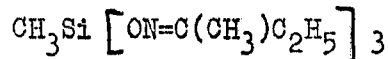


de la fórmula general

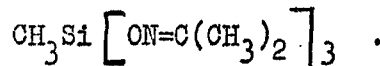


en que R, R³ y X tienen los significados arriba indicados para ello, m es 0 ó un número desde 1 hasta 20, y e es 0, 1, 2 ó 3.

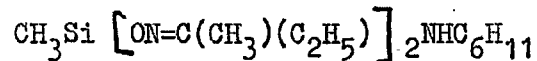
Diversos ejemplos de los compuestos de silicio muy especialmente preferidos, que en cada molécula contienen al menos 1 átomo de nitrógeno y al menos tres grupos hidrolizables, son silanos de las fórmulas



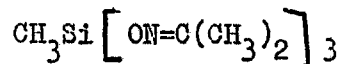
y



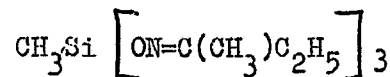
Diversos ejemplos de compuestos de silicio especialmente preferidos, que en cada molécula contienen al menos 1 átomo de nitrógeno y al menos tres grupos hidrolizables, son el silano de la fórmula



y una mezcla de 1 parte en peso de metiltris-(ciclohexilamino)-silano y 2 partes en peso del silano de la fórmula



así como una mezcla de 2 partes en peso de metiltris-(ciclohexilamino)-silano y 3 partes en peso del silano de la fórmula



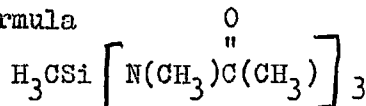
Ejemplos de compuestos de silicio preferidos, que en cada molécula contienen al menos 1 átomo de nitrógeno y al menos tres grupos hidrolizables, son metiltris-(n-butilamino)-silano y metiltris-(ciclohexil-amino)-silano.

Ejemplos de otros compuestos de silicio que en

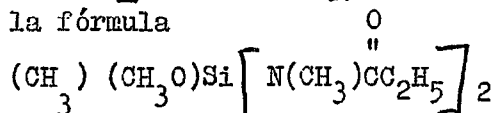


cada molécula contienen al menos 1 átomo de nitrógeno y al menos tres grupos hidrolizables, son metil-tri-(diethylaminoxil)-silano, etil-tri-(n-piperidinooxil)-silano, el silano de la fórmula

5



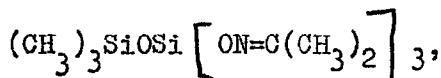
el silano de la fórmula



metiltriisocianatosilano, metiltriisotiocianatosilano y

el órganossiloxano de la fórmula

10



y además N-aminoetilaminopropiltriétoxisilano y (aminobutoxi)-triisopropoxisilano.

Los compuestos de silicio, que en cada molécula tienen al menos 1 átomo de nitrógeno y al menos tres grupos hidrolizables, se utilizan convenientemente en cantidades tales que está presente al menos 1 mol de estos compuestos por cada equivalente-gramo de los grupos terminales capaces de reacción en los diórganopolisiloxanos que tienen tales grupos terminales. En la práctica se utilizan frecuentemente 0,2 hasta 15% en peso, y la mayor parte de las veces 1 hasta 10% en peso, siempre referido al peso total de la correspondiente masa, de compuestos de silicio, que en cada molécula tienen al menos 1 átomo de nitrógeno y al menos tres grupos hidrolizables.

25

En calidad de materiales de carga reforzantes, es decir en calidad de materiales, de carga con una superficie de mas de 50 m²/g, se pueden utilizar también dentro del marco del procedimiento de acuerdo con el invento todos los materiales de carga reforzantes que se podían utilizar hasta ahora para la preparación de elastómeros

30

388248

20 FEB



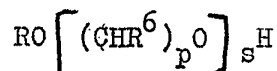
de organopolisiloxano que contienen tales materiales de carga. Ejemplos de tales materiales de carga son especialmente dióxido de silicio producido pirogénicamente en fase gaseosa, aerogel de dióxido de silicio y dióxido de silicio precipitado con gran superficie. Caso de que se desee, se pueden emplear no obstante también otros materiales de carga con una superficie mayor de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ en lugar de los tipos de dióxido de silicio citados o conjuntamente con estos tipos de dióxido de silicio. Ejemplos de tales materiales de carga son óxidos metálicos, tales como dióxido de titanio, óxido ferrico, óxido de aluminio y óxido de zinc, siempre que en cada caso tengan una superficie de al menos $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Todos estos materiales de carga pueden ser hidrofobizados, es decir organofilizados, por ejemplo por tratamiento con trimetilmtoxosilano.

Los materiales de carga reforzantes son empleados preferiblemente en cantidades de 1 hasta 15% en peso, referido al peso total de todos los compuestos de organosilicio presentes en la correspondiente masa. Si se emplean más de 15% en peso, referido al peso total de todos los compuestos de organosilicio presentes en la correspondiente masa, de materiales de carga reforzantes, las masas no son flexibles y proporcionan elastómeros con un módulo de elasticidad indeseablemente elevado.

Los poliglicoles, que pueden estar eterificados o esterificados, son empleados preferiblemente en cantidades de 0,5 hasta 30% en peso, especialmente de 0,5 hasta 20% en peso, siempre referido al peso de los diorganopolisiloxanos que tienen grupos terminales capaces de reacción.



Se obtienen resultados excelentes con poliglicoléteres, que tienen la ventaja de una accesibilidad especialmente fácil y poseen la fórmula general

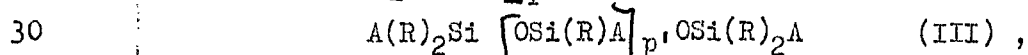
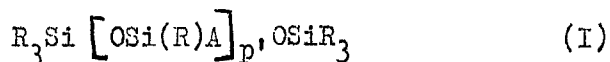


5 En esta fórmula, R tiene los significados arriba indicados para ello, R⁶ es hidrógeno o un radical alcohilo, p es un número entero con un valor de 2 hasta 5 y s es un número entero con un valor de 2 hasta 100, preferiblemente de 4 hasta 50.

10 Ejemplo de radicales hidrocarbonados R en los poliglicoléteres de la fórmula precedentemente indicada son, además de los ejemplos de radicales hidrocarbonados R que ya se han citado arriba en relación con los diorganopolisiloxanos que tienen grupos terminales capaces de
15 reacción, son radicales laurilo, miristilo, cetilo, estearilo, oleilo, octilfenilo, nonilo, trimctilnonilfenilo, tributilfenilo y dodecilfenilo. Cuando R⁶ no es hidrógeno, es preferiblemente el radical metilo.

Ejemplos de poliglicoles que también se pueden
20 emplear dentro del marco del invento, son los productos de condensación de polióxido de propileno-polióxido de etileno conocidos bajo la marca comercial registrada "Pluronic".

A los poliglicoles eterificados y/o esterificados pertenecen también los copolímeros de organopolisiloxano-polióxialcoholeno. Ejemplos de tales copolímeros son
25 los de la fórmula general.

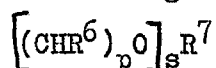


388248

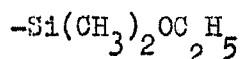


20 FEB 1954

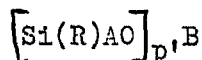
en que R tiene en cada caso el significado arriba indicado para ello, y la mayor parte de las veces es el radical metilo, p' es un número entero con un valor de 1 hasta 50 y los radicales A son en cada caso radicales iguales o diferentes con la fórmula general



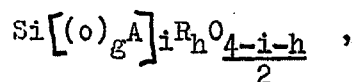
en que R⁶, p y s tienen los significados arriba indicados para ello y R⁷ significa hidrógeno, un radical hidrocarbónico monovalente, un radical acilo, un radical triorganosililo, un radical diórgano-(hidrocarbiloxi)-sililo tal como el radical de la fórmula



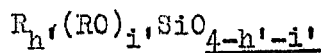
o un radical de la fórmula:



en que R, A y p' tienen los significados arriba indicados para ello y B es SiR₃ o A o OSi(R)₂A, y copolímeros, especialmente copolímeros en bloque, a base de unidades de diorganosiloxano y unidades de la fórmula general

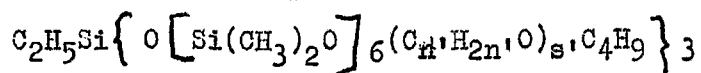


en que A y R tienen en cada caso los significados arriba indicados para ello, g es 0 ó 1, i es 1, 2 o 3, h es 0, 1 ó 2 y la suma de h + i es 1 hasta 3, eventualmente junto con unidades de la fórmula general



en que R tiene en cada caso el significado arriba indicado para ello y h' es 0, 1 ó 3, i' es 0, 1, 2, ó 3 y la suma de i' + h' es 0, 1, 2 ó 3.

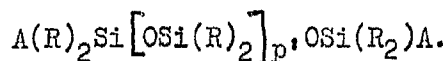
El representante hasta ahora más conocido de copolímeros del último tipo es el compuesto de la fórmula





en que $(C_n, H_{2n}, O)_s$ consiste en aproximadamente 17 unidades oxietileno y aproximadamente 13 unidades oxipropileno.

Los derivados de poliglicol especialmente preferidos dentro del marco del invento pertenecen también al último tipo de copolímeros y tienen la fórmula general



La preparación de copolímeros de organopolisiloxanos-polioxi-alcoholeno es conocida de modo general. Puede tener lugar por ejemplo por adición de poliglicoléteres insaturados con organopolisiloxanos con hidrógeno unido con Si en presencia de catalizadores de platino.

Además de los diorganopolisiloxanos que tienen grupos terminales capaces de reacción, de los compuestos de silicio que en cada molécula tienen al menos 1 átomo de nitrógeno y al menos tres grupos hidrolizables, de los materiales de carga reforzantes y de los poliglicoles que pueden estar eterificados y/o esterificados, se pueden utilizar conjuntamente en el procedimiento de acuerdo con el invento también otras sustancias, de las que se sabe que pueden ser utilizadas conjuntamente en la preparación de elastómeros de organopolisiloxano. Ejemplos de sustancias que se pueden utilizar conjuntamente por consiguiente en calidad de otras adiciones dentro del marco del invento son materiales de carga no reforzantes, pigmentos, colorantes solubles, resinas de organopolisiloxano, resinas puramente orgánicas, tales como polvo de poli(cloruro de vinilo), inhibidores de la corrosión, perfumes, inhibidores de la oxidación, estabilizadores frente al calor, disolventes, catalizadores de condensación, tales como dilaurato de dibutilestano, sales de dibutilestano de ácidos car-

388248

20 FEB 1968



5 boxílicos alifáticos que están ramificados en posición alfa con relación al grupo carboxilo y tienen 9 hasta 11 átomos de carbono, y compuestos de organosiloxitanio, agentes para mejorar la adherencia de los elastómeros preparados a partir de las masas sobre substratos, así como plastificantes tales como dimetilpolisiloxanos líquidos bloqueados terminalmente por grupos trimetilsiloxi. Cuando en los compuestos de organosilicio utilizados dentro del marco del presente invento algunos de los radicales orgánicos unidos son SiC son los que tienen enlaces múltiples alifáticos, especialmente grupos vinilo, pueden ser ventajosa además la utilización conjunta de compuestos peroxídicos orgánicos en cantidades de 0,01 hasta 5% en peso, referido al peso de los diorganopolisiloxanos.

10
15 Ejemplos de materiales de carga no reforzantes, es decir de materiales de carga con una superficie menor de $50 \text{ m}^2/\text{g}$, son polvo fino de cuarzo, tierra de diatomeas, silicato de calcio, silicato de zirconio, carbonato de calcio con un tamaño de partículas mayor de 4 micras, y silicato de aluminio calcinado.

20
25 También se pueden utilizar conjuntamente materiales de carga fibrosos, tales como amiantos, fibras de vidrio y/o fibras orgánicas. Evidentemente se pueden utilizar también mezclas de diferentes materiales de carga no reforzantes.

30 En el procedimiento de acuerdo con el invento todos los componentes o productos de partida de las masas que han de ser preparadas pueden ser mezclados entre si en cualquier orden de sucesión. Esta operación de mezclado tiene lugar convenientemente a la temperatura ambiente y



20 FEB 1971

bajo exclusión de agua.

Las masas preparadas de acuerdo con el invento son aptas para ser almacenadas en ausencia de agua; se endurecen a la temperatura ambiente bajo la acción del agua, siendo suficiente por ejemplo el contenido normal de agua en el aire. El endurecimiento, caso de que se desee, se puede llevar a cabo también a temperaturas mayores que la temperatura ambiente o a temperaturas más bajas, por ejemplo a 5°C, y/o en presencia de cantidades de agua que superan al contenido normal de agua en el aire.

Las masas preparadas de acuerdo con el invento son apropiadas no solamente para la hermetización de juntas, especialmente de juntas que discurren verticalmente, y de espacios vacíos similares con anchuras por ejemplo de 20 hasta 50 mm, por ejemplo en edificios, especialmente los que son a base de piezas constructivas prefabricadas, así como vehículos terrestres, marinos y aéreos, sino también por ejemplo para la producción de revestimientos protectores y para la producción de aislamientos de conductores eléctricos.

En los siguientes ejemplos el ensayo de las masas en cuanto a la estabilidad tiene lugar de acuerdo con la norma DIN 52.454 y la determinación del módulo de elasticidad, del alargamiento en la rotura y de la resistencia a la tracción de los elastómeros preparados a partir de las masas tiene lugar de acuerdo con la norma DIN 53504 con una barra normalizada III.

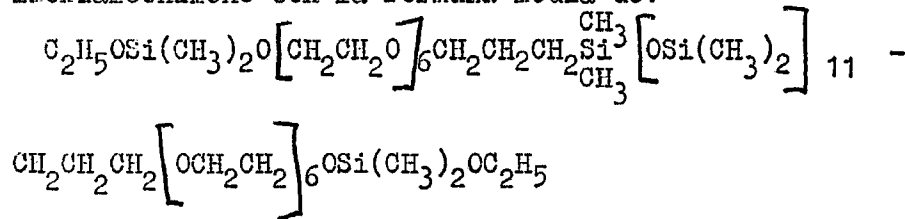
Ejemplo 1. - 200 g. de un dimetilpolisiloxano que en cada una de las unidades terminales tiene un grupo hidroxilo unido con Si con 18.800 cP/25°C se mezclan primero

388248 20



con 50 g. de un dimetilpolisiloxano bloqueado terminalmente con grupos trimetilsiloxi con 35 cP/25°C, 24 g. de dióxido de silicio producido pirogénicamente en fase gaseosa, y 20 g. del copolímero en bloque de organopolisiloxano-polio

5 licorialcoholeno con la fórmula media de:

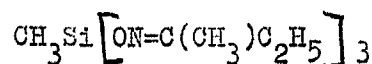


10 La mezcla así obtenida es mezclada con 4,5% en peso, referido a su peso, de metiltris-(ciclohexilamino)-silano. Se obtiene una masa flexible y blanda, que se muestra como estable en el ensayo arriba citado y es apta para el almacenamiento en ausencia de agua. La masa es extendida sobre

15 un substrato liso en una capa de 2 mm. de grueso y se endurece luego en aire para formar un elastómero con las siguientes propiedades, medidas 11 días después del comienzo del endurecimiento:

20	Módulo de elasticidad (kg/cm ²)	:	2,2
	Alargamiento en la rotura (%)	:	500
	Resistencia a la tracción (kg/cm ²):		10,1

Ejemplo 2.- Se repite el modo de trabajo descrito en el Ejemplo 1 con la modificación de que en lugar del metiltrisaminosilano se utilizan 4,5% en peso de una mezcla de 45 partes en volumen del compuesto de la fórmula



25 y 1 parte en volumen de dilaurato de dibutylestafio. Se obtiene una masa flexible y blanda, que en el ensayo arriba citado se muestra como estable y es apta para el almacenamiento

30 en ausencia de agua. La masa es extendida sobre un

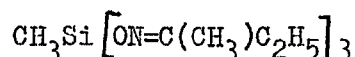


substrato liso en una capa de 2 mm. de grueso y se endurece luego en aire para formar un elastómero con las siguientes propiedades, medidas 11 días después del comienzo del endurecimiento.

5	Módulo de elasticidad (kg/cm^2)	:	2,5
	Alargamiento en la rotura (%)	:	480
	Resistencia a la tracción (kg/cm^2)	:	9,8

Ejemplo 3.-

10 a) 50 partes en peso de un dimetilpolisiloxano que tiene en cada una de las unidades terminales un grupo hidroxilo unido con Si con 350.000 cP/25°C son mezcladas con 15 partes en peso de un dimetil-polisiloxano que tiene en cada una de las unidades terminales un grupo hidroxilo unido con Si con 19.000 cP/25°C, 35 partes en peso
15 de un dimetilpolisiloxano bloqueado terminalmente con grupos trimetilsiloxi con 1000 cP/25°C, 3 partes en peso de un tributilfenol eterificado con un polietilenglicol a base de 13 unidades de óxido de etileno, 7 partes en peso de dióxido de silicio producido pirogénicamente en fase
20 gaseosa, y 25 partes en peso de silicato de aluminio calcinado, y luego con 9 partes en peso de una mezcla de 3 - partes en peso del silano de la fórmula



25 y 2 partes en peso de metiltris-(ciclohexilamino)-silano así como con 1,5 partes en peso de una solución al 20% en peso de dilaurato de dibutilestano en tolueno. Se obtiene una masa flexible, que se muestra como estable en el ensayo arriba citado y es apta para el almacenamiento en ausencia de agua. La masa es extendida sobre un substrato liso
30 en una capa de 2 mm. de grueso y se endurece luego en aire

388248

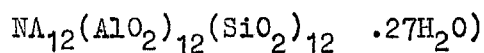
20 FEB 1971



para formar un elastómero con las siguientes propiedades, medidas 11 días después del comienzo del endurecimiento:

	Módulo de elasticidad (kg/cm ²)	:	5,0
	Alargamiento en la rotura (%)	:	490
5	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	:	20,0

b) El modo de trabajo precedente se repite a título comparativo con las modificaciones de que en lugar de las 3 partes en peso de polietilenglicoléter adicionalmente a las 35 partes en peso ya presentes del dimetilpolisiloxano bloqueado terminalmente con grupos trimetilsiloxi con 1000 cP/25°C, se emplean otras 3 partes en peso del dimetilpolisiloxano bloqueado terminalmente con grupos trimetilsiloxi con 1000 cP/25°C, y de las 25 partes en peso de silicato de aluminio calcinado se reemplazan 1,5 partes de este silicato de aluminio por 1,5 partes en peso de un aluminosilicato de sodio en forma de polvo con propiedades de tamices moleculares con un diámetro de poros de 4 Angström (este aluminosilicato de sodio tiene, antes de la deshidratación realizada para el desarrollo de las propiedades como tamices moleculares, la fórmula



Tan pronto como se incorpora en la mezcla el dilaurato de dibutilestano, la masa se hace muy rígida y antes de que pueda ser cargada todavía en recipientes apropiados para la expedición, comienza el endurecimiento para formar el elastómero.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, con fecha 16 de Febrero de 1970, bajo el número 20 07 002.4, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre

388248

20 FEB 1968



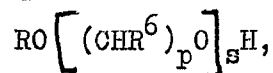
Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de Invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de la presente solicitud
5 de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son
los siguientes:

1º.- Procedimiento para la preparación de masas
que se endurecen para formar elastómeros a la temperatura
ambiente al agregar agua, aptas para el almacenamiento ba-
10 jo exclusión de agua, por mezclado de diórganopolisiloxa-
nos que tienen grupos terminales capaces de reacción con
compuestos de silicio, que en cada molécula tienen al me-
nos 1 átomo de nitrógeno y al menos tres grupos hidroliza-
bles, con materiales de carga reforzantes y con al menos
15 otra sustancia más, caracterizado porque separadamente de
los materiales de carga y de los catalizadores de conden-
sación eventualmente utilizados de modo conjunto, con los
diórganopolisiloxanos que tienen grupos terminales capaces
de reacción, se mezclan poliglicoles que pueden estar ete-
20 rificados y/o esterificados.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque en calidad de poliglicoles eterifica-
dos se utilizan los que tienen la fórmula general



25 en que R es un radical hidrocarbonado monovalente eventual

27.1.71

pepi

388248

20 FEB



mente sustituido, R^6 es hidrógeno o un radical alcohilo, p es un número entero con un valor de 2 hasta 5 y s es un número entero con un valor de 4 hasta 50.

5 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de poliglicoles eterificados y/o esterificados se utilizan copolímeros de órgano-polisiloxano-polioxialcohileno.

10 4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque se utilizan conjuntamente diorganopolisiloxanos bloqueados terminalmente por grupos triorganosiloxi.

15 5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque los materiales de carga reforzantes se utilizan en cantidades de 1 hasta 15% en peso, referidas al peso total de todos los compuestos de órganossilicio presentes en la correspondiente masa.

6^a.- Procedimiento para la preparación de masas que se endurecen para formar elastómeros.

20 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

20 FEB 1971

Madrid,

P.A.

Alberto de Cárdenas
Por Poder

PSO.

27.1.71