

400588

400588
PATENTE DE INVENCION

SC 3868.

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE _____	_____
SUBCLASE _____	_____



Memoria Descriptiva

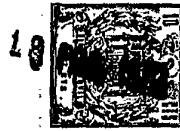
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES
ADHESIVAS ORGANOSILICICAS.

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

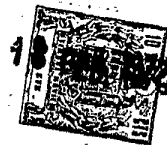
5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de composiciones adhesivas organopolisiloxánicas, que poseen la propiedad de adherirse inmediatamente a los sustratos más diversos por simple contacto.

Int. Cl.² C 09 J



- en esta última fórmula los símbolos R, idénticos o diferentes, representan radicales alifáticos elegidos de entre los radicales metilo, etilo, vinilo, siendo el 70 % al menos de estos radicales alifáticos, radicales metilos, y la relación del número de motivos $R_3SiO_{0,5}$ al número de motivos SiO_2 está comprendida en el intervalo de 0,45/1 a 0,9/1.
5. - 30 a 60 % de un polímero diorganopolisiloxénico B terminado en cada extremidad de la cadena por un grupo hidroxilo, de viscosidad 100 a 10.000.000 cPo a 25°C, formado esencialmente por una sucesión de motivos de fórmula $(R')_2SiO$ en la que los símbolos R', idénticos o diferentes, representan radicales hidrocarbonados elegidos de entre los radicales metilo, etilo, vinilo, fenilo, 80 % al menos de estos radicales hidrocarbonados son radicales metilos.
10. - 0,3 a 5 % con relación a A y a B de un peróxido orgánico.
15. La resina organosilícica A formada por motivos mono y tetrafuncionales puede prepararse fácilmente, según los procedimientos ahora clásicos, a partir de triorganohalogenosilanos $\left[\text{O} \right]$ de hexaorganodisiloxanos $\left[\text{O} \right]$ y de silicatos de sosa como se describe en la patente francesa 1.046.736 ó bien de silicatos de alquilo y de triorganohalogenosilanos como se ha descrito en la patente francesa 1.134.005. Se opera en el seno de un diluyente inerte y se conserva la resina A así preparada en este diluyente o en otro igualmente inerte; como diluyentes apropiados se pueden citar por ejemplo el tolueno, el xileno, el ciclohexano, el metilciclohexano, el cloro-
- 20.
- 25.
- 30.

- 4 -
400588



benceno.

5. Además es ventajoso elegir los motivos mono-
funcionales entre los de fórmulas $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$, $(\text{CH}_3)_2\text{-}$
 $\text{CH}_2 = \text{CH SiO}_{0,5}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{0,5}$, debiendo ser el 70 %
al menos de los radicales enlazados a los átomos de si-
licio radicales metilo.

10. El polímero diorganopolisiloxánico B que puede
tener el aspecto de un aceite fluido o de un polímero
gomoso, se prepara igualmente según técnicas usuales,
frecuentemente por polimerización de diorganociclopoli-
siloxanos en presencia de un agente alcalino. Esta prepa-
ración está descrita más particularmente en la patente
francesa 1.134.005 precitada y las patentes francesas
1.226.745 y 1.198.749.

15. La viscosidad del polímero B varía con el peso
molecular del polímero B y con la naturaleza de los mo-
tivos $\text{R}'_2\text{SiO}$: estos motivos son elegidos de preferencia
de entre los motivos de fórmulas $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, $(\text{CH}_3)\text{CH}_2 =$
 CHSiO , $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$, una pequeña cantidad
20. de motivos funcionales y/o trifuncionales puede estar
presente eventualmente en el seno del polímero, y 80 %
al menos de los radicales enlazados a los átomos de si-
licio son radicales metilos.

25. El peróxido orgánico puede elegirse de entre
los peróxidos que se utilizan habitualmente para endure-
cer las composiciones organosilícicas endurecibles en
caliente. Se pueden citar los peróxidos de benzilo, de
dicloro-2,4 benzilo, de dicumilo, de terciobutilo, el
perbenzoato de terciobutilo, el dimetil-2,5 ditercio-
30. butilperoxi-2,5 hexano, el percarbonato de O-O-tercio-

400588



butilo y de O-isopropilo.

5. Para fabricar las composiciones adhesivas de la invención se mezcla la resina A, que está en general en solución al 30-75 % en un diluyente inerte, con el polímero B y el peróxido y se agita el conjunto con el fin de tener una mezcla perfectamente homogénea. Se añade, si es preciso, un diluyente inerte idéntico de preferencia al que ya se ha utilizado para usar la resina A; una concentración de 40 a 80 % en peso de los 3 constituyentes, A, B y peróxido orgánico, en el diluyente conviene perfectamente.

10. En esta mezcla como ya se ha mencionado, por cada 100 partes de productos que comprenden resina A y el polímero B, la cantidad de resina A debe ser superior a 40 partes e inferior a 70 partes y la de peróxido superior a 0,3 partes

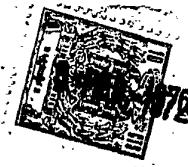
15. e inferior a 5 partes, cantidades fuera de estos límites conducen a composiciones pastosas o cauchutosas sin caracter adhesivo.

Tras la mezcla de los constituyentes A, B y del peróxido orgánico, se calienta progresivamente el conjunto y

20. simultaneamente se aplica una presión inferior a un Bar con objeto de eliminar más facilmente el disolvente. Se puede así, tras la eliminación de la mayor parte del disolvente, alcanzar una temperatura en la masa de 100-190°C y un vacío de 2 a 30 mm de mercurio. Se mantienen a continuación estas condiciones operatorias durante la duración necesaria para la formación de una composición adhesiva. Esta duración puede variar de varias decenas de minutos a varias horas, por ejemplo

25. entre 30 minutos y 3 horas, es función de la temperatura de reacción y de la naturaleza no solamente del peróxido

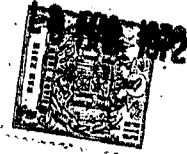
30. sino también de los grupos orgánicos presentes en los



- compuestos A y B. Para evaluar el grado de adhesividad de las composiciones basta hacer ensayos de pegado y medir a continuación, por técnicas conocidas, el poder adhesivo, por ejemplo la resistencia al despegado de una cinta enlucida aplicada sobre una hoja metálica lisa.
- 5.

- Las composiciones adhesivas así obtenidas son espesas, pegajosas y se toman en masa por abandono a la temperatura ambiente. Para emplearlas es necesario disolverlas en los disolventes usuales tales como el tolueno, el xileno, el ciclohexano, el tricloroetileno, la metil-etilcetona, o en fluidos para las fórmulas de aerosoles tales como el diclorodifluormetano y el triclorotrifluoroetano. La concentración óptima de las composiciones adhesivas en estas soluciones varía según la forma en que se utilizan, esta concentración depende frecuentemente del estado de la superficie a enlucir, del modo de dilución y de las uniones que se desean efectuar. Así en forma de aerosoles no se deben utilizar mezclas demasiado concentradas, las composiciones serían mal pulverizadas y se distribuirían irregularmente sobre las superficies a tratar, es ventajoso en este caso utilizar concentraciones que no sobrepasen del 10 % en peso. Por el contrario en solución en los disolventes usuales es frecuentemente preferible utilizar concentraciones más elevadas que pueden alcanzar el 70 % en peso.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Para enlucir los sustratos a pegar se utilizan métodos clásicos de impregnación por ejemplo a la brocha, al pincel, a la rasqueta, al temple. Las cantidades de adhesivo depositadas son a su vez variables y dependen de las concentraciones de las soluciones y
- 30.



5. del modo de impregnación, pueden ser de algunos gramos a varias centenas de gramos por m² de superficie tratada. Todos los elementos y piezas, impregnados con las composiciones de la invención y ensamblados a continuación, pueden, si esto presenta un interés práctico, separarse en los alrededores de la zona de pegado y a continuación repegarse en el mismo orden que primitivamente o ensamblarse con otros elementos.

10. La naturaleza de los sustratos a pegar puede ser por otra cualquiera, es posible enlucir y como consecuencia ensamblar.

a) materias minerales tales como cemento, piedras, pizarra, marmol, yeso, teja, ladrillo, cerámica, mayolica, tejidos de fibra de vidrio,

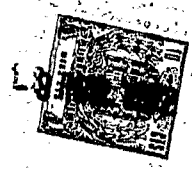
15. b) materias vegetales y animales tales como papel, medra, fieltro, cuero, tejidos de lana, algodón, seda,

c) metales tales como acero, hierro, cobre, aluminio,

20. d) materias plásticas en forma de hojas, perfiles, tejidos, tales como polietileno, polipropileno, poliestireno, poliacetato de vinilo, policloruro de vinilo, resinas epóxicas, poliésteres, poliamidas, poliacrílicas, poliuretanos, polímeros fluorados, elastómeros y resinas organosilícicas, cauchos sintéticos.

25. Los ensamblados obtenidos, compuestos o no, cuyas zonas de pegado presentan una excelente resistencia a los agentes atmosféricos, al agua, al calor y a los agentes químicos son utilizables en numerosos campos. Se puede citar la construcción de elementos lige-

30.



- ros en aeronáutica, el pegado de piezas para aparatos médicos y quirúrgicos, en particular el pegado de membranas de diálisis para riñones artificiales, la fabricación de adhesivos para apósitos, el aislamiento térmico y fónico por medio de placas o de hojas de elastómeros siliconas pegados sobre placas metálicas, el aislamiento eléctrico de conductores por revestimiento, las bandas adhesivas fijadas alrededor de los arboles frutales para detener los insectos que deterioran los frutos tales como hormigas, fortículas.

Los ejemplos ilustran la invención:

Ejemplo 1

- Se añaden 10 g de percarbonato de 0-0-tercio butilo y de 0-isópropilo a una composición que contiene:
- 15. - un aceite (4-4-dihidroxi)dimetilpolisiloxá nico de viscosidad 1.000.000 cPo a 25°C..... 281 g
 - una solución al 60 % en peso en tolueno de una resina formada por motivos $(CH_3)_3SiO_{0,5}$ y SiO_2 tomados respectivamente en la relación numérica 0,75/1 531 g
 - 20. - tolueno 188 g

El conjunto se calienta bajo presión reducida con el fin de alcanzar, tras eliminación de la mayor parte del tolueno, una temperatura en la masa de 150°C y una presión de 15 mm de mercurio. Se mantienen a continuación estas condiciones de tratamiento durante un periodo de una hora. Se obtienen entonces una sustancia adhesiva adherente y viscosa en caliente, dura y adherente en frío; puede diluirse en cualquier proporción en los disolventes usuales.

30.

400588

- 9 -



- Para medir la adhesividad de esta composición se hace una solución al 60 % en ciclohexano que se deposita sobre cintas de tereftalato de polietileno de 25 mm de ancho, siendo la cantidad de solución utilizada sensiblemente de 45 g/m² de superficie a enlucir. Se deja evaporar el disolvente a la temperatura ambiente algunos minutos y se aplica la cara enlucida de las cintas sobre una placa de aluminio lisa. Se esperan aproximadamente 5 a 6 minutos y se mide por medio de un dinamómetro la fuerza necesaria (medida en g/cm) para despegar la cinta de la placa.
- 5.
- 10.

- Para ejecutar esta medida se repliega una extremidad de la cinta 180° y se tira de esta extremidad a una velocidad de 25 cm/minuto. Se encuentra una adherencia de 580 g/cm.
- 15.

Ejemplo 2

- Se añaden 14 gramos de una pasta que contiene 50 % en peso de peróxido de dicloro-2,4 benzoilo dispersado en un aceite dimetilpolisiloxánico (bloqueado por grupos trimetilsiloxi, de viscosidad 1.000 cPo a 25°C) a una composición constituida por los elementos siguientes:
- 20.

- un aceite (α - ω -dihidroxi)dimetilpolisiloxánico de viscosidad 120.000 cPo a 25°C..... 110 g
- 25. - una solución al 44 % en peso en xileno de una resina constituida por motivos $(CH_3)_3SiO_{0,5}$ y SiO_2 tomados respectivamente en la relación numérica 0,55/1 281 g

- Según la técnica descrita en el ejemplo 1, el conjunto se calienta bajo presión reducida con el fin de
- 30.



alcanzar una temperatura en la masa de 155°C aproximadamente y una presión de 15 a 20 mm de mercurio. Esta temperatura y presión se mantienen entonces durante una hora. El residuo obtenido tiene un aspecto en caliente de una pasta viscosa que se disuelve rápidamente en los disolventes clásicos. Se mide el poder adherente de este pegado según el método de despegado al dinamómetro descrito en el ejemplo 1 y se encuentran 715 g/cm.

5.

Ejemplo 3

10.

Se añaden 21 gramos de una pasta que contiene 50 % en peso de peróxido de benzoilo dispersado en un aceite dimetilpolisiloxánico [bloqueado por grupos trimetilsiloxi de viscosidad 1.000 cPo a 25°C] a una composición que comprende:

15.

- un aceite (α - ω -dihidroxi)dimetilpolisiloxánico, de viscosidad 1.000 cPo a 25°C, que contiene 0,6 % en peso de motivos metilvinilsiloxi...250 g

20.

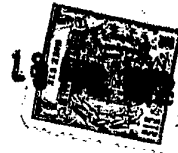
- una solución al 65 % en peso en tolueno de una resina que contiene motivos SiO_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2 = \text{CHSiO}_{0,5}$, siendo la relación del conjunto de los motivos $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2 = \text{CH-SiO}_{0,5}$ a los motivos SiO_2 de 0,8/1 y la relación numérica de los motivos

25.

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$ a los motivos $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2 = \text{CH-SiO}_{0,5}$ de 19/1 450 g
- tolueno 210 g

30.

Operando como se ha descrito en el ejemplo 1 se calienta la mezcla bajo presión reducida para alcanzar tras eliminación del tolueno una temperatura en la masa de 160°C aproximadamente y una presión de 14 a 18 mm



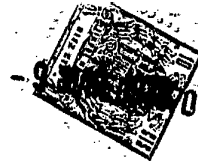
de mercurio. Se calienta durante 1 h 1/2 en estas condiciones y se obtiene una sustancia viscosa en caliente, dura y un poco pegajosa en frio.

- Se solubilizan 9 partes de esta sustancia en
5. 51 partes de triclorotrifluoretano y se vierte la solución en un recipiente metálico para aerosoles. Se monta una tapadera provista de una válvula sobre el recipiente y se introducen 140 partes de diclorodifluormetano, la presión interna obtenida es de aproximadamente 6 bares a la temperatura ambiente. Esta fórmula para aerosoles se vaporiza en la periferia de una herida y se comprueba que se pueden adherir eficazmente, por simple contacto, los apósitos habituales.
- 10.

N O T A

15. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También
20. se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con el nº 71 08101 de 9 de marzo de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención
25. por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COMPOSICIONES ADHESIVAS ORGANOSILICICAS; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1.- Procedimiento para la obtención de composiciones adhesivas organosilícicas, inertes frente a los



- materiales a ensamblar, adherente inmediatamente a ollos por simple contacto a la temperatura ambiente, caracterizado porque comprende mezclar en peso: 40 a 70 % de una resina organopolisiloxánica A, formada por
5. motivos de fórmulas SiO_2 y $\text{R}_3\text{SiO}_{0,5}$, en esta última fórmula los símbolos R, idénticos o diferentes, representan radicales alifáticos elegidos de entre los radicales metilo, etilo, vinilo, siendo el 70 % al menos de estos radicales alifáticos, radicales metilos, y la relación del número de motivos $\text{R}_3\text{SiO}_{0,5}$ al número de motivos SiO_2 está comprendida en el intervalo de 0,45/1 a
10. 0,9/1; 30 a 60 % de un polímero diorganopolisiloxánico B, terminado en cada extremidad de la cadena por un grupo hidroxilo, de viscosidad 100 a 10.000.000 cPo a 25°C,
15. formado esencialmente por una sucesión de motivos de fórmula $(\text{R}')_2\text{SiO}$ en la que los símbolos R', idénticos o diferentes, representan radicales hidrocarbonados elegidos de entre los radicales metilo, etilo, vinilo, fenilo, 80 % al menos de estos radicales hidrocarbonados son radicales metilos; 0,3 a 5 % con relación a A
20. y a B de un peróxido orgánico y calentar a una temperatura comprendida entre 80 y 200° la mezcla así formada durante el lapso de tiempo suficiente para la obtención de una adhesividad satisfactoria.
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el peróxido orgánico se elige de entre el peróxido de benzoilo, el peróxido de dicloro-2,4 benzoilo y el percarbonato de O-O-terciobutilo y de O-isopropilo:
30. 3.- Procedimiento para la obtención de compo-

400588

- 13 -



siciones adhesivas organosilícicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

5.

Madrid,

9 MAR. 1972

RHONE-POULENC S.A.

L. GOMEZ ACEBO Y MODRY
E. p. Firmado: F. Hernández Ruiz