

49 7

18



P.- 55.329

VI-Pat.Abt
rf 2840

Int. Cl.:	6286
-----------	------

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de ELEKTROSCHMELZWERK KEMPTEN GmbH

entidad alemana

con domicilio en Herzog-Willelm-Str 16, 8 Munich 2,
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ELASTOMEROS"

(Clase Internacional C08g)



100

El invento concierne a la utilización de un determinado dióxido de silicio finísimamente dividido, que tiene grupos organosiloxi y por lo tanto es hidrófobo, en calidad de material de carga reforzante para masas a base de diorganopolisiloxanos endurecibles para formar elastómeros a la temperatura ambiente o a temperatura sólo un poco elevada.

Con los tipos conocidos de dióxido de silicio finísimamente divididos e hidrófobos hasta ahora utilizados en calidad de materiales de carga reforzantes para masas a base de diorganopolisiloxanos endurecibles para formar elastómeros a la temperatura ambiente o a temperatura sólo un poco elevada, los cuales tipos de dióxido de silicio eran preparados por reacción de dióxido de silicio finísimamente dividido con compuestos de organosilicio en ausencia de agua o de cantidades esenciales de agua, tal como se describe por ejemplo en la memoria de publicación alemana 1.951.620, publicada el 6 de Mayo de 1.971, pueden obtenerse elastómeros de organopolisiloxano con excelentes propiedades de resistencia mecánica. Con el fin de lograr buenas propiedades de resistencia mecánica, dichos materiales de carga conocidos deben ser empleados en cantidades mayores de 15% en peso, referido al peso global de las masas endurecibles para formar elastómeros. En el caso de utilizarse



dichas cantidades relativamente grandes de materiales de carga reforzantes conocidos del tipo arriba descrito o en el caso de utilizarse más de 12% en peso, referido al peso total de las masas endurecibles para formar elastó-
5 meros, de dióxido de silicio finísimamente dividido que no ha reaccionado con compuestos de órganosilicio, las masas endurecibles para formar elastómeros, no obstante, ya no son suficientemente capaces de fluir o son demasia-
do viscosas para poder ser transformadas sin utilización
10 conjunta de disolventes por colada o aplicación con brocha, y por consiguiente ya no son utilizables especialmente como masas de hermetización de juntas. Desde luego, no poseen esta desventaja materiales de carga que habían sido preparados por reacción de un sol de sílice acuoso
15 con organohalogenosilanos, tal como se describen en la memoria de publicación alemana número 1.903.904, publicada el 27 de Agosto de 1.970. La utilización de soles de sílice acuosos en calidad de producto de partida para la preparación de materiales de carga reforzantes está
20 unida no obstante con la desventaja, por ejemplo, del gasto relativamente elevado para la preparación y transporte de dichos soles.

Los materiales de carga reforzantes utilizados de acuerdo con el invento son preparados por el
25 contrario de modo ventajoso a partir de dióxido de sili-



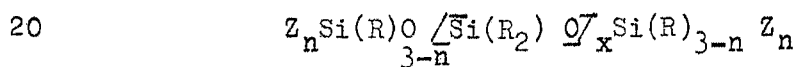
cio, que no está dispersado en agua o no lo está en grandes cantidades de agua, en forma de un sol. Estos materiales de carga pueden ser empleados no sólo en cantidades hasta de 15% en peso sino también en cantidades hasta de 40% en peso, referido al peso total de las masas endurecibles para formar elastómeros, sin que las masas que contienen tales grandes cantidades de material de carga reforzante sean indeseablemente muy viscosas.

Objeto del invento son masas endurecibles para formar elastómeros a la temperatura ambiente o a temperatura sólo un poco elevada, eventualmente después de haber añadido agentes de reticulación, especialmente masas que se endurecen para formar elastómeros al penetrar agua a la temperatura ambiente, especialmente aptas para almacenamiento con exclusión de agua, constituyendo el fundamento de estas masas en cada caso diorganopolisiloxanos que en cada caso contienen unidades terminales capaces de reaccionar y materiales de carga que consisten al menos en parte en dióxido de silicio finísimamente dividido, sólido, que ha reaccionado con compuestos de organosilicio, caracterizado porque dichas masas, en calidad de dióxido de silicio que ha reaccionado con compuestos de organosilicio, contienen el dióxido de silicio que se puede obtener por reacción de los compuestos de organosilicio con el dióxido de silicio



antes de y/o con la simultánea acción de una sollicitación mecánica sobre la mezcla de reacción que aumenta la densidad aparente del dióxido de silicio a 150 hasta 320 g/l, y eventualmente de una subsiguiente sollicitación mecánica que disminuye la densidad aparente del dióxido de silicio, que ha reaccionado con el compuesto de organosilicio, a 20 hasta 85 g/l.

En calidad de diorganopolisiloxanos que juntamente con los materiales de carga constituyen el fundamento de las masas de acuerdo con el invento pueden utilizarse también dentro del marco del invento todos los diorganopolisiloxanos que hasta el momento eran utilizados o podían ser utilizados para masas endurecibles o en endurecimiento para formar elastómeros de organopolisiloxano a la temperatura ambiente (VTA) o a temperatura sólo un poco elevada (VTL). Estos pueden ser reproducidos por la fórmula general



en donde R significa radicales hidrocarbonados iguales o diferentes, monovalentes, eventualmente sustituidos y/o



polímeros, Z significa un grupo hidroxilo, grupos hidrolizables y/o un átomo hidrolizable o, en el caso de la presencia de masas endurecibles sólo a temperatura un poco elevada, significa grupos alqueno, n es 1, 2 ó 3 y x es un número entero con un valor de por lo menos 1.

Dentro de o a lo largo de la cadena de siloxano en la fórmula arriba indicada pueden estar presentes, lo cual usualmente no se representa en tales fórmulas, también otras unidades de siloxano presentes la mayor parte de las veces sólo como impurezas, en calidad de unidades de diorganosiloxano, por ejemplo las que tienen las fórmulas $RSiO_{3/2}$, $R_3SiO_{1/2}$ y $SiO_{4/2}$, teniendo R en cada caso los significados arriba indicados para ello. La cantidad de estas otras unidades de siloxano no deberá sobrepasar el valor de 10% en moles.

Ejemplos de radicales hidrocarbonados R son radicales alcohilo, tales como radicales metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo y octilo; radicales alqueno, tales como los radicales vinilo, alilo, etilalilo y butadienilo; y radicales arilo, tales como los radicales fenilo y toliilo.

Ejemplos de radicales hidrocarbonados sustituidos R son especialmente radicales hidrocarbonados halogenados, tales como el radical 3,3,3-trifluoropropilo, radicales clorofenilo y bromotolilo; y radicales



cianalcoholo, tales como el radical beta-cianoetilo.

Ejemplos de radicales hidrocarbonados R polímeros, sustituidos y no sustituidos (también designables como "modificadores") son radicales poliestirilo, poli(acetato de vinilo), poliacrilato, polimetacrilato y poliacrilonitrilo unidos con silicio a través de átomos de carbono.

Al menos la parte predominante de los radicales R consiste sobre todo, a causa de la más fácil accesibilidad, preferiblemente en grupos metilo. Los restantes radicales R eventualmente presentes son especialmente grupos vinilo y/o fenilo.

Especialmente en el caso de la presencia de masas que se endurecen para formar elastómeros al penetrar agua a la temperatura ambiente, aptas para almacenamiento con exclusión de agua, los grupos Z son la mayor parte de las veces grupos hidrolizables. Ejemplos de tales grupos son grupos amino, amido, aminoxi, oximo, alcoxi, alcoxi-alcoxi (por ejemplo $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), alquenoiloxi (por ejemplo $\text{H}_2\text{C} = (\text{CH}_3)\text{CO}-$), aciloxi y fosfato. Sobre todo a causa de su más fácil accesibilidad, en calidad de grupos Z se prefieren grupos aciloxi, especialmente grupos acetoxi. No obstante, también se logran resultados excelentes con grupos oximo, tales como los de la fórmula $-\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3) (\text{C}_2\text{H}_5)$, en calidad de grupos Z.



Ejemplos de átomos Z hidrolizables son átomos de halógeno y de hidrógeno.

Ejemplos de grupos alquénilo Z son especialmente grupos vinilo.

5 Grupos Z iguales o diferentes pueden estar unidos a un mismo átomo de Si.

Tal como puede desprenderse de las manifestaciones hechas al comienzo, se logran la mayor parte de las ventajas si en calidad de masas endurecibles para formar elastómeros se presentan las que pueden ser transformadas y aplicadas por colada o aplicación con brocha sin utilización conjunta de disolventes. La viscosidad de los diorganopolisiloxanos utilizados dentro del marco del invento no deberá sobrepasar por lo tanto de 500.000 cP a 25°C, preferiblemente 150.000 cP a 25°C. Correspondientemente, el valor de \underline{x} no deberá exceder preferiblemente de 40.000.

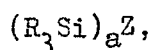
10

15

Pueden utilizarse mezclas a base de diferentes diorganopolisiloxanos.

20 En calidad de compuestos de órganosilicio que son hechos reaccionar con dióxido de silicio finísimamente dividido sólido, pueden utilizarse también dentro del marco del invento los que hasta ahora se habían utilizado para tal reacción o podían ser utilizados para la misma. Se prefieren los que tienen la fórmula general

25



5 en donde R tiene los significados arriba indicados para
 ello, a es 1 ó 2 y Z es halógeno, hidrógeno o un radi-
 cal de la fórmula -OH, -OR, -NRX, -ONR₂, -SR, -OOCR,
 -O-, -N(X)- ó -S-, en donde R tiene en cada caso los
10 significados arriba indicados para ello y X es hidróge-
 no o tiene los mismos significados que R. Ejemplos de
 tales compuestos de órganosilicio preferidos son hexa-
 metildisilazano, trimetilsilano, trimetilclorosilano,
 trimetiletosisilano, triorganosililmercaptanos, tales
15 como trimetilsililmercaptano, triorganosililacetatos,
 tales como vinildimetilacetosisilano, triorganosilila-
 minas, tales como trimetilsililisopropilamina, trimetil-
 sililetilamina, dimetilfenilsililpropilamina y vinildi-
 metilsililbutilamina, compuestos con agrupación trior-
 ganosililaminoxi, tales como dietilaminoxitrimetilsila-
20 no y dietilaminoxidimetilfenilsilano, y además hexame-
 tildisiloxano, 1,3-diviniltetrametildisiloxano, 1,3-di-
 feniltetrametildisiloxano y 1,3-difenilhexametildisila-
 zano.

 Otros ejemplos de compuestos de órganosi-
25 licio, que pueden ser hechos reaccionar dentro del mar-



co del invento con dióxido de silicio sólido finísimamente dividido, son dimetildiclorosilano, dimetildiétoxisilano, dimetildimetoxisilano, difenildiétoxisilano, vinilmétildimetoxisilano y octametilciclotetrasiloxano y/o dimetilpolisiloxanos, que en las unidades terminales contienen sendos grupos hidróxilo unidos con Si, con 2 a 12 unidades de siloxano por molécula.

Pueden hacerse reaccionar con el dióxido de silicio mezclas a base de diferentes compuestos de organosilicio.

Pertenece a las otras ventajas del invento el hecho de que con un compuesto más fácilmente accesible que por ejemplo el hexametildisilazano, a saber el trimetiletóxisilano, se obtienen excelentes rendimientos. Por lo tanto, en calidad de compuesto a reaccionar con dióxido de silicio sólido finísimamente dividido, se prefiere el trimetiletóxisilano.

Los compuestos de organosilicio que son hechos reaccionar con dióxido de silicio finísimamente dividido, son empleados preferiblemente en cantidades de 3 a 25% en peso, especialmente de 4 a 8% en peso, referido en cada caso al peso del dióxido de silicio que ha de ser hecho reaccionar con ellas.

La expresión "sólido" o "sólidos", en unión con dióxido de silicio empleado de acuerdo con el

193



invento debe expresar que el dióxido de silicio no se presenta en forma de soles de sílice, sino que dejando aparte el agua adsorbida se presenta en forma seca al aire, antes de que sea llevado eventualmente a contacto con agua y antes de que sea hecho reaccionar con los compuestos de órganosilicio. No obstante, en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones no se utiliza la expresión "seco" en lugar de la expresión "sólido". En efecto, con el fin de acelerar la reacción de los compuestos de órganosilicio con el dióxido de silicio y con el fin de acelerar el aumento de la densidad aparente se utiliza conjuntamente de modo preferible 0,3 a 3% en peso, referido al peso del dióxido de silicio, de agua (aparte del agua eventualmente ya adsorbida de antemano en el dióxido de silicio).

El dióxido de silicio sólido finísimamente dividido tiene preferiblemente una superficie de por lo menos 50 m²/g, especialmente 150 m²/g (medida en cada caso mediante adsorción de nitrógeno de acuerdo con el método designado la mayor parte de las veces como "BET", descrito en ASTM Special Technical Bulletin Nº 51, 1941, páginas 95 y siguientes). En este caso se trata preferiblemente de dióxido de silicio obtenido por vía pirogénica (designado en la bibliografía anglosajona la mayor parte de las veces como "fume silica"), por ejemplo se



10

trata de dióxido de silicio preparado por hidrólisis de tetracloruro de silicio a temperaturas por encima de 800°C. Otros ejemplos de dióxido de silicio con una superficie de por lo menos 50 m²/g son hidrogeles de ácido silícico deshidratados conservando la estructura, xerogeles y dióxido de silicio precipitado con una superficie de por lo menos 50 m²/g. Pueden utilizarse mezclas de diferentes tipos de dióxido de silicio. La densidad aparente (DIN/Deutsche Industrie Norm 53.468) de dióxido de silicio obtenido por vía pirogénica es de 20 a 85 g/l, sin tratamiento que aumente la densidad aparente.

La acción de una sollicitación mecánica que aumenta la densidad aparente del dióxido de silicio a 150 hasta 320 g/l antes o durante la reacción de éste con el compuesto de organosilicio, consiste convenientemente en efectuar la reacción en presencia de cuerpos que desmenuzan el dióxido de silicio y al mismo tiempo ejercen sobre el dióxido de silicio una presión mecánica. Para ello son apropiadas cubas de trituración, molinos con cuerpos de molienda, tales como molinos de bolas, por ejemplo molinos de bolas con mecanismo agitador, molinos tubulares y molinos cónicos, molinos oscilantes y molinos de laminación, así como rodillos. Dado que se encuentran disponibles con la mayor frecuencia se prefie-



ren los molinos de bolas.

Molinos de chorro o molinos de aire (jet mills), es decir molinos en los cuales las partículas del producto en molienda son desmenuzados sólo por mú-
5 tua fricción entre ellas, no son apropiados dado que en tales molinos no se efectúa ninguna elevación de la densidad por unidad de volumen (véase DAS 1.048.889, columna 4) y por consiguiente no se efectúa ningún aumento de la densidad aparente.

10 El aumento de la densidad aparente, que se efectúa en cualquier caso al comienzo no debe sobrepasar de 150 g/l, dado que en caso contrario se presentan materiales de carga que ya en cantidades relativamente pequeñas comunican una viscosidad indeseablemente
15 elevada a las masas endurecibles o en endurecimiento para formar elastómeros. Este aumento no debe sobrepasar de 320 g/l, dado que en caso contrario se presentan materiales de carga que no proporcionan ningún elastómero con buenas propiedades de resistencia mecánica. El grado
20 del aumento de la densidad aparente aumenta con la duración de la sollicitación mecánica. Este puede ser vigilado y regulado con facilidad por toma de muestras y determinación de la densidad aparente de las muestras.

25 Especialmente los molinos con cuerpos de molienda no están provistos la mayor parte de las veces



ni con dispositivos para calefacción ni con dispositivos para el ajuste de una presión que se desvíe de la presión de la atmósfera circundante. La reacción del compuesto de órganosilicio con dióxido de silicio se lleva a cabo por lo tanto de modo preferible a la temperatura ambiente y a la presión de la atmósfera circundante, es decir a 760 mm de Hg (absoluta) o a aproximadamente 760 mm de Hg (absoluta). Caso de que sea posible y se desee, pueden utilizarse no obstante también otras temperaturas dentro del margen de 15° a 150°C y otras presiones.

En lugar del agua, pero preferiblemente juntamente con agua, pueden utilizarse conjuntamente catalizadores de por sí conocidos que favorecen la reacción de dióxido de silicio con compuestos de órganosilicio, tales como cloruro de hidrógeno, aminas, por ejemplo n-butilamina primaria y/o compuestos metálicos, por ejemplo tetracloruro de titanio o dilaurato de dibutil-estaño.

A partir de los materiales de carga, que pueden obtenerse por reacción de los compuestos de órganosilicio con el dióxido de silicio antes de y/o bajo la acción simultánea de una sollicitación mecánica sobre la mezcla de reacción que aumenta la densidad aparente del dióxido de silicio a 150 hasta 320 g/l, se preparan, por mezclado con diorganopolisiloxanos y eventualmente otros



materiales, masas endurecibles para formar elastómeros a la temperatura ambiente o a temperatura sólo un poco elevada, eventualmente después de añadir agentes de reticulación, especialmente masas que se endurecen para formar elastómeros al penetrar agua a la temperatura ambiente, aptas para almacenamiento con exclusión de agua. Este mezclado puede efectuarse de cualquier modo conocido, por ejemplo en aparatos mezcladores mecánicos. Dicho mezclado se efectúa con mucha rapidez y facilidad, independientemente del orden de sucesión en que se lleve a cabo la adición de los componentes de la mezcla.

Con el fin de lograr, incluso en el caso de aparatos mezcladores menos eficaces o con la mayor rapidez que sea posible, una distribución lo más fina que sea posible de los materiales de carga, que pueden obtenerse por reacción de los compuestos de órganosilicio con el dióxido de silicio bajo la simultánea acción de una sollicitación mecánica sobre la mezcla de reacción que aumenta la densidad aparente del dióxido de silicio a 150 hasta 320 g/l, en los diorganopolisiloxanos y eventualmente otras sustancias, es conveniente, antes de la posterior utilización del dióxido de silicio que ha reaccionado con el compuesto de órganosilicio, disminuir nuevamente su densidad aparente, mediante sollicitación mecánica, a 20 hasta 85 g/l. Esta sollicita-



ción mecánica que disminuye la densidad aparente puede efectuarse por medio de molinos de discos con espigas, de aire, de chorros, o de chorros y rebote. Preferiblemente, el grado de la disminución de la densidad aparente es de 50 a 80 g/l.

A veces puede ser ventajoso llevar a cabo también la disminución de la densidad aparente del dióxido de silicio que ha reaccionado con un compuesto de organosilicio en presencia de compuestos de organosilicio que pueden ser hechos reaccionar con dióxido de silicio sólido finísimamente dividido, tal como se han explicado arriba con detalle, por ejemplo trimetiletosililano, y eventualmente agentes que favorecen esta reacción, tales como agua.

Preferiblemente, los materiales de carga utilizados de acuerdo con el invento se emplean en cantidades de por lo menos 5% en peso, referido al peso total de las masas endurecibles para formar elastómeros.

Si en los diorganopolisiloxanos que contienen unidades terminales capaces de reaccionar, en calidad de únicas unidades terminales capaces de reaccionar se presentan las que tienen grupos hidroxilos unidos con Si, estos diorganopolisiloxanos, con el fin de endurecerlos de manera conocida o con el fin de trans-

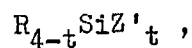


19 57

formarlos en compuestos que se endurecen para formar elastómeros por el agua contenida en el aire, eventualmente con adición de mayor cantidad de agua, deben hacerse reaccionar con agentes de reticulación, eventualmente en presencia de un catalizador de condensación, de manera conocida.

Ejemplos de dichos agentes de reticulación son de modo especial silanos de la fórmula general

10



en donde R tiene los significados arriba indicados para ello, Z' es un grupo hidrolizable y/o un átomo hidrolizable y t es 3 ó 4. Los ejemplos de grupos hidrolizables Z y de átomos hidrolizables Z arriba indicados sirven en su plena extensión también para los grupos hidrolizables Z' y los átomos hidrolizables Z'.

Ejemplos de silanos de la fórmula arriba indicada son metiltriacetoxisilano, isopropiltriacetoxisilano, isopropoxitriacetoxisilano, viniltriacetoxisilano, metiltrisdietilaminooxisilano, metiltris(-ciclohexilamino)-silano, metiltris(-dietilfosfato)-silano y metiltris(-metiletiletóxido)-silano.

9-9-73



En lugar de silanos de la fórmula arriba
indicada, o en mezcla con ellos, pueden utilizarse ade-
más por ejemplo también polisiloxanos que por cada molé-
cula contienen al menos 3 grupos o átomos Z', en donde
5 las valencias de silicio no satisfechas por grupos o áto-
mos Z' son satisfechas mediante átomos de oxígeno de si-
loxano y eventualmente por grupos R. Los ejemplos más
conocidos de agentes reticuladores de este último tipo
son el polietilsilicato con un contenido de SiO₂ de apro-
10 ximadamente 40% en peso, hexaetoxidisiloxano y metilhi-
drogenopolisiloxanos.

Los ejemplos más conocidos de catalizado-
res de condensación son sales de estaño de ácidos grasos,
tales como dilaurato de dibutilestaño, diacetato de di-
15 butilestaño y octoato de estaño divalente.

Si en los diorganopolisiloxanos que contie-
nen unidades terminales capaces de reaccionar, como úni-
cas unidades terminales capaces de reaccionar se presen-
tan las que tienen grupos alquénilo, el endurecimiento
20 para formar el elastómero se puede efectuar de manera
conocida con organopolisiloxanos que en promedio contie-
nen al menos 3 átomos de hidrógeno unidos con Si por ca-
da molécula, tales como metilhidrogenopolisiloxano, en
presencia de catalizadores que favorecen la reacción por
25 adición de grupos alquénilo a hidrógenos unidos con Si,



tales como ácido cloroplatínico (tetraivalente). Entonces se presentan masas endurecibles a la temperatura ambiente o a temperatura sólo un poco elevada (la mayor parte de las veces de 50 a 80°C) (VTL).

5 Finalmente, como otro ejemplo del endurecimiento para formar el elastómero, se citarán aquellos obtenidos mediante organopolisiloxanos policíclicos en presencia de catalizadores de equilibrado, tales como fósforonitrilocloruros.

10 Evidentemente, las masas endurecibles para formar elastómeros pueden contener, además de diorganopolisiloxanos, materiales de carga utilizados de acuerdo con el invento, agentes de reticulación y catalizadores de reticulación, eventualmente sustancias utilizadas
15 de modo habitual con la mayor frecuencia o la mayor parte de las veces en masas endurecibles para formar elastómeros. Ejemplos de dichas sustancias son materiales de carga con una superficie por debajo de 50 m²/g, tales como polvo fino de cuarzo, tierra de diatomeas, los
20 llamados tamices moleculares tales como aluminosilicato de sodio y calcio, además silicato de zirconio y carbonato de calcio, también dióxido de silicio no tratado, producido por vía pirogénica, resinas orgánicas tales como polvo de poli(cloruro de vinilo), resinas de organopolisiloxano, materiales de carga fibrosos, tales co-
25



no amianto, fibras de vidrio y fibras orgánicas, pigmentos, colorantes solubles, perfumes, inhibidores de la corrosión, agentes que estabilizan a las masas frente a la influencia del agua, tales como anhídrido de ácido acético, agentes que retardan el endurecimiento, tales como benzotriazol, y plastificantes, tales como dimetilpolisiloxanos bloqueados terminalmente por grupos trimetilsiloxi.

Los valores de la resistencia a la continuación de la rotura indicados en los siguientes Ejemplos fueron determinados de acuerdo con la norma ASTM D-624 con el molde B, y los valores para el alargamiento a la rotura y para la resistencia a la tracción lo fueron en cada caso de acuerdo con la norma DIN 53.504 con la barra normalizada III.

Ejemplo 1

a) 200 g de dióxido de silicio obtenido por vía pirogénica en fase gaseosa, con una superficie según BET de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ y una densidad aparente de 65 g/l (que puede obtenerse bajo la designación "HDK" de la fábrica Elektroschmelzwerk Kempten, Alemania) son mezclados con 15 g de trimetiletosisilano y 2 g de agua y son introducidos en un molino de bolas a base de porcelana con un



contenido de 5 l, de los cuales 1,5 l están llenos con
bolas de porcelana que tienen un diámetro de 15 a 40
mm. Después de haber expulsado el aire en el molino me-
diante cloruro de hidrógeno gaseoso, se hace funcionar
5 el molino durante 2 horas a la temperatura ambiente y
con 70 vueltas por minuto. Luego el contenido del molli-
no es calentado durante 2 horas a 250°C, con el fin de
liberar al producto de componentes volátiles, entre otros
trimetiletosisilano en exceso.

10 El material de carga así obtenido tiene
una densidad aparente (según DIN 53.468) de 280 g/l.

b) En un mezclador planetario se mezclan
bajo depresión y con exclusión de agua los siguientes
componentes en el orden de sucesión en el que se citan:
15 128,0 g de dimetilpolisiloxano que contiene en las uni-
dades terminales sendos grupos hidroxilo unidos
con Si, que posee una viscosidad de 80.000 cP
a 25°C,
56,0 g de dimetilpolisiloxano bloqueado terminalmente
20 con grupos trimetilsiloxi, que posee una visco-
sidad de 35 cP a 25°C,
32,0 g del material de carga cuya preparación se des-
cribió en a)
12,8 g de viniltriacetosisilano;
25 12,0 g del material de carga cuya preparación se des-



cribió en a)

6,2 g de dilaurato de dibutilestano.

Se obtiene una masa blanda. Esta masa es rígida, lo cual se deduce del hecho de que no se derrama desde el carril vertical en el ensayo de acuerdo con "orientaciones provisionales para el ensayo de masas de juntas en la construcción de piezas prefabricadas de hormigón" (Vorläufige Richtlinien für die Prüfung von Fugenmassen im Betonfertigteilbau"), cifra 2.3 (Redacción de junio de 1.967, aparecido en "Beton- und Stahlbau", 62 anualidad, 1.967, cuaderno 9).

Las propiedades de elastómeros, que se midieron después de dejar reposar la masa durante 2 días en aire a la temperatura ambiente, son las siguientes:

Resistencia a la continuación de la rotura : 12,8 kg/cm
Alargamiento en la rotura : 490 %
Resistencia a la tracción : 28 kg/cm²

Ensayo comparativo I

a') 200 g de dióxido de silicio obtenido por vía pirogénica en fase gaseosa, con una superficie según BET de 200 m²/g y una densidad aparente de 65 g/l (que puede obtenerse bajo la designación "HDK" de la fá-



19

brica Elektroschmelzwerk Kempten, Alemania) son mezclados con 15 g de trimetiletosisilano y 2 g de agua. La mezcla así obtenida es calentada durante 8 horas a 100°C en un recipiente cerrado y luego es calentada durante 2 horas a 250°C en un recipiente abierto, con el fin de liberar al producto de componentes volátiles.

El material de carga así obtenido tiene una densidad aparente de 65 g/l.

b') El modo de trabajo descrito en el Ejemplo 1 apartado b) se repite con la modificación de que en lugar de los 32 g de material de carga empleados en primer término, cuya preparación se había descrito en el Ejemplo 1 en el apartado a), se incorporan en la mezcla 16 g de material de carga cuya preparación había sido descrita en a', y luego no se añade ningún otro material de carga. (No pueden incorporarse en la mezcla más de 16 g de material de carga, dado que en caso contrario no se obtiene ninguna masa blanda.) Se obtiene una masa rígida y blanda.

Las propiedades de elastómeros, que se miden después de reposar las masas durante 3 días en aire, son las siguientes:

Resistencia a la continuación de la rotura	: 9,1 kg/cm
Alargamiento en la rotura	: 360 %



Resistencia a la tracción : 15 kg/cm²

Ensayo comparativo II

5 Se intenta repetir el modo de trabajo descrito en el Ejemplo 1 apartado b), incorporando en la mezcla, en lugar de los 32 g de material de carga empleados en primer término, cuya preparación había sido descrita en a), 16 g de dióxido de silicio obtenido por vía
10 pirogénica en fase gaseosa con una densidad aparente de 65 g/l y una superficie según BET de 200 m²/g. Después de la adición de este componente de mezcla la masa es tan dura que ya no se pueden incorporar en la mezcla otros componentes.

15

Ejemplo 2

 En un mezclador planetario se mezclan bajo depresión y exclusión de agua 53,7 partes en peso de dimetilpolisiloxano que contiene en las unidades terminales sendos grupos hidroxilo unidos con Si con una viscosidad de 50.000 cP a 25°C, 21,0 partes en peso de dimetilpolisiloxano bloqueado terminalmente por grupos trimetilsiloxi, 21,4 partes en peso del material de carga
20 cuya preparación se describió en el Ejemplo 1 apartado
25



a), y 3,9 partes en peso de viniltriacetoxisilano.

Las propiedades de elastómeros, que se miden después de dejar reposar las masas durante 3 días en aire, son las siguientes:

- 5 Resistencia a la continuación de la rotura : 28,9 kg/cm
 Alargamiento en la rotura : 490 %
 Resistencia a la tracción : 52,0 kg/cm²

El dimetilpolisiloxano bloqueado terminalmente por grupos trimetilsiloxi utilizado en el Ejemplo 2 tiene una viscosidad de 1000 cP a 25°C.

15

REIVINDICACIONES

20

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25 tes:

9-9-73

- 25 -



1^a.- Procedimiento para preparar elastóme-
ros por endurecimiento (o reticulación o vulcanización)
susceptible de realizarse a la temperatura ambiente o a
una temperatura sólo un poco elevada, especialmente ma-
5 sas que se endurecen para formar elastómeros al penetrar
agua a la temperatura ambiente, aptas para almacenamien-
to con exclusión de agua, pero eventualmente también por
adición de agentes de reticulación, constituyendo el fun-
damento de estas masas en cada caso diorganopolisiloxa-
10 nos que en cada caso contienen unidades terminales ca-
paces de reaccionar y materiales de carga que consisten
al menos en parte en dióxido de silicio finísimamente
dividido hecho reaccionar con compuestos de órganosili-
cio, caracterizado porque las masas a endurecer en cali-
15 dad de dióxido de silicio hecho reaccionar con compues-
tos de órganosilicio contienen el que se puede obtener
por reacción de compuestos de órganosilicio con el dió-
xido de silicio antes de y/o bajo la acción simultánea
de una sollicitación mecánica sobre la mezcla de reacción
20 que eleva la densidad aparente del dióxido de silicio a
150 hasta 320 gramos/litro y eventualmente una subsiguien-
te sollicitación mecánica que disminuye la densidad apa-
rente del dióxido de silicio hecho reaccionar con com-
puestos de órganosilicio a 20 hasta 85 gramos/litro..

25 2^a.- Procedimiento según la reivindicación



1ª, caracterizado porque en calidad de compuesto de órganosilicio hecho reaccionar con el dióxido de silicio se ha utilizado trimetiletosisilano.

5 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque durante la reacción de los compuestos de órganosilicio con el dióxido de silicio se han utilizado conjuntamente 0,3 a 3% en peso de agua, referido al peso del dióxido de silicio.

10 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la sollicitación mecánica sobre la mezcla de reacción antes de y/o durante la reacción del compuesto de órganosilicio con dióxido de silicio se efectúa mediante un molino de bolas.

15 5ª.- Procedimiento para preparar elastómeros.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

20

Madrid, 19 SET. 1973

P.A.

Oficina de Patentes
de España
[Handwritten signature]

25

RMM
9-9-73

[Handwritten signature]