



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 426.231	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 11.5.74.	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
73 17 157	11 de mayo de 1.973	FRANCIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G//C09J	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES ENDURECEDORAS EN ELAS TOMEROS A TEMPERATURA AMBIENTE.

61 SOLICITANTE (S)
RHONE-POULENC, S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
22, avenue Montaigne, 75 PARIS 8e, Francia.

62 INVENTOR (ES)
Michel LETOFFE

63 TITULAR (ES)

64 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

por ejemplo a los metales, a las materias plásticas, a la madera, a la mampostería, a la cerámica, al vidrio, a los materiales fibrosos tejidos y no tejidos.

5 Desde hace 15 años se han publicado numerosas patentes que hacen referencia a composiciones organopolisiloxánicas que solidifican a partir de la temperatura ambiente así como a los elastómeros que de ellas se derivan. Entre estas composiciones algunas ofrecen la ventaja de adherirse, tras reticulación en elastómeros, a substratos variados; tales composiciones figuran en particular en las patentes francesas 10 2.074.144, 2.076.539, las solicitudes japonesas 7014 196, 7111 272, la patente belga 774.830, la patente americana 3.686.357, la solicitud alemana 2.034.747.

15 Sin embargo estas composiciones presentan ciertos inconvenientes que restringen su empleo en campos de aplicación importantes tales como el revestimiento de dispositivos electrónicos delicados, la fabricación de moldes para la reproducción de motivos de superficie complicada, el empalme de materiales situados en posición vertical. Estos inconvenientes son, por ejemplo:

20 - una falta de fluidez que impidió que las composiciones se introduzcan entre todos los detalles de la superficie de los objetos susceptibles de protección o reproducción;

25 - el deslizamiento de los empalmes realizados en posición vertical;

- un tiempo de trabajo demasiado corto, es decir, una reticulación prematura durante las operaciones de aplicación, lo que conduce a una pérdida de productos o a una mala adherencia sobre los substratos que haya que proteger o empalmer.

30 El presente invento tiene por objeto remediar estos in

convenientes, y se refiere a un proceso para preparar composiciones organopolisiloxánicas que vulcanizan desde la temperatura ambiente, que comprende mezclar los ingredientes que se citan: (las partes se hallan expresadas en peso).

5 A/ 100 partes de polímeros  $\alpha$ - $\omega$  dihidroxidiorganopolisiloxánicos, de viscosidad 500 cPo a 25°C a 1 millón de cPo a 25°C, en los cuales los radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio se escogen entre los radicales alquilo que posean de 1 a 3 átomos de carbono, los radicales halógenoalquilo que posean de 3 a 4 átomos de carbono, el radical 10 vinilo, los radicales arilo que posean de 6 a 8 átomos de carbono, los radicales halogenoarilo que posean de 6 a 7 átomos de carbono, los radicales cianoalquilo que posean de 3 a 4 átomos de carbono; siendo el 60 % al menos de estos radicales orgánicos, radicales metilo;

15 B/ 10 a 50 partes de resinas metilpolisiloxánicas;

C/ 10 a 70 partes de cargas minerales y/u orgánicas, tratadas o no por compuestos organosilícicos;

20 D/ 0,5 a 15 partes de compuestos aminoorganosilícicos, monómeros y/o polímeros;

E/ 0 a 10 partes de silicatos y/o de polisilicatos de alquilo en los cuales el radical alquilo posea de 1 a 3 átomos de carbono.

25 Este proceso se caracteriza por el hecho de que, para preparar dichas composiciones, se utiliza a la vez:

30 - como resinas metilpolisiloxánicas B polímeros constituidos por motivos de fórmulas  $R(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0,5}$  y  $\text{SiO}_2$  donde el símbolo R representa un radical alquilo que posee de 1 a 3 átomos de carbono, el radical vinilo y el valor de la relación del número de motivos  $R(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0,5}$  al número de motivos

SiO<sub>2</sub> se sitúa en el intervalo 0,4/1 a 1,2/1, conteniendo estos polímeros al menos 0,5 % y como máximo 3,5 % en peso de grupos hidroxilos unidos a los átomos de silicio.

- como compuestos aminoorganosilícicos D los escogidos entre:

\* los aminoorganosilanos de fórmula general (R''O)<sub>3-p</sub>-R'<sub>p</sub>Si[(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O]<sub>m</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>NHQ, en la cual el símbolo R' representa un grupo alquilo que posee de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo fenilo; el símbolo R'' representa un radical metilo, etilo, metoxietilo; el símbolo Q representa un átomo de hidrógeno, el radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, los símbolos p y m representan 0 ó 1, el símbolo n representa un número entero que va de 1 a 4, el símbolo t representa 2 ó 3.

\* los aminoorganopolisiloxanos obtenidos por reacción de los aminoorganosilanos (i) de la fórmula anterior, en los cuales p tiene por valor 0, con polímeros metilpolisiloxánicos hidroxilados (ii) que dan un porcentaje de al menos 2 % en peso de los grupos hidroxilos unidos a los átomos de silicio, de viscosidad que va de 1 cPo a 25°C a 1000 cPo a 25°C, de fórmula general media (CH<sub>3</sub>)<sub>a</sub>(HO)<sub>b</sub>SiO <sub>$\frac{4-a-b}{2}$</sub>  en la cual el símbolo a representa un número cualquiera que va de 1,6 a 2,3 y el símbolo b representa un número cualquiera que va de 0,1 a 1; las cantidades en presencia de los reactivos (i) y (ii) son tales que hay de 0,4 a 1,2 mol de (i) para un grupo hidroxilo/gramo (o sea 17 g) de (ii).

Los polímeros α-w dihidroxidiorganopolisiloxánico: A, utilizados para la preparación de las composiciones del invento tienen, como ya se ha mencionado, una viscosidad de 500 a 1 millón de cPo a 25°C, con preferencia 800 a 500 000 cPo a 25°C, y están constituidos principalmente de motivos diorgano

siloxilos pero no se excluye la presencia de otros motivos tales como monoorganosiloxilos en la proporción de a lo sumo 2 % en número.

A título de radicales orgánicos, unidos a los átomos de silicio de estos polímeros, pueden citarse los del tipo:

- alquilo que posean de 1 a 3 átomos de carbono como los radicales metilo, etilo, propilo,

- halogenoalquilo que posean de 3 a 4 átomos de carbono como los radicales trifluor-3,3,3 propilo, trifluor-4,4,4 butilo,

- arilo que posea de 6 a 8 átomos de carbono como los radicales fenilo, toliilo, xililo,

- halogenoarilo que posea de 6 a 7 átomos de carbono como los radicales clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo, tetraclorofenilo, trifluormetilfenilo,

- cianoalquilo que posea de 3 a 4 átomos de carbono como los radicales beta-ciano-etilo, gamma-cianopropilo.

Los radicales metilos representan al menos 60 % de la totalidad de estos radicales orgánicos, con preferencia 75 %.

Existen diversas técnicas para la preparación de estos polímeros A pero se utilizan generalmente las que han hecho su prueba industrialmente por ejemplo la polimerización de diorganociclopolisiloxanos con ayuda de una cantidad catalítica de un agente alcalino o ácido seguida del tratamiento de los polimerizatos con cantidades calculadas de agua (patentes francesas 1.134.005, 1.198.749); además se pueden procurar cerca de los fabricantes de siliconas.

Se emplean cargas clásicas C para conferir a los elastómeros que resultan de la solidificación de las composiciones del invento propiedades mecánicas aceptables. Se introducen,

como se señala más arriba, a razón de 10 a 70 partes, con preferencia 20 a 60 partes, por 100 partes de polímeros A y pueden seleccionarse entre los productos:

5 - minerales tales como sílice de combustión, de precipitación, diatomeas, cuarzo triturado, silicatos de aluminio, silicatos mixtos de aluminio y de magnesio, silicato de zirconio, polvo de mica, carbonato de calcio, polvo y fibras de vidrio, óxidos de titanio del tipo óxido de combustión y rutilo, zirconato de bario, sulfato de bario, metaborato de bario, 10 nitruro de boro, litopón, óxidos de hierro, zinc, aluminio, zirconio, magnesio, grafito, negros de humo conductores o no, amianto, arcilla calcinada.

15 - orgánicos tales como ftalocianinas, polvo de corcho, serrín de madera, fibras sintéticas, polímeros sintéticos (politetrafluoretileno, polietileno, polipropileno, poliestireno, policloruro de vinilo).

20 Estas cargas pueden eventualmente modificarse por tratamiento con los compuestos organosilícicos habitualmente empleados para este uso tales como diorganociclopolisiloxanos, hexaorganodisiloxanos, hexametildisilazano, diorganociclopolisilazonas (patentes francesas 1.136.884, 1.136.885, 1.236.505, patente inglesa 1.024.234). Estas cargas así modificadas contienen, en la mayoría de los casos, de 3 a 30 % de su peso de compuestos organosilícicos.

25 Además pueden introducirse las cargas de coadyuvantes tales como pigmentos minerales u orgánicos y polímeros organosilícicos. Estos últimos, que desempeñan el papel de plastificantes, estabilizantes, agentes tixotropos o agentes que facilitan la extrusión de las composiciones, se utilizan a razón 30 de a lo sumo 70 partes, con preferencia de a lo sumo 60 partes,

por 100 partes de polímeros A. Se escogen entre el grupo constituido por:

5 - polímeros  $\alpha$ - $\omega$  bis(triorganosiloxi) diorganopolisiloxánicos de viscosidad de al menos 10 cPo a 25°C, constituidos principalmente de motivos diorganosiloxilos y a lo sumo 1 % de motivos monoorganosiloxilos, seleccionándose los radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio entre los radicales metilo, vinilo, fenilo, siendo 60 % al menos de estos radicales orgánicos radicales metilos. La viscosidad de estos polímeros puede alcanzar varias decenas de millones de cPo a 25°C, y comprenden por tanto aceites de aspecto fluido a viscoso y gomas blandas a duras. Se preparan según las técnicas corrientes descritas más precisamente en las patentes francesas 978.058, 1.025.150, 1.108.764.

15 - polímeros metilpolisiloxánicos ramificados, líquidos, que posean de 1,6 a 1,99 grupos orgánicos por átomo de silicio, constituidos por motivos de fórmulas  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  y  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$  y que contienen de 0,3 a 6 % de grupos hidroxilos. Pueden obtenerse por hidrólisis de los clorosilanos correspondientes como muestra la patente francesa 1 408 662.

25 - aceites diorganopolisiloxánicos bloqueados por grupos hidroxilos y/o alcoxilos inferiores, de escasa viscosidad comprendida en general en el intervalo 2 a 2000 cPo a 25°C, escogiéndose los radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio, como anteriormente, entre los radicales metilo, vinilo, fenilo, siendo 40 % al menos de estos radicales orgánicos radicales metilos; como grupos alcoxilos inferiores bloqueados de cadena pueden citarse los grupos metoxilo, etoxilo, 30 isopropoxilo, propoxilo, butoxilo, isobutoxilo, terciobutoxilo.

Estos aceites se preparan igualmente según las técnicas usuas  
les descritas con mayor precisión en las patentes francesas  
938 292, 1 014 674, 1 116 196, 1 278 281, 1 276 619.

5 Los silicatos y/o polisilicatos de alquilo E utiliza-  
dos, como se menciona más arriba, a razón de a lo sumo 10 par-  
tes, con preferencia a lo sumo 7 partes por 100 partes de po-  
límeros A, sirven principalmente para reducir la viscosidad  
de las composiciones del invento y en ciertos casos para faci-  
litar su consolidación y su adherencia.

10 Los silicatos de alquilo pueden seleccionarse entre el  
silicato de metilo, el silicato de etilo, el silicato de iso-  
propilo, el silicato de n-propilo, y los polisilicatos entre  
los productos de hidrólisis parcial de estos silicatos; estos  
son polímeros constituídos por una proporción importante de  
15 motivos de fórmula  $(R^4O)_2SiO$  y por una escasa proporción de  
motivos de fórmula  $(R^4O)_3SiO_{0,5}$ ,  $R^4OSiO_{1,5}$  y  $SiO_2$ , represen-  
tando el símbolo  $R^4$  los radicales metilo, etilo, isopropilo,  
n-propilo. Para caracterizarlos se basa habitualmente en su  
contenido en sílice que se establece por dosificación del pro-  
20 ducto de hidrólisis total de una muestra.

Sus métodos de preparación son bien conocidos y figu-  
ran en particular en la obra "Chemistry and Technology of Si-  
licones" de W.Noll en las págs. 648 a 659. Estos polímeros,  
para ser compatibles y/o reactivos con los otros ingredientes  
25 utilizados para la preparación de las composiciones del inven-  
to, deben poseer la facultad de disolverse en los disolventes  
hidrocarbonados corrientes tales como tolueno, xileno, metil-  
ciclohexano en la proporción de al menos 50 partes de políme-  
ros por 100 partes de disolventes.

30 Las resinas metilpolisiloxánicas B que, conjuntamente

con los compuestos aminoorganosilícicos D, caracterizan el invento, se utilizan a razón de 10 a 50 partes, con preferencia 15 a 45 partes, por 100 partes de polímeros A. Están constituidas, como ya se ha indicado, por motivos de fórmulas

5  $R(CH_3)_2SiO_{0,5}$  y  $SiO_2$  y a título ilustrativo de radicales alquilo que posean de 1 a 3 átomos de carbono representados por el símbolo R pueden citarse los radicales metilo, etilo, isopropilo, n-propilo. Estas resinas se preparan fácilmente a partir de triorganohalogenosilanos y/o de hexaorganodisiloxanos y de silicato de sodio según el proceso que figura en

10 la patente francesa 1 046 736, o bien de silicatos de alquilo y de triorganohalogenosilanos según el proceso que figura en la patente francesa 1 134 005. Se opera en el seno de diluentes inertes y se conservan las resinas así preparadas en estos diluentes, y se reemplazan estos últimos en su totalidad o en parte por otros diluentes igualmente inertes.

15 Como diluentes apropiados pueden mencionarse tolueno, xileno, ciclohexano, metilciclohexano, clorobenceno. Generalmente las soluciones obtenidas contienen de 30 a 75 % en peso de resinas.

20

Estas resinas contienen como ya se ha citado de 0,5 a 3,5 % en peso de grupos hidroxilos unidos a los átomos de silicio; no obstante, no siempre es fácil obtener exactamente la proporción de grupos hidroxilos buscada y esto es más especialmente verdad cuando se desea un grado o coeficiente

25 relativamente reducido por ejemplo alrededor de 0,8/1-1,2 %; también en este caso es conveniente tratar resinas metilpolisiloxánicas que tenga un grado o coeficiente de grupos hidroxilos más elevado con compuestos que proporcionen motivos

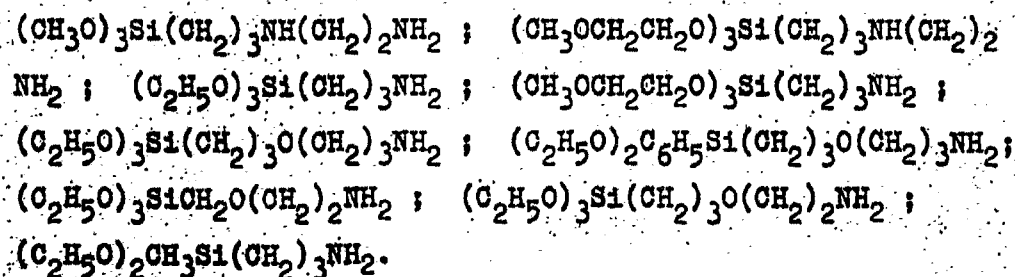
30  $R(CH_3)_2SiO_{0,5}$  tales como trimetilclorosilano, dimetilcloro-

silano, dimetilpropilclorosilano, trimetilacetoxisilano, tri  
metilbenzoxisilano, hexametildisilazano, dimetilvinilsilil-  
amina; se elimina a continuación el ácido o el amoniaco en-  
generado. Tal procedimiento figura en particular en la pa-  
tente francesa 1 526 681. La búsqueda de un valor determina-  
do del grado o coeficiente de los grupos hidroxilos permite  
conferir a las composiciones del invento ciertas caracterís-  
ticas físicas deseadas, por ejemplo una gran fluidez o por el  
contrario al comienzo de la gelificación este valor determina  
además la cantidad de reticulantes aminoorganosilícicos D y  
de ésteres silícicos E utilizados.

Los compuestos aminoorganosilícicos D, otros ingredien-  
tes que caracterizan el invento, empleados a razón de 0,5 a  
15 partes, con preferencia 1 a 13 partes comprenden, como ya  
se ha mencionado:

- los aminoorganosilanos de fórmula general  $(R''O)_{3-p} R' Si \left[ \begin{matrix} (CH_2)_n O \\ (CH_2)_m \end{matrix} \right] NH_2$  y a título de radicales alquilo-  
que posean de 1 a 4 átomos de carbono, representados por el  
símbolo R' pueden citarse los radicales metilo, etilo, pro-  
pilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo.

Más precisamente, estos aminoorganosilanos pueden res-  
ponder a las fórmulas siguientes:



Estos silanos son bien conocidos y su preparación se  
describe por ejemplo en las patentes francesas 1 140 301,  
1 217 009, 1 365 095 y en la primera adición 92 367 a la pa

tente francesa 1 474 784.

5 - los aminoorganopolisiloxanos que se derivan de la reacción de los aminoorganosilanos (i) de fórmula general  $(R''O)_3Si\text{---}(CH_2)_nO\text{---}(CH_2)_mNHQ$  con metilpolisiloxanos hidroxilados (ii) a razón de 0,4 a 1,2 mol de (i) por un grupo hidroxilo-gramo de (ii).

A título indicativo, como silanos (i) convienen los que responden a las fórmulas anteriores, en las cuales 3 grupos alcoxilos o metoxietoxilos van unidos a los átomos de silicio.

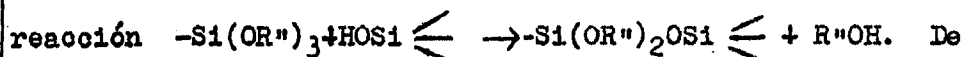
10 En cuanto a los polímeros hidroxilados (ii) comprenden:

. los aceites de fórmula  $HO\text{---}Si(CH_3)_2O\text{---}H$  en la cual el símbolo y representa un número cualquiera que va de 2 a 22.

15 . las resinas de relación  $CH_3/Si$  superior o igual a 1,6 contienen al menos 2 % en peso de grupos hidroxilos, constituidos por motivos seleccionados principalmente entre los de fórmulas  $(CH_3)_3SiO_{0,5}$ ,  $(CH_3)_2SiO$  y  $CH_3SiO_{0,5}$ . Su preparación se realiza según técnicas corrientes (patente francesa 1 077 220) por cohidrólisis de clorosilanos o de acetoxisilanos. Así pueden cohidrolizarse mezclas formadas, en cantidad

20 molar apropiada, de dimetildiclorosilano, trimetilclorosilano y metiltriclorosilano o dimetildiclorosilano y metiltriclorosilano o metiltriclorosilano y trimetilclorosilano, pudiendo reemplazarse los metilclorosilanos en su totalidad o en parte por metilacetoxisilanos.

25 Los reactivos (i) y (ii) son calentados, con preferencia en medio disolvente, a una temperatura y durante un tiempo suficiente para eliminar la cantidad alcanzada de alcohol generada por la reacción:



30 ellos se desprende la formación de copolímeros que poseen a la

vez, entre los grupos metilos, grupos metoxilos, etoxilos o metoxietoxilos y grupos aminoorgánicos. Tales copolímeros figuran por ejemplo en las patentes francesas 1 381 590 y 1 385 693.

5            Para preparar las composiciones del invento, se recomienda en un primer tiempo calentar en un aparato apropiado la mezcla formada por los polímeros  $\alpha$ - $\omega$  dihidroxidiorgano-  
polisiloxánicos A, soluciones de resinas metilpolisiloxánicas B, cargas C y, eventualmente, coadyuvantes. Este caldeo  
10 que tiene lugar preferentemente a una presión inferior a la presión atmosférica y a una temperatura inferior a 200°C, durante un periodo de tiempo que va de 15 mn a varias horas, permite eliminar los disolventes de las resinas, los polímeros de peso molecular poco elevado y las trazas de agua. No  
15 siempre es necesario calentar las cargas C, en particular cuando están bien secas y son homogéneas, con los polímeros A y las resinas B; pueden ser incorporadas después a la mezcla desvolatilizada de los constituyentes A y B.

          En un segundo tiempo los compuestos aminoorganosilícicos D y eventualmente los silicatos y/o polisilicatos E son  
20 entonces agregados, no exigiendo esta adición precauciones especiales y pudiendo tener lugar al aire libre, dado que la reacción de reticulación comienza desde la puesta en contacto de los constituyentes A, B y D; es por otra parte conveniente para facilitar esta reticulación añadir a las composi  
25 ciones del invento como máximo 0,1 % de su peso de agua.

          Gracias al ajuste simultaneo del grado o coeficiente en grupos hidroxilos de las resinas B y de las cantidades de reticulante D, las composiciones pueden presentar inicialmen  
30 te toda una gama de viscosidades y de espesamientos. Pueden

ser muy flúidas con viscosidades del orden de 10 000 cPo a 25°C y por tanto deslizantes o ser parcialmente gelificadas y no deslizantes o incluso tener un estado físico intermedio.

5 Su tiempo de puesta en práctica o de trabajo, es decir, el tiempo durante el cual las composiciones son aún plásticas, es superior a 10 mn y puede alcanzar si es necesario varias horas.

10 Estas composiciones son generalmente no adherentes al tacto al cabo de algunas horas a la temperatura ambiente, sin embargo, este lapso de tiempo puede ser de 30 mn o incluso inferior utilizando resinas metilpolisiloxánicas B que tengan un coeficiente elevado de grupos hidroxilos, del orden de 2% por ejemplo, asociadas eventualmente a los silicatos y/o poli-  
15 silicatos E. Cuando las resinas B tienen un coeficiente escaso de grupos hidroxilos, la presencia de sales metálicas u organometálicas de ácidos carboxílicos a razón de a lo sumo 0,5 % del peso de las composiciones del invento permite igualmente alcanzar lapsos de tiempo "no adherentes" muy cor-  
20 tos. Entre estas sales pueden mencionarse más especialmente octoato de estaño, octoato de hierro, octoato de plomo, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño.

25 Si las composiciones no deben utilizarse inmediatamente, se almacenan en dos partes: una que contiene los polímeros A, las resinas B, las cargas C y eventualmente los coadyuvantes diversos, y la otra los reticulantes D y eventualmente los silicatos E; según una variante las cargas C y los coadyuvantes diversos pueden mezclarse en su totalidad o en parte con los reticulantes D y los silicatos E. Este acondi-  
30 cionamiento de las composiciones en 2 partes no es necesaria-

mente un inconveniente con respecto a composiciones en una parte debido al hecho de que la mezcla de las 2 partes y después la aplicación puede tener lugar con ayuda de máquinas provistas de bombas dosificadoras y de cabezas mezcladoras, máquinas empleadas entre otras para la distribución de mezclas compuestas (como plastisoles, composiciones espumantes a base de poliuretanos) sobre bandas transportadoras.

Las composiciones del invento pueden emplearse en múltiples campos, tales como:

- la pegadura de los materiales más variados como metales, madera, mampostería, cerámica, materias plásticas, vidrio, estratificados tejidos de vidrio-resinas orgánicas, los cauchos orgánicos y sintéticos, amianto, los productos tejidos o no a base de fibras minerales, orgánicas o sintéticas.

- la fabricación de moldes para la reproducción de objetos esculpidos de forma complicada como los muebles de estilo, cuadros de borde de vehículos a motor.

- la producción de conexiones en electrónica y electro-técnica.

- el empalme para los parabrisas de coches, los dobles cristalerías, las instalaciones sanitarias.

Los ejemplos siguientes ilustran el invento (en todo lo que sigue las partes se expresan en peso):

EJEMPLO I:

Se prepara una composición endurecible a temperatura ambiente por mezcla de los ingredientes siguientes:

- 100 partes de un aceite  $\alpha$ - $\omega$  dihidroxidimetilpolisiloxánico de viscosidad 3000 cPo a 25°C.

- 50 partes de una solución de una resina metilpolisiloxánica al 60 % en peso en xileno.

Esta resina está constituida por motivos  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$  y  $\text{SiO}_2$  distribuidos respectivamente en la relación numérica 0,69/1, contiene 1,1 % de grupos hidroxilo unidos a los átomos de silicio y destila, como se indica a continuación, una resina semejante pero que tiene un grado o coeficiente de grupos hidroxilos más elevado.

- 40 partes de una sílice de diatomeas de diámetro particular medio de 10 micras.

- 1,5 partes de un polisilicato de etilo que da un porcentaje de 40 % en peso de sílice.

- 1,9 partes de silicato de n-propilo.

- 1,7 partes de un poliaminoalquilsilano de fórmula  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ .

Se introduce todo primero en un recipiente apropiado provisto de un agitador y de un dispositivo de evacuación de los productos volátiles, el aceite  $\alpha$ - $\omega$  dihidroxidimetilpolisiloxánico, la solución de la resina metilpolisiloxánica y la sílice de diatomeas.

La mezcla resultante se caldea y agita bajo una presión inferior a la presión atmosférica que se establece a 25 mm de Hg cuando la temperatura de la mezcla alcanza  $110^\circ\text{C}$ . A esta temperatura y presión la mezcla es después agitada durante 1 h; todos los productos volátiles principalmente el xileno y las trazas de agua son eliminados y después se deja enfriar a temperatura ambiente en presencia de una ligera corriente de nitrógeno seco. El producto residual es deslizante y presenta una viscosidad de aproximadamente 20 000 cPo a  $25^\circ\text{C}$ .

Se agrega entonces la mezcla líquida constituida por 3 ingredientes restantes, es decir, polisilicato de etilo, sili-

cato de n-propilo y poliaminoalquilsilano. El conjunto es agitado enérgicamente durante 5 mn.

Una fracción de la composición homogénea obtenida, cuya viscosidad inicial es del orden de 16 000 cPo a 25°C, es extendida al aire ambiente (temperatura 25°C, 50 % de humedad relativa), sobre placas de polietileno hechas adherentes por depósito de una película delgada de un agente de desmoldeado. Al cabo de 24 h las capas depositadas, de espesor de 2 mm aproximadamente, se han transformado progresivamente en películas cauchotasas. Estas películas son despegadas y se mide, a diferentes grados de envejecimiento al aire ambiente, sus propiedades mecánicas y más precisamente las siguientes:

- dureza shore según la norma ASTM D 676-59 T,

- resistencia a la rotura en kg/cm<sup>2</sup> y alargamiento correspondiente en % según la norma AFNOR T 46 002, siendo las probetas utilizadas para las medidas del tipo Halteras H 3.

Los resultados de las medidas son llevados a la tabla I.

T A B L A I

Edad de la película	Dureza Shore	Resistencia a la rotura en kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento correspondiente en %
48 h	26	14	285
7 días	32	18	260
30 días	35	21	250
60 días	35	22	250

Por otra parte la fracción restante de la composición se utiliza para preparar, con diversos materiales, probetas

5 según la norma ASA 116-1 1960. Estas probetas están constituidas cada una por 2 placas de un mismo material, colocadas una frente a la otra, de forma cuadrada y de dimensiones 50 x 50 mm, espaciadas 12,5 mm, ensambladas longitudinalmente en su centro por el producto a examinar que tiene la forma de un paralelepípedo de base cuadrada de dimensiones 50 x 12,5 x 12,5 mm; en el caso presente el producto a examinar es el elastómero resultante del endurecimiento de la composición al aire ambiente.

10 Se mide a continuación, con ayuda de un dinamómetro, con el intento de evaluar la fuerza de adhesión del elastómero a estos materiales y siguiendo las recomendaciones que figuran en la norma ASA citada, la resistencia a la rotura en  $\text{kg/cm}^2$  y el alargamiento correspondiente en % de las pruebas preparadas después de 15 días y dejadas al aire ambiente durante este periodo.

15 Los resultados de las medidas son llevados a la tabla II.

T A B L A II

20

	Resistencia a la rotura en $\text{kg/cm}^2$	Alargamiento correspond. en %
Aluminio	5	105
Acero	6	130
25 Cobre	5	120
Latón	5,5	110
Vidrio	7	140
Amianto	8	130
Politereftalato de etileno	5	100
30 Estratificado tejido de vidrio-resina fenólica	7	150

TABLA II (Continuación)

	Resistencia a la rotura en kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento correspond. en %	
5	Estratificado tejido de vidrio-resina epóxido	7	140
	Poliétileno	5	110
	Elastómero vulcanizado en frío, preparado según ej. 2 de la patente francesa 1 198 749	6	120
10	Policloruro de vinilo	5	110

A título comparativo se prepara una composición análoga a la que acaba de describirse excepto que se suprimen las 50 partes de la solución de la resina metilpolisiloxánica. Esta composición es extendida, como se indica anteriormente, sobre planchas de polietileno. Se despega al cabo de 24 h las películas cauchotosas formadas y se miden sus propiedades mecánicas después de 7 días de exposición al aire ambiente, y se encuentra dureza Shore:29, resistencia a la rotura: 12 kg/cm<sup>2</sup>, alargamiento correspondiente: 160 % . Estos valores son los de un elastómero de calidad muy mediana.

La resina metilpolisiloxánica de 1,1 % en peso de grupos hidroxilos se prepara a partir de una resina semejante formada por los mismos  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$  y  $\text{SiO}_2$  pero distribuidos respectivamente en la relación numérica 0,61/1 y con un contenido de 2,2 % en peso de grupos hidroxilos.

Se opera según el proceso siguiente:

- 2330 partes de una solución al 60 % en el xileno de la resina de 2,2 % en peso de grupos hidroxilos y 42 partes de trimetilclorosilano son caldeadas a 90°C durante 3 h. Se

deja enfriar aproximadamente a 60°C y se agregan 14 partes de agua y 14 partes de isopropanol, se lleva la mezcla a reflujo y se elimina por acción mediante vapores de xileno el agua y el ácido clorhídrico engendrados. Cuando la temperatura de la mezcla alcanza 135°C se deja enfriar hacia 60°C, se agregan 70 g de agua y se calienta de nuevo a reflujo hasta la eliminación total del agua y del ácido clorhídrico residual.

EJEMPLO II:

Se utilizan 5 composiciones endurecibles a la temperatura ambiente, preparándose cada una a partir de los siguientes ingredientes:

- 100 partes de un aceite  $\alpha$ - $\omega$  dihidroxidimetilpolisiloxánico de viscosidad 3000 cPo a 25°C,

- 50 partes de la solución empleada en el ejemplo 1, de la resina metilpolisiloxánica al 60 % en peso en el xileno,

- 40 partes de sílice de diatomeas de diámetro particular medio 10 micras,

- 0,5 parte de polisilicato de etilo que da un porcentaje de 40 % en peso de sílice,

- 3 partes de silicato de n-propilo,

- x partes de un compuesto aminoorganosilícico.

Para la preparación de cada composición, se procede como se describe en el ejemplo I y después una fracción de cada una de las 5 composiciones obtenidas, composiciones cuya viscosidad inicial se escalona de 15 000 a 25 000 cPo a 25°C, se extiende al aire ambiente sobre placas de polietileno previamente tratadas por un agente antiadherente. Las películas endurecidas sobre estos soportes son despegadas, aban

donadas 8 días al aire ambiente y sus propiedades medidas.

Los resultados de estas mezclas son llevados a la tabla III que sigue en la cual figuran igualmente la naturaleza del compuesto aminoorganosilícico utilizado en las cantidades introducidas:

T A B L A III

Compuesto aminoorganosilícico utilizado	Cantidades introducidas (x partes)	Dureza Shore	Propiedades mecánicas	
			Resistencia a la rotura en kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento correspondiente en %
$H_2NCH_2CH_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	1,7	24	17	330
$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	1,7	20	12	380
$H_2N(CH_2)_3SiCH_3(OC_2H_5)_2$	1,6	20	13	310
$H_2N(CH_2)_3O(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	2,1	25	18	330
$H_2N(CH_2)_3O(CH_2)_3SiC_6H_5(OC_2H_5)_2$	2,4	26	19	340

La otra fracción restante de cada una de las 5 composiciones se extiende sobre planchas de cobre, y de vidrio, previamente desengrasadas con ayuda del tricloroetileno, una capa de 2 mm de espesor aproximadamente. Se observa, tras un periodo de 48 h de exposición al aire ambiente, por simple raspado con la uña, que el elastómero formado se adhiere enérgicamente al cobre y al vidrio, además el cobre no presenta ninguna traza de corrosión.

EJEMPLO III:

Se prepara una composición por mezcla de los ingredientes siguientes: 100 partes de un aceite  $\alpha$ -w dihidroxidimetil

polisiloxánico de viscosidad 2000 cPo a 25°C.

5 - 40 partes de una solución al 60 % en xileno, de una resina metilpolisiloxánica. Esta resina está constituida por motivos  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$  y  $\text{SiO}_2$  distribuidos respectivamente en la relación numérica 0,58/1, y contiene 1,2 % en peso de grupos hidroxilos unidos a los átomos de silicio,

- 50 partes de carbonato de calcio de diámetro particular medio 3  $\mu$ ,

10 - 1,8 partes de un polisilicato de etilo que da un porcentaje de 40 % en peso de sílice,

- 1 parte de silicato de n-propilo,

- 1,7 partes de un poliaminoalquilsilano de fórmula  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ .

15 Se introduce la mezcla del aceite  $\alpha$ -W dihidroxidimetilpolisiloxánico y de la solución de resina metilpolisiloxánica en evaporador giratorio y se caldeo todo progresivamente hasta 100°C y bajo una presión inferior a 1 bar para eliminar los materiales volátiles. Cuando se alcanza la temperatura de 100°C, la presión se establece hacia 20 mm de mercurio y se prosigue el caldeo a esta temperatura y a esta presión durante 1 h. El producto residual obtenido se mezcla a continuación a la temperatura ambiente, con el carbonato de calcio. Tras obtener un líquido homogéneo de viscosidad aproximada de 20 15 000 cPo a 25°C, se agregan después los otros ingredientes 25 (polisilicato de etilo, silicato de n-propilo, poliaminoalquilsilano).

30 Para medir las propiedades mecánicas de los elastómeros que se derivan de la composición así promada, se procede como se indica en el ejemplo I; la composición se extiende al aire ambiente sobre planchas de polietileno hechas antiadherentes,

y después, al cabo de 24 h, las películas endurecidas son despegadas. Presentan, tras un abandono de 7 días al aire ambiente, una dureza Shore de 29, una resistencia a la rotura de 27 kg/cm<sup>2</sup> y un alargamiento correspondiente de 400 %.

5 EJEMPLO IV:

Se utilizan 2 composiciones G1 y G2 endurecibles a la temperatura ambiente, preparándose cada una a partir de los ingredientes siguientes:

10 - 100 partes de un aceite  $\alpha$ - $\omega$  dihidroxidimetilpolisiloxánico de viscosidad 5000 cPo a 25°C,

- 20 partes para G1 y 30 partes para G2 de una solución al 60 % en metilciclohexano de una resina metilpolisiloxánica.

Esta resina está constituida por motivos (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>0,5</sub>,

15 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>0,5</sub> y SiO<sub>2</sub> distribuidos respectivamente en la relación numérica 2,3/0,5/3,5; contiene 1,2 % en peso de grupos hidroxilos unidos a los átomos de silicio.

- 40 partes de una sílice de diatomeas de diámetro particular medio 3 micras,

20 - 2 partes (solamente para G2) de un aceite  $\alpha$ - $\omega$  bis(trimethylsiloxi)dimetilpolisiloxánico de viscosidad 1000 cPo a 25°C,

- 1,7 partes del poliaminoalquilsilano de fórmula H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:

25 Se prepara cada una de las composiciones G1 y G2 siguiendo el proceso descrito en el ejemplo I, G1 tiene una viscosidad inicial de 15 000 cPo a 25°C y G2 de 22 000 cPo a 25°C. Se fabrica a continuación con estas 2 composiciones y conforme a la norma ASA 116-1 1960 de las pruebas cuyas placas son seleccionadas entre el acero y el aluminio.

30 Se miden, de acuerdo con la norma ASA citada, la resistencia a la rotura en kg/cm<sup>2</sup> y el alargamiento correspondien-

te en % de las muestras preparadas después de 15 días y dejadas al aire ambiente durante todo este periodo. Los resultados son llevados a la tabla IV.

T A B L A IV

5

Elastómero que se deriva de la composición	Acero		Aluminio	
	Resistencia a la rotura en kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento corresp. en %	Resistencia a la rotura en kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento corresp. en %
G1	5,5	150	4,7	130
G2	3,1	300	3,1	270

10

EJEMPLO V:

15

Se utilizan 2 composiciones endurecibles H1 y H2, preparándose cada una a partir de los ingredientes siguientes:

20

- 100 partes de un aceite  $\alpha$ - $\omega$  dihidroxidimetilpolisiloxánico de viscosidad 10 000 cPo a 25°C,

- 50 partes de una solución al 60 % en el xileno, de una resina metilpolisiloxánica; esta resina está constituida por motivos de fórmulas  $(CH_3)_3SiO_{0,5}$  y  $SiO_2$ , distribuidas respectivamente en la relación numérica 0,65/1 y contiene 2,2 % en peso de grupos hidroxilos unidos a los átomos de silicio.

25

- 40 partes de una sílice de diatomeas de diámetro particular medio 10 micras,

- 2 partes para H1 y 3,5 partes para H2 de un polisilicato de etilo que da un porcentaje de 40 % en peso de sílice, -1,5 partes (solamente para H1) de silicato de n-propilo,

30

- 11 partes de un polisiloxano, cuya preparación se describe a continuación, que lleva unidos a los átomos de silicio de los grupos  $(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$  y grupos metoxilos.

5 Para la preparación de estas composiciones H1 y H2, se procede según la forma operatoria que figura en el ejemplo I: la mezcla constituida por el polisilicato de etilo, silicato n-propilo (solamente en el caso de H1) y polisiloxano de grupos poliaminoalquilos y metoxilos es agregada al producto residual resultante de la desvolatilización de la mezcla que comprende la sílice de diatomeas, aceite  $\alpha$ -W dihidroxidimetilpolisiloxánica y la solución de resina. Estas composiciones son plásticas, parcialmente gelificadas y no deslizantes.

10 Con ayuda de una espátula se extiende una fracción de cada una de estas composiciones H1 y H2 en una capa de 2 mm de espesor aproximadamente, al aire ambiente, sobre planchas de polietileno cubiertas por un agente antiadherente. Al cabo de 24 h las películas cauchotasas formadas son despegadas y se miden, según el proceso que figura igualmente en el ejemplo I, sus propiedades mecánicas. Los resultados de las medidas, efectuadas sobre películas viejas de 8 días, son llevadas a la tabla 5 que sigue

20 T A B L A V

	Dureza Shore	Resistencia a la rotura en kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento correspondiente en %
H1	46	29	180
H2	57	29	140

25 La fracción restante de cada una de las composiciones se extiende sobre planchas de vidrio, aluminio, aceto y polietileno, previamente desengrasadas por medio de tricloroetileno, en una capa de 2 mm de espesor aproximadamente. Se

30

observa después de un periodo de 48 h de exposición al aire ambiente, por simple raspado con la uña, que los elastómeros formados se adhieren enérgicamente a todas las planchas sea cual sea su naturaleza.

5                    Para preparar polisiloxano con grupos poliaminoalquilo-  
los y metoxilos, se caldea a reflujo durante 2 h una solución  
que comprende:

- 152 g de ciclohexano anhidro,
- 450 g del silano de fórmula  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,
- 10                    - 248 g de un aceite  $\alpha$ - $\omega$  dihidroxidimetilpolisiloxánico  
de viscosidad 50 cPo a 25°C que da un porcentaje de 12 %  
en peso de grupos hidroxilos.

                    Durante el reflujo, el metanol que se forma es arras-  
trado inmediatamente por destilación azeotrópica. A continua-  
15                    ción se elimina el ciclohexano por caldeo de la mezcla hacia  
70°C bajo una presión inferior a 1 bar que se estabiliza a  
20 mm de mercurio cuando la mayor parte del ciclohexano es  
eliminada. Queda un producto residual líquido de viscosidad  
40 cPo a 25°C.

20                    - N O T A -

                    Descrita suficientemente la naturaleza del invento,  
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-  
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas,  
son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no  
25                    alteren su principio fundamental. También se hace constar  
que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, pre-  
sentada en Francia, con fecha 11 de mayo de 1973, bajo el nú-  
mero 7317 157, acogándose por lo tanto a los beneficios que  
conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo  
30                    que constituye la esencia del referido invento y por lo que

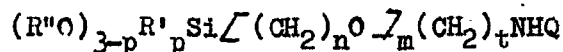
se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES ENDURECEDORAS EN ELASTOMEROS A TEMPERATURA AMBIENTE; caracterizándose por lo siguiente:

- 5                    1.- Procedimiento de preparación de composiciones endurecedoras en elastómeros a temperatura ambiente, caracterizado porque comprende mezclar los ingredientes A/ 100 partes de polímeros  $\alpha$ - $\omega$ -hidroxidiorganopolisiloxánicos, de viscosidad 500 cPo a 25°C a 1 millón de cPo a 25°C, en los cuales los radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio se escogen entre los radicales alquilos que poseen de 1 a 3 átomos de carbono, los radicales halogenoalquilos que poseen de 3 a 4 átomos de carbono, el radical vinilo, los radicales arílicos que poseen de 6 a 8 átomos de carbono, los radicales halogenoarilos que poseen de 6 a 7 átomos de carbono, teniendo los radicales cianoalquilos de 3 a 4 átomos de carbono, siendo 60% al menos de estos radicales orgánicos radicales metilos;
- 10                    B/ 10 a 50 partes de resinas metilpolisiloxánicas;
- 15                    C/ 10 a 70 partes de cargas minerales y/u orgánicas, tratadas o no por compuestos organosilícicos;
- 20                    D/ 0,5 a 15 partes de compuestos aminoorganosilícicos, monómeros y/o polímeros;
- 25                    E/ 0 a 10 partes de silicatos y/o de polisilicatos de alquilo en los cuales el radical alquilo posee de 1 a 3 átomos de carbono; como resina metilpolisiloxánicas B, empleándose polímeros constituidos por motivos de fórmulas  $R(CH_3)_2SiO_{0,5}$  y  $SiO_2$ , donde el símbolo R representa un radical alquilo que posee de 1 a 3 átomos de carbono, el radical vinilo, y el valor de la reacción del número de motivos  $R(CH_3)_2SiO_{0,5}$  al número de motivos  $SiO_2$  se sitúa entre el intervalo 0,4/1 a 1,2/1, conte-
- 30

niendo estos polímeros al menos 0,5% y a lo sumo 3,5% en peso de grupos hidroxilos unidos a los átomos de silicio; y como compuestos aminoorganosilícicos D, empleándose los escogidos entre:

5

. los aminoorganosilanos de fórmula general



10

en la cual el símbolo R' representa un grupo alquilo que posee de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo fenilo, el símbolo R'' representa un radical metilo, etilo, metoxietilo, el símbolo  $\left[ (CH_2)_n O \right]$  representa un átomo de hidrógeno, el radical  $-(CH_2)_2 NH_2$ , representando los símbolos p y m 0 ó 1, el símbolo n representa un número entero que va de 1 a 4, el símbolo t representa 2 ó 3.

15

. los aminoorganopolisiloxanos obtenidos por reacción de los aminoorganosilanos (i) de fórmula anterior, en la cual p tiene por valor 0, con polímeros metilpolisiloxánicos hidroxilados (ii) que dan un porcentaje de al menos 2% en peso de grupos hidroxilos unidos a los átomos de silicio, de viscosidad que va de 1 cPo a 25°C a 1000 cPo a 25°C de fórmula general media  $(CH_3)_a (HO)_b SiO_{\frac{4-a-b}{2}}$  en la cual el símbolo a representa un número cualquiera que va de 1,6 a 2,3 y el símbolo b representa un número cualquiera que va de 0,1 a 1; las cantidades en presencia de los reactivos (i) y (ii) son tales que hay de 0,4 a 1,2 mol de (i) para un grupo hidroxilo/gramo (o sea 17 g) de (ii), conduciendo este procedimiento a composiciones autoadhesivas que poseen inicialmente un tiempo de puesta en práctica (o tiempo de trabajo) superior a 10 minutos y que presentan bajo estado físico situado en la gama de los líquidos de viscosidad superior a 10,000 cPo a 25°C hasta los

20

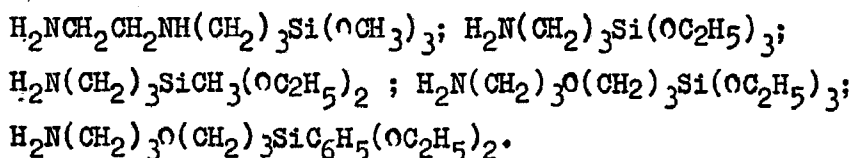
25

30

productos gelificados no fluyentes.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como resinas metilpolisiloxánicas B se emplean las escogidas entre los polímeros constituidos por motivos de fórmulas  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$  y  $\text{SiO}_2$  cuyo valor de la relación del número de motivos  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$  al número de motivos  $\text{SiO}_2$  se sitúa en el intervalo 0,58/1 a 0,69/1; contienen de 1,1 a 2,2% en peso de grupos hidroxilos unidos a los átomos de silicio.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos aminoorganosilícicos D se emplean los aminoorganosilanos escogidos entre los de fórmula:



4.- Procedimiento de preparación de composiciones endurecedoras en elastómeros a temperatura ambiente, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -3 MAYO 1976

RHONE-POULENC, S.A.

GOMEZ ACEBO Y NOBEL

Firmador L. García Fernández