

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

444999

(19) ES	(11) NUMERO	(10) AI
(21)	774009	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	



PATENTE DE INVENCION



(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
75.04046	10 de febrero de 1975	Francia
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	(08J, 08K, 08L/B29C)	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES ORGANOPOLI- XILOXANICAS FLUIDAS.		
(71) SOLICITANTE (S)		
RHONE-POULENC INDUSTRIES		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
22, avenue Montaigne, 75-París, (8ème), Francia.		
(72) INVENTOR (ES)		
Andrè GIBARD, Ingeniero		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET		



La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de elastómeros, después de la adición de reticulantes (elegidos entre los compuestos organosilícicos de grupos alcoxilos ligados a los átomos de silicio) y de catalizadores metálicos de algunas composiciones polisiloxánicas estables al almacenaje.

Este procedimiento consiste en primer lugar en utilizar como cargas reforzantes, para estas composiciones polisiloxánicas, sílices de elevada superficie específica tratadas, en presencia de agua, por agentes de sililación de enlaces Si-N en el seno de aceites diorganopolisiloxánicos de viscosidad comprendida entre 400 y 3000 cPo a 25°C, siendo distribuidas respectivamente las cantidades en presencia de estos diferentes productos, según proporciones bien definidas.

Las composiciones organopolisiloxánicas así obtenidas son estables al almacenamiento, en particular su viscosidad, que está comprendida en el intervalo 10.000 cPo a 25°C a 150.000 cPo a 25°C, no evoluciona en el tiempo; además una hora después de la adición de los reticulantes citados y los catalizadores metálicos, pueden todavía fácilmente fluir y por consiguiente recubrir los menores detalles superficiales sobre los que han sido depositadas, alcanzando entonces el valor de su viscosidad, al cabo de este periodo, a lo sumo una vez y media el valor antes de la adición de los sistemas de endurecimiento.

Numerosos procedimientos han sido descritos relativos al tratamiento de sílices finamente divididas por silazanas o sililaminas con vistas a mejorar las propiedades de las composiciones organopolisiloxánicas endurecibles



(y/o de los elastómeros) que contienen tales cargas silicosas.

5 Generalmente las sílices son tratadas en caliente por una combinación de aditivos que comprende (además de las silazanas o las silaminas) agua, ciclopolisiloxanos y eventualmente compuestos orgánicos aminados; este tratamiento puede tener lugar en una o varias etapas (solicitudes alemanas 2.358.784 y 2.359.619). Dado las pequeñas cantidades puestas en práctica de estos diversos aditivos con respecto al volumen aparente de las sílices a modificar, es indispensable para impregnar convenientemente estas sílices pulverulentas, utilizar instalaciones voluminosas, estancas, que resisten a presiones superiores a la presión atmosférica. Además, una vez impregnadas, estas sílices son 15 necesariamente retiradas de las instalaciones citadas y después cargadas en otros dispositivos a fin de ser mezcladas con polímeros organopolisiloxánicos; tal operación es técnicamente realizable, sin embargo ocasiona una pérdida de tiempo y por otra parte necesita la observación de reglas estrictas en virtud de que es imperativo evitar la dispersión de las sílices tratadas en la atmósfera de los talleres. Estos inconvenientes limitan por tanto el empleo de los procedimientos de este tipo.

20 Según otra técnica (patente americana 3.642.685 y 25 patente inglesa 1.024.234) es posible tratar directamente cargas minerales, silicosas o no, con compuestos organosilicos de enlaces Si-N en el seno de polímeros diorganopolisiloxánicos de viscosidades variadas, Este proceso evita los inconvenientes citados, pero sin embargo permite 30 difícilmente, a causa de las proporciones de los reactivos



en presencia e incluso de la elección de los polímeros diorganopolisiloxánicos, conducir a composiciones organopolisiloxánicas que tienen en el tiempo una viscosidad constante; por lo demás, cuando composiciones de este tipo son preparadas tienen muy raramente la facultad de poder todavía deslizarse después de una hora de la adición de los reticulantes y de los catalizadores apropiados.

La presente invención se propone evitar los inconvenientes citados, y a tal efecto tiene por objeto en primer lugar un nuevo procedimiento de preparación de composiciones organopolisiloxánicas fluidas, estables al almacenamiento, según el cual (estando expresadas las partes en peso):

A/ se pone en contacto al menos durante 2 horas y a una temperatura inferior a 60°C.

a) un aceite diorganopolisiloxánico de viscosidad que va de 400 cPo a 25°C a 3000 cPo a 25°C, que finaliza en cada extremo de su cadena en un grupo elegido entre aquellos de fórmulas $(CH_3)_3SiO_{0,5}$, $(CH_3)_2CH_2=CHSiO_{0,5}$, $(CH_3)_2C_6H_5SiO_{0,5}$, siendo elegidos los radicales orgánicos ligados a los átomos de silicio de la cadena en el grupo constituido por los radicales metilos, vinilos, fenilos a razón, en número de 40 a 100 % de radicales metilos, 0 a 58 % de radicales fenilos y 0 a 2 % de radicales vinilos

b) una sílice de superficie específica superior a 80 m²/g

c) agua

d) un agente de sililación de enlaces Si-N elegido entre aquellos de fórmulas $R(CH_3)_2SiNH-Si(CH_3)_2R$ y $R(CH_3)_2SiNHR'$ en las que los símbolos R, idénticos o dife-



rentes, representan radicales metilos, etilos, vinilos, fenilos y el símbolo R' representa un radical metilo, etilo

5 B/ y después se elimina las materias volátiles de la mezcla obtenida bajo A/ por calentamiento de ésta en el intervalo 70°C-200°C a una presión a lo sumo igual a la presión atmosférica

C/ y por último se introduce en 100 partes de la mezcla devolatilizada obtenida bajo B/

10 e) 45 a 120 partes de un aceite dimetilpolisiloxánico de grupos hidróxilos terminales, de viscosidad que va de 2000 cPo a 25°C a 60000 cPo a 25°C

f) 25 a 120 partes de una carga mineral.

15 Este procedimiento se caracteriza porque los reactivos descritos en A/ son mezclados en las proporciones de 100 partes de aceite diorganopolisiloxánico a) para 30 a 74 partes de sílice b), 1,5 a 7 partes de agua c) y 4 a 18 partes del agente de sililación d), y porque la carga mineral f) es una sílice de superficie específica inferior a 50 m²/g.

20 El aceite diorganopolisiloxánico a) de viscosidad que va de 400 cPo a 25°C a 3000 cPo a 25°C, preferentemente 500 cPo a 25°C a 2500 cPo a 25°C, está constituido esencialmente, fuera de estos grupos terminales triorganosiloxilos, de motivos o características diorganosiloxilas elegidos en el grupo constituido de aquellos de fórmulas
25 (CH₃)₂SiO, CH₃(C₆H₅)SiO, (C₆H₅)₂SiO, (CH₃)CH₂=CHSiO, C₆H₅(CH₂=CH)SiO, siendo combinados estos motivos, de tal manera, que el número de radicales metilos vinilos, fenilos,
30 los, presentes en la cadena del aceite, entre dentro del



intervalo de los valores de los porcentajes anteriormente mencionados. Sin embargo está excluido que este aceite encierre además cantidades mínimas, a lo sumo el 1% en número, de motivos monorganosiloxilos de fórmula $R''SiO_{1,5}$, representado el símbolo R'' un radical metilo, vinilo, fenilo.

Este aceite es disponible entre los fabricantes de siliconas, pero además puede ser fácilmente preparado por polimerización y reajuste, con ayuda de catalizadores alcalinos o ácidos, de una mezcla apropiada de diorganociclopolisiloxanos y de diorganopolisiloxanos lineales de poco peso molecular (patente francesa 1.108.764, patente americana, 2.875.172 y 2.954.357). A título ilustrativo pueden citarse como diorganociclopolisiloxanos, el hexametilciclotrisiloxano, el octametilciclotetrasiloxano, el tetrametil-tetravinilciclotetrasiloxano, el octafenilciclotetrasiloxano, el trimetiltrifenilciclotrisiloxano. En cuanto a los diorganopolisiloxanos lineales, pueden responder, por ejemplo a la fórmula: $(CH_3)_2R''SiO \left[(CH_3)_2SiO \right]_x \left[(C_6H_5)CH_2SiO \right]_y$ y $\left[(CH_3)CH_2=CHSiO \right]_z SiR''(CH_3)_2$ en la que los símbolos R'' , idénticos o diferentes, tienen el significado citado, el símbolo x representa un número cualquiera que va de 0 a 15, el símbolo y representa un número cualquiera que va de 0 a 7 y el símbolo z un número cualquiera que va de 0 a 2.

La sílice (b) de superficie específica superior a 80 m^2/g puede elegirse entre las sílices de combustión, los aerogeles y xerogeles de sílice y las sílices de precipitación, siendo el diámetro particular medio de estas cargas inferior a 0,1 micrones y su superficie específica puede sobrepasar los 300 m^2/g , conteniendo generalmente de 0,4 a 8 % de agua adsorbida.

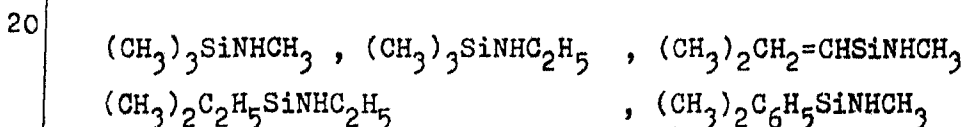
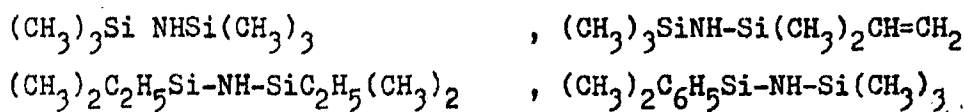


El agente de sililación (d) se elige entre las disilazanas de fórmula indicada $R(CH_3)_2SiNHSi(CH_3)_2R$ y las silaminas de fórmula citada $R(CH_3)_2SiNHR'$.

5 La preparación de las disilazanas puede ser efectuada fácilmente por reacción del amoníaco sobre un triorganoclorosilano de fórmula $R(CH_3)_2SiCl$ o una mezcla de dos triorganoclorosilanos que responden cada uno igualmente a esta fórmula, pero la fórmula del uno lleva un radical R diferente del de la fórmula del otro.

10 La preparación de las sililaminas puede tener lugar por acción de la N-metilamina o de la N-etilamina sobre un triorganoclorosilano de fórmula $R(CH_3)_2SiCl$, pudiendo ser efectuada esta reacción en medio disolvente orgánico tal como tolueno, xileno, tetracloruro de carbono, éter dietílico [Gmelins Handbuch der organischen Chemie - parte C - páginas 310 a 313 - (1.958)].

A título ilustrativo figuran a continuación, bajo forma de sus fórmulas, respectivamente disilazanas y silaminas utilizables según el procedimiento de la invención:



El aceite dimetilpolisiloxánico (e) de grupos hidróxilos terminales de viscosidad que va de 2000 cPo a 25°C a 60000 cPo a 25°C, preferentemente 3000 cPo a 25°C a 50.000 cPo a 25°C, está constituido esencialmente de moti-



vos de fórmula $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, sin embargo la presencia de motivos de fórmula $(\text{CH}_3)\text{CH}_2=\text{CHSiO}$ y/o $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ no está excluida a razón de a lo sumo un 1% en número.

5 Se fabrica a escala industrial por los fabricantes de siliconas, además puede ser preparado por técnicas - ahora perfectamente a punto-. Una de ellas consiste en polimerizar un dimetilciclopolisiloxano o una mezcla de dimetilciclopolisiloxanos con ayuda de cantidades catalíticas de agentes alcalinos o ácidos, siendo entonces el polimerizado obtenido tratado con agua tomada en cantidad tanto más elevada cuanto es aceite a preparar deba tener una viscosidad menor; finalmente el aceite es aislado eliminando, a 10 una temperatura en general superior a 100°C y bajo una presión preferentemente inferior a la presión atmosférica, él o los dimetilciclopolisiloxanos de partida que equilibran 15 la reacción así como otros polímeros de peso molecular poco elevado eventualmente formado durante esta reacción.

Se recomienda antes de destilar los productos volátiles, que representan aproximadamente del 8 al 20 % en peso de aceite, neutralizar los agentes alcalinos o ácidos 20 utilizados como catalizadores de polimerización.

La sílice (f) de superficie específica inferior a $50 \text{ m}^2/\text{g}$ puede elegirse entre las sílices de diatomeas y los cuarzo triturado; estos materiales pulverulentos tienen generalmente diámetros particulares medios superiores a 0,1 25 micrones y contienen aproximadamente de 0,1 a 4 % de agua adsorbida.

La preparación de las composiciones organopolisiloxánicas fluidas estables al almacenamiento es efectuada, como 30 ya se ha mencionado, en varias etapas. En la primera etapa



5 A/ una mezcla es formada que comprende para 100 partes de
aceite diorganopolisiloxánico (a) 30 a 75 partes, preferen-
temente 35 a 70 partes, sílice (b), 1,5 a 7 partes, prefe-
rentemente 2 a 6 partes agua (c) y 4 a 18 partes, preferen-
10 temente 5 a 15 partes, del agente de sililación (d). El
orden de incorporación de estos diversos reactivos puede
ser cualquiera, sin embargo resulta más práctico cargar en
los reactores apropiados en primer lugar el aceite (a) al
que se incorpora sucesivamente la sílice (b), el agua (c),
15 y el agente de sililación (d); en efecto, la sílice, en vir-
tud de su poca densidad aparente, ocupa volúmenes importan-
tes y es por tanto preferible para reducir este volumen dis-
persar progresivamente la sílice en la totalidad del aceite
puesto en práctica. Una vez ha terminado esta dispersión,
20 el agua y el agente de sililación son añadidos, preferente-
mente el agua antes que el agente de sililación en el deseo
de facilitar la acción ulterior del agente de sililación so-
bre la sílice. Para evitar la entrada de agua procedente
de la humedad atmosférica o simplemente los riesgos de in-
25 flamabilidad, es prudente preparar esta mezcla en presencia
de una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno. La
mezcla es agitada, por ejemplo con ayuda de los brazos de
un mezclador, durante al menos 2 horas preferentemente al
menos 3 horas, a una temperatura que no sobrepasa los 60°C,
30 preferentemente 40°C. Como toda agitación de productos vis-
cosos o pastosos produce calor por frotamiento, y resulta
a veces necesario asegurar sobre el dispositivo de agita-
ción un sistema de refrigeración a fin de no sobrepasar la
temperatura prescrita de 60°C.

En la segunda etapa B/ las materias volátiles de la



mezcla son eliminadas por calentamiento de ésta hacia 70-200°C, preferentemente 90-165°C, a una presión del orden de la presión atmosférica. Durante esta devolatilización son eliminados principalmente el amoníaco o la N-metil o N-etilamina, trazas de agua y eventualmente restos del agente de sililación y pequeñas cantidades de polímeros diorganopolixiloxánicos de peso molecular poco elevado tales como el hexametildisiloxano, el hexametilciclótrisisiloxano, el trimetiltrifenilciclótrisisiloxano, el octametilciclotetrasiloxano, Esta etapa de devolatilización debe ser continuada hasta que las tomas de muestras de la mezcla no contengan ya trazas de alcalinidad.

Para acelerar la devolatilización es prudente durante todo el período de calentamiento, barrer la atmósfera de los reactores por una corriente de gas inerte, sin embargo otras técnicas pueden ser empleadas, por ejemplo la utilización de presiones inferiores a la presión atmosférica del orden por ejemplo de 10 a 30 mm de mercurio.

En la tercera etapa C/ la mezcla devolatilizada (que tiene el aspecto de un fluido más o menos viscoso, de viscosidad que alcanza como máximo 300.000 cPo a 25°C) es mezclada en la proporción de 100 partes con 45 a 120 partes, preferentemente 48 a 115 partes, de aceite dimetilpolisiloxánico hidroxilado (e) y 25 a 120 partes, preferentemente 30 a 115 partes, de sílice (f) de superficie específica inferior a 50 m²/g. Las dispersiones del aceite hidroxilado (e) y de la sílice (f) pueden ser obtenidas por simple remoción a la temperatura ambiente y bajo presión atmosférica; en este caso el mantenimiento de una atmósfera de gas inerte en los recipientes de mezclado es recomendada. El



orden de incorporación de los ingredientes (e) y (f) pueden ser cualquiera en virtud de que la sílice (f) tiene una densidad aparente generalmente 50 a 80 veces más elevada que la de la sílice de gran superficie específica (b); si el medio es bastante viscoso, a veces es prudente, para llegar más rápidamente a una composición homogénea, añadir a la mezcla devolatilizada únicamente una fracción de la cantidad puesta en práctica de la sílice (f), cargar la totalidad del aceite (e) y añadir finalmente la fracción restante de la sílice (f).

Además el aceite hidroxilado (e) y de la sílice (f) puede añadirse, al mismo tiempo que estos dos ingredientes, un aceite α - ω dihidroxidiorganopolisiloxánico cuya viscosidad, poco elevada, se extiende en el intervalo 5 a 100 cPo a 25°C y tiene como finalidad diluir el medio y conduce así a composiciones ligeramente más fluidas. Las cantidades incorporadas son pequeñas y representan del 0,5 % al 6 % del peso del aceite hidroxilado (e). Los radicales orgánicos ligados a los átomos de silicio de la cadena de este aceite se eligen entre los radicales metilos, fenilos, vinilos, 45 % de estos radicales son al menos radicales metilos, 50 % de estos radicales son como máximo radicales fenilos y 10 % de radicales son como máximo radicales vinilos.

Por lo demás, para favorecer el endurecimiento ulterior de las composiciones, puede ser incorporada agua a razón de como máximo 1 % del peso del aceite (e); la aportación de agua es sobre todo aconsejada cuando las cargas (b) y (f) no contienen más que cantidades mínimas de agua adsorbidas. Este agua es preferentemente añadida en forma de



una dispersión (que contiene de 1 a 6 % en peso de agua) en el seno de una mezcla constituida por ejemplo por cantidades ponderales iguales de aceite (e) y de sílice (f).

5 Como ya se ha indicado, las composiciones obtenidas poseen una amplia gama de valores de viscosidad que se extiende de 10.000 cPo a 25°C a 150.000 cPo a 25°C. Pueden por tanto tener el aspecto de fluidos poco viscosos a viscosos, siendo el grado de viscosidad evidentemente función del uso al que están destinadas; cualquiera que sea su grado de viscosidad tienen la propiedad de conservar en el tiempo su viscosidad original, cualidad que es buscada en 10 numerosos campos de aplicación como el moldeo, y el revestimiento.

15 Estas composiciones estables al almacenamiento no contienen ni agentes reticulantes ni catalizadores de endurecimiento y deben por tanto, en el momento de su empleo, ser mezcladas con estos dos tipos de compuestos.

Como reticulantes pueden ser utilizados los elegidos entre:

- 20 - los monómeros de fórmula $Q_w Si \left((OCH_2CH_2)_t OG \right)_{4-w}$ en la que el símbolo Q representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, G representa un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y los símbolos w y t representan 0 ó 1;
- 25 - los polímeros que derivan de la hidrólisis parcial de los monómeros de fórmula $Si(OG)_4$, teniendo el símbolo G la significación dada.

30 Como ejemplos concretos de radicales hidrocarbonados que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, representados por el símbolo Q pueden citarse:



- los radicales alquilos que tienen de 1 a 3 átomos de carbono tales como los radicales metilos, etilos, propilos, isopropilos,

5 - los radicales alcenilos que tienen de 2 a 3 átomos de carbono tales como los radicales vinilos, alilos,

- los radicales arilos que tienen de 6 a 8 átomos de carbono tales como los radicales fenilos, toliilos, xililos.

10 Como ejemplos concretos de radicales alquilos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, representados por el símbolo G, pueden citarse los radicales metilos, etilos, propilos, isopropilos, butilos.

15 A título indicativo pueden emplearse como monómeros (separadamente o en mezcla) el metiltrimetoxisilano, el metiltri-etoxisilano, el metiltriisopropoxisilano, el viniltrimetoxisilano, el viniltri-etoxisilano, el feniltrimetoxisilano, el metiltris(metoxietoxi)silano, el etiltris(metoxietoxi)silano, el viniltris(metoxietoxi)silano, el propiltris(metoxietoxi)silano, el feniltris(metoxietoxi)silano, el silicato de metilo, el silicato de etilo, el silicato de pro-
20 pilo, el silicato de isopropilo, el silicato de butilo, el silicato de β -(metoxi)-etilo, el silicato de β -(etoxi)etilo.

25 Los polímeros que derivan de la hidrólisis parcial de los silicatos de alquilo de fórmula $\text{Si}(\text{OG})_4$ están constituidos en su mayor parte de motivos de fórmula $\text{Si}(\text{OG})_2\text{O}$ y de una pequeña proporción de motivos de fórmulas $(\text{GO})_3\text{SiO}_{0,5}$, $\text{GOSiO}_{1,5}$, SiO_2 .

30 Para caracterizarles se basa habitualmente en su proporción en grupos alcoxilos o en sílice pero a menudo es más fácil dosificar la sílice, por hidrólisis total de una



muestra, que los grupos alcoxilos.

Sus métodos de preparación son perfectamente conocidos y se describen en la obra "Chemistry and Technology of Silicones" de W.Noll - páginas 648 a 653. Sin embargo es necesario que los polímeros obtenidos, afín de ser compatibles y/o reactivos con las composiciones de la invención, posean todavía la facultad de disolverse en los disolventes hidrocarbonados usuales tales como el tolueno, el xileno, el metilciclohexano, en la proporción de al menos 50 partes de polímeros para 100 partes de disolvente.

A estos reticulantes se asocian catalizadores metálicos que pueden elegirse en el grupo constituido por derivados orgánicos del estaño, sales metálicas de ácidos carboxílicos y polímeros de encadenamiento $\left. \begin{array}{l} \text{Ti} \\ \text{OSn} \end{array} \right\}$.

Como derivados orgánicos del estaño pueden utilizarse (1) las sales de organoestaño de ácidos mono o policarboxílicos entre las que pueden citarse el dilaurato de dibutilestaño o de dioctilestaño, el di(etil-2-hexanoato) de dibutilestaño o de dioctilestaño, el etil-2 hexanoato de tributilestaño, el succinato de dibutilestaño, el maleato de dioctilestaño. (2) los compuestos de fórmula $T_2Sn(S.CH_2COOT)_2$ en la que los símbolos T idénticos o diferentes, representan radicales alquilos que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, tales como los radicales propilo, butilo, hexilo, octilo, isooctilo, decilo, dodecilo, octadecilo. A título ilustrativo estos compuestos pueden responder a las fórmulas $(n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOiso-C_8H_{17})_2$ y $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOiso-C_8H_{17})_2$. La preparación de tales compuestos figura por ejemplo en la patente canadiense 846.201 y las patentes francesas 1.477.892 y 1.488.631.

Como sales metálicas de ácidos carboxílicos pueden utilizarse el etil-2 hexanoato de plomo, de hierro, de estaño, el naftenato de plomo, de cobalto, de hierro.

5 Como polímeros de encadenamiento -TiOSn- pueden utilizarse los preparados por reacción de titanatos de alquilo, cuyos radicales alquilos tienen de 3 a 10 átomos de carbono, con las sales de organoestaño de ácidos mono o policarboxílicos anteriormente mencionadas. Tales polímeros figuran en la patente francesa 1.392.648 y la patente inglesa 928.496.

10 Para 100 partes de las composiciones conforme al procedimiento de la invención, se recomienda utilizar por una parte de 0,3 a 2,5 partes, preferentemente 0,4 a 2 partes de los reticulantes que acaban de ser descritos y, por otra parte de 0,1 a 2,2 partes, preferentemente 0,2 a 1,8 partes de los catalizadores metálicos citados. Como estas cantidades son bastante débiles, a menudo resulta cómodo utilizar estos reticulantes y estos catalizadores bajo una forma diluída, en particular pueden disolverse en conjunto o por separado a concentraciones de 5 a 45 % en peso en aceites diorganopolisiloxánicos del tipo de los aceites (a) de viscosidad que va de 400 cPo a 25°C a 3000 cPo a 25°C. Es asimismo prudente, para facilitar su dispersión en las composiciones de la invención, tomar como diluyentes aceites diorganopolisiloxánicos siempre de igual estructura que los aceites (a) pero de viscosidad todavía más débil, por ejemplo del orden de 5 a 50 cPo a 25°C.

25 Las composiciones de la invención poseen la facultad de permanecer todavía fluídas una hora después de la adición de los reticulantes y catalizadores citados. El valor

30



de la viscosidad de cada una de estas composiciones al ca-
bo de este período de una hora, alcanza entonces como máxi-
mo una vez y media el valor medido antes de esta adición
y se escalona así sensiblemente en el intervalo 10.000 a
5 225.000 cPo a 25°C. Esta facultad de aumentar poco de vis-
cosidad, al comienzo de la introducción del sistema de en-
durecimiento reticulantes-catalizadores, confiere a las com-
posiciones la posibilidad de ser utilizadas en aplicaciones
bien especiales que necesitan productos de buen esparcimien-
to por ejemplo:

- 10 - la fabricación de moldes de relieves complicados tales co-
mo los que reproducen (en resinas sintéticas) tableros de
control, objetos de arte,
- el revestimiento de materiales electrónicos,
- 15 - la enlucción de superficies metálicas grabadas.

Las composiciones de la invención pueden sin embargo
ser utilizadas en campos más clásicos como el calafateo de
los puentes de barcos, la juntura de elementos de albañile-
ría o de doble acristalamiento, la estanquidad en los apa-
20 ratos electrodomésticos y sanitarios, la pegadura de la ce-
rámica y de la loza, la enlucción de materias textiles o ce-
lulósicas. Se puede transformar estas composiciones fluidas
en composiciones no fluidas (en particular para la juntura
de superficies verticales o el endurecimiento de impresio-
25 nes de elementos arquitectónicos verticales) por simple adi-
ción de agentes gelificantes apropiados tales como aceites
de ricino hidrogenados. Estos agentes son generalmente in-
troducidos a razón de 1 a 4 % del peso de las composicio-
nes.

30 Los elastómeros que derivan del endurecimiento de las



composiciones de la invención tienen excelentes propiedades mecánicas, en particular una excelente resistencia al desgaste que les permite resistir notablemente a la propagación de los principios de incisiones.

5 Los ejemplos siguientes ilustran la invención, y ha de entenderse que en lo sucesivo todos los porcentajes están expresados en peso:

Ejemplo 1

10 En un mezclador de 18 l, equipado de brazos de mezclado de paletas planas, mantenido en atmósfera inerte por el paso de una ligera corriente de nitrógeno, son sucesivamente introducidos (estando los brazos de mezclado en marcha)

- 15 - 3000 g de un aceite dimetilpolisiloxánico de viscosidad 1000 cPo a 25°C, finalizado en cada extremidad de su cadena por un grupo de fórmula $(CH_3)_3SiO_{0,5}$
- 1200 g de una sílice de combustión de superficie específica $200 m^2/g$ que tiene 1,5 % de agua adsorbida
- 96 g de agua destilada
- 20 - 240 g de hexametildisilazano.

Esta mezcla es removida durante 6 horas a la temperatura ambiente y a continuación es desprovista de sus componentes volátiles por calentamiento de su masa hacia 155°C durante 6 horas. Durante toda la duración de calentamiento, una corriente de nitrógeno circula por el mezclador al caudal de 200 l/h.

25 A esta mezcla, refrigerada hacia los 80°C, se le añaden sucesivamente:

- 30 - 3000 g de un cuarzo triturado, de diámetro particular medio 5 micrones, de superficie específica $15 m^2/g$ aproxima-



damente que tiene un 1 % de agua adsorbida,

- 3000 g de un aceite α - ω dihidroxidimetilpolisiloxánico de viscosidad 16000 cPo a 25°C

- 52 g de un aceite α - ω dihidroxidimetilpolisiloxánico de viscosidad 50 cPo a 25°C.

El conjunto es mezclado durante 2 horas, siendo a continuación sometida la composición organopolisiloxánica formada, a una trituración enérgica por paso sobre un triturador 3 cilindros de ajuste hidráulico, teniendo cada cilindro un diámetro de 120 mm y siendo las presiones de ajuste de 10 y 20 kg/cm².

Una muestra de esta composición se divide en dos partes, en una de las cuales se miden inmediatamente los valores de la viscosidad Brookfield a diferentes velocidades de agitación; así pues se comprueba que la composición recién preparada presenta una viscosidad Brookfield (aguja nº 6) de 42000 cPo a 25°C para una velocidad de 5 r.p.m. y de 38000 cPo a 25°C para una velocidad de 20 r.p.m. La otra parte de la muestra es almacenada durante seis meses en tubos sellados en aluminio, comprobándose al cabo de estos períodos que los valores de la viscosidad Brookfield a 5 r.p.m. y 20 r.p.m. son sensiblemente los encontrados anteriormente, no habiendo por tanto evolucionado la composición en el almacenamiento.

1000 g de la composición anterior son mezclados con 47 g de un sistema de endurecimiento constituido por:

- 35 g (como diluyente) de un aceite dimetilpolisiloxánico de viscosidad 20 cPo a 25°C, bloqueado en cada extremidad de su cadena por un grupo de fórmula $(CH_3)_2SiO_{0,5}$

- 7 g (como reticulante organosilicico) de un polisilicato



de n-propilo que titula 34 % de sílice

- 5 g (como catalizador metálico) de dilaurato de dibutil-
estaño.

5 La mezcla tiene lugar por simple agitación con un agi-
tador de áncora. Así resulta una composición endurecible
a la temperatura ambiente que presenta, 60 mn después de su
preparación, una viscosidad Brookfield (aguja nº 6) de 48000
cPo a 25°C para una velocidad de 5 r.p.m. y de 42000 cPo a
25°C para una velocidad de 20 r.p.m.

10 Esta composición es extendida, en una capa de 2 mm de
espesor aproximadamente, sobre placas de vidrio hechas li-
geramente antiadherentes por aplicación previa de un deter-
gente comercial. Las películas encauchadas formadas, des-
prendidas de las placas 24 horas después del depósito de la
15 composición, son a continuación abandonadas 4 días a la tem-
peratura ambiente (temperatura 20°C, humedad relativa 50 %).
Al cabo de este período los valores de sus propiedades me-
cánicas son los siguientes:

- Dureza Dhore A (medida según la norma NF T 51-109) : 23
- 20 - Resistencia a la ruptura en kg/cm^2 medida según la norma
NF T 46-002, siendo las probetas del tipo pesas): 37
- Alargamiento a la ruptura en %, (medido al mismo tiempo
que la resistencia a la ruptura): 350
- Resistencia a la desgarradura en kg/cm (medida según la
25 norma NF T 46-007): 24

Ejemplo 2

En el dispositivo utilizado en el ejemplo 1 son suce-
sivamente introducidos:

- 3000 g de un aceite dimetilpolisiloxánico de viscosidad
30 1800 cPo a 25°C, que finaliza en cada extremidad de su ca-



dena en un grupo de fórmula $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{0,5}$

- 1500 g de una sílice de combustión superficial específica $300 \text{ m}^2/\text{g}$ que tiene 1,9 % de agua adsorbida

- 140 g de agua destilada

5 - 280 g del disilazano de fórmula $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH-Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

La mezcla es removida 7 horas a la temperatura ambiente y a continuación es llevada hacia 165°C y mantenida a esta temperatura durante 5 horas. Durante este calentamiento, una corriente de nitrógeno circula por el mezclador al caudal de 250 l/h a fin de arrastrar todos los productos volátiles.

En esta mezcla, refrigerada hacia los 70°C , son sucesivamente introducidos:

15 - 2500 g de un cuarzo triturado, de diámetro particular medio 7 micrones, de superficie específica $10 \text{ m}^2/\text{g}$ aproximadamente que tiene 1,3 % de agua adsorbida

- 2800 g de un aceite α - ω dihidroxidimetilpolisiloxánico de viscosidad 25000 cPo a 25°C

20 - 80 g de un aceite α - ω dihidroxidimetilpolisiloxánico de viscosidad 20 cPo a 25°C .

El conjunto es mezclado durante 3 horas a la temperatura ambiente y la composición organopolisiloxánica obtenida es entonces sometida a una trituración por paso sobre el triturador descrito en el ejemplo 1.

25 Esta composición presenta una viscosidad Brookfield (aguja nº 6) de 58000 cPo a 25°C para una velocidad de 5 r.p.m. y de 53000 cPo a 25°C para una velocidad de 20 r.p.m.

1000 g de esta composición son mezclados con 22 g de un sistema de endurecimiento constituido por:

30 - 12 g (como diluyente) de un aceite dimetilpolisiloxánico



de viscosidad 20 cPo a 25°C, bloqueado en cada porción extrema de su cadena por un grupo de fórmula $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$

- 6 g (como reticulante organosilícico) de hexapropoxidisiloxano

5 - 4 g (como catalizador metálico) de diacetato de dibutil-estaño.

Así resulta una composición endurecible a la temperatura ambiente, que presenta 60 mn después de su preparación, una viscosidad Brookfield (aguja nº 6) de 63000 cPo a 25°C para una viscosidad de 5 r.p.m. y de 57.000 cPo a 25°C para una velocidad de 20 r.p.m.

10 Por esparcimiento de esta composición en una capa de 2 mm de espesor sobre placas de vidrio se obtiene, después de 24 horas de abandono al aire ambiente, películas de consistencia encauchada. Estas películas son desprendidas al cabo de este período de 24 horas y sus propiedades mecánicas medida después de 24 días de envejecimiento al aire ambiente. Los resultados de las medidas son los siguientes:

- Dureza Shore A: 27

- Resistencia a la ruptura: 44 kg/cm²

20 - Alargamiento a la ruptura: 430%

- Resistencia a la desgarradura: 26 kg/cm

Ejemplo 3

En el dispositivo utilizado en el ejemplo 1 son sucesivamente introducidos:

25 - 2800 g de un aceite metilfenilpolisiloxánico de viscosidad 800 cPo a 25°C, constituido por motivos de fórmula

$(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}$ que finaliza en cada porción extrema de su cadena por un grupo de fórmula $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$

30 - 1700 g de una sílice de combustión superficial específica



130 m²/g, que tiene 2 % de agua adsorbida

- 110 g de agua destilada
- 300 g de la sililamina de fórmula (CH₃)₃SiNHCH₃

5 La mezcla es mezclada 8 horas a la temperatura ambiente y a continuación es llevada hacia 150°C y mantenida a esta temperatura durante 7 horas. Durante este calentamiento una corriente de nitrógeno circula por el mezclador con un caudal de 200 l/h a fin de arrastrar los productos volátiles. En esta mezcla, refrigerada hacia los 60°C son sucesivamente añadidos:

- 10
- 2800 g de un cuarzo triturado, de diámetro particular medio 5 micrones, de superficie específica 15 m²/g aproximadamente, que tiene 1 % de agua adsorbida
 - 3100 g de un aceite α - ω dihidroxidimetilpolisiloxánico
 - 15 de viscosidad 20.000 cPo a 25°C,
 - 70 g de un aceite α - ω dihidroxidimetilpolisiloxánico de viscosidad 20 cPo a 25°C.

20 El conjunto es mezclado durante 2 horas a la temperatura ambiente, y la composición organopolisiloxánica obtenida es entonces sometida a un triturado por paso sobre el triturador descrito en el ejemplo 1. Después de este tratamiento presente, una viscosidad Brookfield (aguja nº 6) de 51.000 cPo a 25°C para una velocidad de 5 r.p.m. y de 45.000 cPo a 25°C para una velocidad de 20 r.p.m.

25 20 g de aceite de ricino hidrogenado (vendido bajo el nombre comercial Thixcin R por la sociedad The Baker Castor Oil) son mezclados con 1000 g de la composición anterior durante 1 hora a la temperatura ambiente.

30 La composición que así deriva es triturada por paso sobre el triturador descrito en el ejemplo 1 y después aban-



donada en una estufa llevada a 70°C durante 4 horas. La composición así formada es tixotropa; abandonada en posición vertical es prácticamente no fluyente a la temperatura ambiente.

5 Se añaden a 1000 g de esta composición tixotropa 47 g del sistema de endurecimiento descrito en el ejemplo 1, siendo entonces extendida la composición catalizada de la manera indicada en el ejemplo 1, sobre placas de vidrio.

10 Al cabo de 24 horas de abandono a la temperatura ambiente, las películas encauchadas formadas son retiradas de las placas y los valores de sus propiedades mecánicas medido después de 4 días de envejecimiento a la temperatura ambiente son los siguientes:

- Dureza Shore A: 25
- 15 - Resistencia a la ruptura: 40 kg/cm²
- Alargamiento a la ruptura: 450%
- Resistencia a la desgarradura: 20 kg/cm

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

25 1.- Procedimiento de preparación de composiciones organopolixiloxánicas fluidas, estables al almacenamiento (siendo expresadas las partes en peso, caracterizado porque comprende las etapas de: A, poner en contacto, como mínimo durante 2 horas y a una temperatura inferior a 60°C: (a) un aceite diorganopolisiloxánico de viscosidad que va de 400 cPo



a 25°C a 3000 cPo a 25°C, que finaliza en cada porción extrema de su cadena en un grupo elegido entre aquellos de fórmulas $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{0,5}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{0,5}$, siendo elegidos los radicales orgánicos ligados a los átomos de silicio de la cadena en el grupo constituido por los radicales metilos, vinilos, fenilos a razón, en número, de 40 a 100 % de radicales metilos, 0 a 58 % de radicales fenilos y 0 a 2 % de radicales vinilos; (b) una sílice de superficie específica superior a $80 \text{ m}^2/\text{g}$; (c) agua; y (d) un agente de sililación de enlaces Si-N elegidos entre aquellos de fórmulas $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{SiNH-Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}$ y $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{SiNHR}'$ en las que los símbolos R, idénticos o diferentes, representan radicales metilos, etilos, vinilos, fenilos y el símbolo R' representa un radical metilo, etilo; B, a continuación eliminar las materias volátiles de la mezcla obtenida en la etapa anterior (A) por calentamiento de ésta en el intervalo 70-200°C a una presión como máximo igual a la presión atmosférica; y C, por último introducir en 100 partes de la mezcla devolatilizada, producto de la etapa (B): (e) 45 a 120 partes de un aceite dimetilpolisiloxánico de grupos hidroxilos terminales, de viscosidad que va de 2000 cPo a 25°C a 60.000 cPo a 25°C; (f) 25 a 120 partes de una carga mineral; y porque los reactivos descritos en A/ son mezclados en las proporciones de 100 partes del aceite diorganopolisiloxánico (a) para 30 a 75 partes de la sílice (b), 1,5 a 7 partes de agua (c) y 4 a 18 partes del agente de sililación (d), y porque la carga mineral (f) es una sílice de superficie específica inferior a $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade 1 a 4 % de agentes gelificantes.

3.- Procedimiento de preparación de composiciones organopolixiloxánicas fluidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

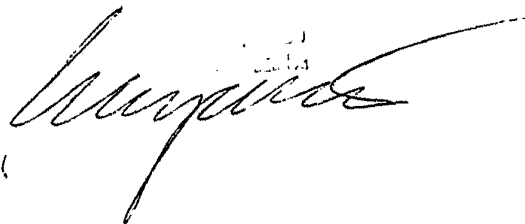
Esta Memoria consta de 25 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

24 JUN 1977

Madrid

RHONE-POULENC INDUSTRIES

A large, stylized handwritten signature in dark ink, likely belonging to a representative of Rhone-Poulenc Industries, is written over the typed name.A large, stylized handwritten mark or signature in dark ink, possibly a second signature or a specific mark, is located at the bottom left of the page.