



(19) ES	(11) NUMERO 455.162	(10) A 1
	(21) FECHA DE PRESENTACION 19-1-1977	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.948
8SI-1572

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLISILOXANO"		
(71) SOLICITANTE (S) GENERAL ELECTRIC COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1 River Road, Schenectady, N.Y. Estados Unidos de América		
(72) INVENTOR (ES) Richard Edward Moeller		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ		

TGG.

1 Esta invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de un polisiloxano que es utilizable en la preparación de una emulsión para hacer al material laminar flexible, no adherente a superficies, las cuales de ordinario se adherirían a él.

5 Emulsiones a base de polisiloxanos han sido empleadas en la técnica anterior para hacer a los materiales laminares flexibles, no adherentes a superficies que de ordinario se adherirían a éste. Estos productos han consistido, normalmente, en un polisiloxano disustituido, de cadena terminada por silanol, que está reticulada con un polisiloxano que contiene hidrógeno. Esta reacción ha sido catalizada por una sal de organoestaño de un ácido graso.

10 En la solicitud de patente de EE.UU. S.N 419.372, se han mencionado las limitaciones de los sistemas anteriormente mencionados. Esta solicitud se incorpora aquí como referencia.

15 Se ha descubierto ahora que un producto grandemente mejorado, para hacer a un material laminar flexible, no adherente a superficies que de ordinario se adherirían a éste, se obtendrá a partir de una emulsión a base de polisiloxano que contiene vinilo, si el polisiloxano que contiene vinilo se prepara utilizando un procedimiento diferente. El nuevo procedimiento proporciona un producto de emulsión que ofrece las siguientes ventajas:

20 (a) Costes de producción más bajos; (b) Estabilidad mejorada frente al cizallamiento, a la dilución y a la congelación-descongelación; (c) menor penetración en los substratos porosos; (d) más resistencia a la inhibición del curado sobre substratos seleccionados; (e) más resistencia a la eliminación

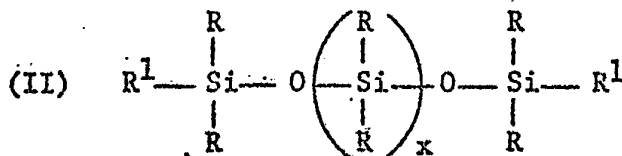
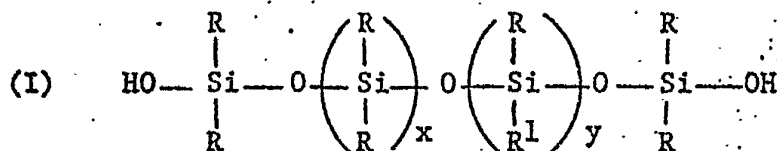
25

30

1 ción por fricción desde ciertos substratos.

Las ventajas anteriormente descritas se garanti-
zan mediante la preparación de un polisiloxano que tiene una
insaturación vinílica, por un procedimiento que se basa en
5 homogeneizar primeramente los reaccionantes tetrámeros en
agua, en presencia de un ácido bencenosulfónico sustituido,
calentar los reaccionantes tetrámeros para polimerizar el
polisiloxano, y añadir una alcanolamina para terminar la
reacción de polimerización. Antes de la polimerización, se
10 puede dispersar con los tetrámeros un catalizador de plati-
no, sin riesgo de envenenamiento o desactivación. Alterna-
tivamente, el catalizador de platino puede ser dispersado en
la emulsión acabada, después de la adición de la alcanol-
amina, o en cualquier momento subsiguiente, antes de la pre-
paración del baño de revestimiento.
15

La invención está encaminada, principalmente, a
un procedimiento para la preparación de una emulsión de un
polisiloxano que tiene la fórmula:



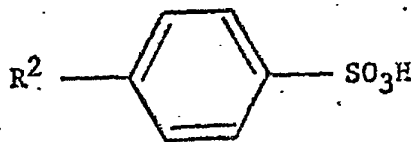
30 en las que R es un radical hidrocarbonado monovalente, libre

1 de insaturación; R^1 es un radical hidrocarbonado que tiene
 insaturación vinílica; x e y son enteros positivos, de tal
 modo que el polisiloxano tiene de 0,1 a 1,0% de grupos R^1
 y la viscosidad del polímero está comprendida entre 25.000
 5 centipoises y 1.000.000 de centipoises. El procedimiento
 comprende:

(a) homogeneizar una mezcla de:

(i) un compuesto de la fórmula $(R_2SiO)_4$, en la que R es un
 hidrocarburo monovalente libre de insaturación; (ii) un
 10 compuesto de la fórmula $(RR^1SiO)_4$, en la cual R es el mis-
 mo que se ha definido en lo que antecede, y R^1 es un radi-
 cal hidrocarbonado que tiene insaturación vinílica; (iii)
 un compuesto de ácido bencenosulfónico de la fórmula

15



en la que R^2 es un grupo alcohol de 6 a 18 átomos de car-
 bono; y (iv) un catalizador de platino, si se desea;

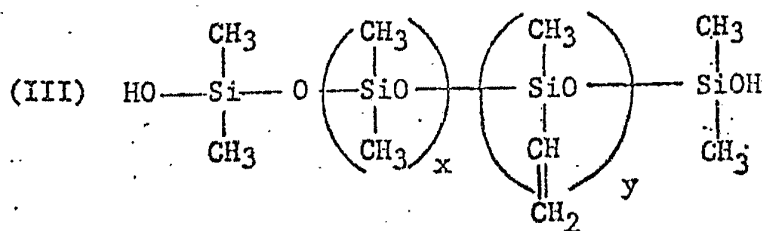
20

(b) calentar la mezcla homogeneizada de (a) para
 polimerizar el polisiloxano; y

(c) añadir una cantidad neutralizadora de una al-
 canolamina, a dicha mezcla, para neutralizar dicho compues-
 to de ácido bencenosulfónico.

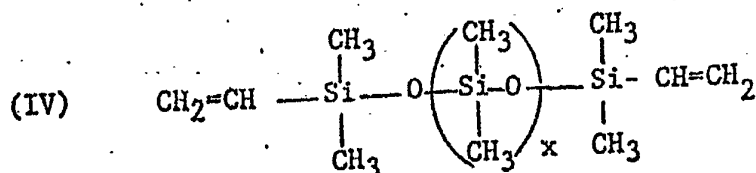
25

Los polisiloxanos preferidos son de las fórmulas:



30

y



5 en las que x e y son las mismas que se han definido en lo que antecede.

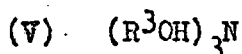
Los grupos R de la fórmula 1 son grupos hidrocar-
bonados monovalentes, libres de insaturación vinílica, y
pueden ser alcoholo, por ejemplo, metilo, etilo, propilo,
10 butilo, octilo, etc., arilo, por ejemplo, fenilo, toli-
xililo, etc., cicloalcoholo, por ejemplo, ciclohexilo,
cicloheptilo, etc., aralcoholo, por ejemplo, bencilo, fo-
netilo, etc., arilo hidrogenado, por ejemplo, clorofenilo,
bromofenilo, cloronaftilo, etc., cianoalcoholo, por ejem-
15 plo, cianoetilo, cianopropilo, etc., o mezclas de cuales-
quiera de los precedentes, R¹ es, preferiblemente, vinilo,
pero puede ser también (CH₂)_n-CH=CH₂, donde n es un entero
de 1 a 10.

20 Un catalizador de platino para reticular el poli-
siloxano anteriormente descrito, con un hidrogenopolisiloxa-
no orgánico, puede ser añadido antes de la iniciación de la
polimerización del tetrámero o después, como se ha descrito
en lo que antecede.

25 La reacción de polimerización se realiza median-
te calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura
comprendida entre 40 y 100°C y, más preferiblemente, a una
temperatura de 60 a 80°C.

30 El ciclo de calentamiento va seguido por un ciclo
de enfriamiento, durante el cual tiene lugar un significa-
tivo aumento del peso molecular del polisiloxano. El ciclo

1 de enfriamiento es inducido mediante retirada de la fuente
de calor y, después, se deja que la reacción se enfríe has-
ta la temperatura ambiente. En la alternativa, se pueden
5 emplear medios de enfriamiento asociados, tales como ser-
pentines de refrigeración. El ciclo de calentamiento com-
prenderá, usualmente, un periodo entre 1 y 24 horas, pre-
feriblemente, entre 2 y 4 horas, y el ciclo de enfriamiento
comprenderá, usualmente, entre 1 y 8 horas, preferiblemente,
entre 2 y 5 horas. Al final del ciclo de enfriamiento se
10 añade la alcanolamina a la mezcla de reacción, para neutra-
lizar el ácido bencenosulfónico. La alcanolamina se selec-
ciona entre compuestos de la fórmula:



15 en la que R^3 es alcoholo inferior de 1 a 8 átomos de carbo-
no, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, etc.
La alcanolamina preferida es trietanolamina. La cantidad
de alcanolamina está basada en la cantidad de ácido benceno
sulfónico y ha de ser suficiente para neutralizar este áci-
do. La alcanolamina se añade con agitación, para terminar
20 el ciclo de enfriamiento.

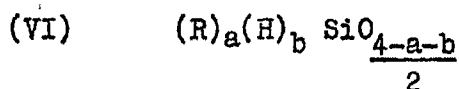
Se cree que durante la operación de calentamiento,
el ácido bencenosulfónico actúa realmente como un cataliza-
dor de equilibración. Sin embargo, a temperaturas más bajas,
25 el proceso de polimerización es favorecido cinéticamente
comparado con cualquier proceso de "craqueado". Se ha ob-
servado que cuanto más prolongado es el ciclo de enfriamien-
to, mayor será el peso molecular del polisiloxano, tal como
se determina por la viscosidad.

30 Si se desea, pueden utilizarse técnicas convencio-

nales para romper la emulsión de polisiloxano. Por ejemplo, se puede añadir un alcohol inferior para romper la emulsión. El alcohol inferior puede ser metanol, etanol, propanol, etc.

Los polisiloxanos de las fórmulas (I) y (II) son utilizables en un procedimiento para hacer a un material laminar flexible, no adherente a superficies que, normalmente, se adherirían a éste, el cual procedimiento comprende:

(a) tratar el material laminar con emulsiones acuosas que contienen: (i) el polisiloxano que contiene insaturación vinílica, que se produce mediante el procedimiento anteriormente descrito; (ii) un hidrogenopolisiloxano orgánico que tiene la fórmula:



en la que R es un radical hidrocarbonado monovalente, libre de insaturación, a es 0 a 3, y la suma de a + b es entre aproximadamente 0,8 y 3, habiendo por lo menos dos átomos de hidrógeno unidos por silicio, por cada molécula; y (iii) un catalizador de platino eficaz para provocar la copolimerización de (i) y (ii); y

(b) secar después el material tratado.

Los compuestos de la fórmula (VI) pueden ser lineales, cíclicos o de naturaleza resinosa, pero, preferiblemente, son lineales o resinosos. Un material ilustrativo es un material de dimetilpolisiloxano, de cadena terminada por hidrogenodimetilo lineal, que contiene de 2 a 3 átomos de silicio en la molécula. Un compuesto específico

1 adicional puede ser un copolímero resinoso de unidades de
dimetilsiloxano, unidades de metilhidrogenosiloxano, unida-
des de trimetilsiloxano, que contienen de 2 a 5 o 10 o más
átomos de silicio por molécula. También son ilustrativos,
5 el 1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano; un copolímero que
contiene 3 unidades de dimetilhidrogenosiloxano y una uni-
dad de monometilsiloxano por cada molécula; y un fluido de
baja viscosidad compuesto por unidades de dimetilhidrogeno
siloxano y unidades SiO_2 , en la proporción de 2 moles del
10 primero por 1 mol del último. Es especialmente útil un flúid
do de metilhidrogenopolisiloxano lineal o un metilhidrogeno
polisiloxano resinoso. Tales componentes son bien conocidos
para los expertos en esta técnica y se describen en la pa-
tente de Estados Unidos 3.436.366, la cual se incorpora
15 aquí como referencia. Asimismo, la patente de Estados Uni-
dos 2.491.843 describe una útil familia de polisiloxanos
de cadena terminada por trimetilsililo lineal. Uno de ellos
se prepara mediante cohidrólisis por 5 partes de $(\text{CH}_3)_3\text{-SiCl}$
y 95 partes de $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$; viscosidad 100 centipoises a 25°C.

20 El catalizador de platino empleado en la práctica
de esta invención puede ser cualquiera de los catalizadores
de platino bien conocidos, que son eficaces para catalizar
la reacción entre grupos hidrógeno unidos por silicio y
grupos vinilo unidos por silicio. Estos materiales incluyen
25 los diversos catalizadores de platino elemental, en estado
de fina división, tales como los que se describen en la pa-
tente de Estados Unidos 2.970.510, de Bailey, los cataliza-
dores de ácido cloroplatínico descritos en la patente de
Estados Unidos 2.823.218, de Speier, los complejos de pla-
tino-hidrocarburo descritos en la patente de Estados Unidos
30

1 3.159.601 y 3.139.662, de Ashby, así como los catalizadores
de alcoholato de platino descritos en la patente de Estados
Unidos 3.200.972, de Lamoreaux. Independientemente del ca-
talizador de platino que se emplee en particular, el cata-
5 lizador se utiliza en una cantidad suficiente para propor-
cionar entre aproximadamente 10^{-3} y 10^{-6} átomos-gramo de
platino por mol de grupos vinilo unidos por silicio de la
composición. Sobre otra base, un margen útil de catalizador
proporcionará un átomo de platino por cada 100 a 1.000.000
10 de grupos vinilo unidos por silicio en el polisiloxano de
cadena terminada por silanol de la fórmula (I). Es especial-
mente preferido el margen de 5 a 50 partes por millón de pla-
tino, con relación al peso del polisiloxano de cadena termi-
nada por silanol, de la fórmula (I):

15 Las composiciones preferidas para hacer a los ma-
teriales laminares flexibles, no adherentes a superficies
que normalmente se adherirían a éste, comprende:

(a) de 1 a 50% del polisiloxano de la fórmula (I)
o fórmula (II);

20 (b) de 0,01 a 5% del hidrogenopolisiloxano orgá-
nico;

(c) de 0,00001 a 0,0005% de platino en forma de
una sal o complejo; y

(d) de 60 a 98% de agua.

25 El polisiloxano de la fórmula (I) es un nuevo
polímero y puede ser empleado en la emulsión sin ser ais-
lado en forma sustancialmente pura. También puede ser ais-
lado de acuerdo con las técnicas empleadas en lo que sigue,
en el ensayo A. Este polímero puede ser combinado con un
30 hidrogenosiloxanoorgánico y puede ser curado para dar recu-

1 brimientos desprendibles o recubrimientos que repelen el
 agua, para ser aplicados a papel, tela y otros substratos.

Descripción de las realizaciones preferidas.

5 Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento
 de la presente invención: Estos son ilustrativos y no deben
 considerarse que las reivindicaciones estén limitadas a
 ellos.

EJEMPLO 1

A un recipiente de acero inoxidable se añadieron
 10 los siguientes materiales.

$\Gamma(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_4$	522,15 gramos
$\Gamma(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHSiO}_4$	2,85 gramos
Catalizador de platino (x)	0,40 gramos
Agua destilada	525,00 gramos
15 Acido dodecilbencenosulfónico	7,50 gramos

(x) Del tipo descrito en la patente de Estados Unidos
 3.220.972, de Lamoreaux.

20 Estos materiales se agitaron durante 30 minutos
 y, seguidamente, se homogeneizaron a una presión de 455
 kg/cm^2 , a través de un homogeneizador de Manton-Gaulin.
 Seguidamente, se calentó la emulsión a 70°C y se mantuvo
 a 70-75°C durante 3,0 horas. Se retiró la fuente de calor
 y se dejó enfriar la emulsión durante 4,0 horas. Al cabo
 de las 4,0 horas se añadieron 3,8 g de trietanolamina para
 25 neutralizar el ácido dodecilbencenosulfónico, y se conti-
 nuó la agitación durante 1,0 horas.

30 La emulsión resultante tenía un contenido de sólidos de 43,7%. La viscosidad en emulsión era de 350 centi-
 poises. Con el fin de determinar el grado de la reacción
 de polimerización, se retiró una porción del fluido de si-

1 loxano desde la emulsión, después de utilizar alcohol iso-
propílico para romper la emulsión. El fluido se secó a
150°C durante 3 a 4 horas, para eliminar el alcohol y el
5 agua residuales. Este fluido resultó tener una viscosidad
de aproximadamente 248.000 centipoises. Como la operación
de secado eliminó indudablemente algunas fracciones lige-
ras de siloxano, los valores obtenidos para la viscosidad
del fluido de siloxano son probablemente mayores que la
viscosidad "verdadera".

10 EJEMPLO 2

A un recipiente de acero inoxidable, se añadieron
los siguientes materiales:

$\text{[(CH}_3)_2\text{SiO]}_4$	855,2 gramos
$\text{[(CH}_3\text{)CH}_2\text{CHSiO]}_4$	4,5 gramos
Catalizador de platino (¶)	0,60 gramos
Agua destilada	1118,8 gramos
Acido dodecilbencenosulfónico	12,4 gramos

15 (¶) El mismo que en el Ejemplo 1.

20 --La homogeneización y el ciclo de calentamiento
se realizaron como en el Ejemplo 1. Al cabo de las 3,0 ho-
ras de ciclo de calentamiento, la emulsión se dividió en
dos partes: La parte A se enfrió durante 3,0 horas a la
temperatura ambiente, antes de la neutralización, mientras
que la parte B fue enfriada durante 5,0 horas antes de la
neutralización. Se valoraron las propiedades físicas de am-
25 bos productos, encontrándose que eran las siguientes:

	<u>Parte A</u>	<u>Parte B</u>
% de sólidos	38,8%	39,9%
Viscosidad en emulsión	76 cps.	93 cps.
30 Viscosidad en estado fluido (¶)	168.000 cps.	320.000 cps.

1 (π) Determinada de la misma manera que en el Ejemplo 1.

ENSAYO A

Para demostrar la estabilidad de la emulsión pro-
ducida por el procedimiento de la invención, se llevaron
5 a cabo los siguientes métodos, utilizando el material pro-
ducido en el Ejemplo 1.

(a) Estabilidad frente a la congelación-desconge-
lación.

20 g de la composición de polisiloxano preparada en el
10 Ejemplo 1, se congelaron a 15°C diariamente, durante 4 a
6 horas y, seguidamente, se dejaron descongelar a la tem-
peratura ambiente. El ensayo se interrumpió al cabo de 14
de tales ciclos. No hubo separación de aceite libre ni
ningún otro daño aparente de la emulsión.

15 (b) Estabilidad de la emulsión y frente a la di-

lución - La emulsión del Ejemplo 1 se some-
tió a un ensayo normalizado, diseñado para determinar la
estabilidad y la estabilidad frente a la dilución, de di-
ferentes emulsiones de silicona. Una muestra de la emulsión
20 se colocó en un tubo de centrifuga especialmente diseñado,
y se centrifugó durante 80 minutos a 500 revoluciones por
minuto. Después de la centrifugación, se tomaron muestras
de las capas superior e inferior de la emulsión, que deter-
minó el porcentaje de sólidos. El gradiente para cualquier
25 emulsión particular se define de la manera siguiente:

$$\text{Gradiente en estado puro} = (\% \text{ de sólidos de la} \\ \text{capa superior}) - (\% \text{ de sólidos de la capa in} \\ \text{ferior}) = T_4 - B_1$$

Cuanto más bajo es el valor del gradiente, más estable es
30 la emulsión particular. Nota: Este es un ensayo acelerado

1 que es utilizable para determinar la "duración en almacenamiento" de una emulsión.

De una manera similar, se determina un gradiente en estado diluido. En este caso, 1,0 partes de la emulsión
5 se diluyen en 9,0 partes de agua y se agitan brevemente para asegurar la uniformidad. Esta muestra diluida se centrifuga seguidamente, como se indica en lo que antecede, y se toman muestras para determinación del porcentaje de sólidos. En el ensayo del gradiente en estado diluido, el
10 gradiente se define como:

$$\text{Gradiente en estado diluido} = \frac{\% \text{ de sólidos de la capa superior } T_4}{\% \text{ de sólidos de la capa inferior } B_1} = \frac{T_4}{B_1}$$

Las emulsiones de silicona preparadas mediante emulsificación convencional, dan normalmente valores de
15 gradiente en estado puro ($T_4 - B_1$) comprendidos entre 2,0 y 5,0, y valores de gradiente en estado diluido (T_4/B_1) de 1,5 a 3,0.

Cuando la emulsión del Ejemplo 1 se sometió al ensayo como se ha descrito anteriormente, el valor del
20 gradiente en estado puro era -0,18 y el valor del gradiente en estado diluido era 1,01. Estos resultados indican que las emulsiones de esta invención son mucho más estables que las emulsiones de siliconas preparadas mediante técnicas convencionales de emulsificación.

25 En un ensayo separado, 15 g de la composición producida en el Ejemplo 1 se diluyeron con 135 g de agua y se agitaron en un mezclador de Waring durante 1,0 horas, a 10.000 revoluciones por minuto, aproximadamente. Después de la agitación, no hubo separación de aceite libre.

30 EJEMPLO 3

1 La muestra del material que fue sometida al método de congelación-descongelación del ensayo A, se formuló en el siguiente baño de revestimiento:

	Emulsión de polisiloxano del Ejemplo 1	10,30 gramos
5	Siloxano que contiene metilhidrógeno y siloxano de cadena terminada por vinilo (emulsión 40%) (⌘)	0,60 gramos
	Dispersante (⌘⌘)	0,25 gramos
	Agua	38,85 gramos

(⌘) Emulsión 3, número serie 419.372

10 (⌘⌘) Natrosol 250 HR, una hidroxietilcelulosa, no iónica, soluble en agua.

Este baño se aplicó como revestimiento sobre un papel Kraft semiblanqueado, de Plainwell, utilizando una varilla Meyer del número 5, y se curó durante 30 segundos y 50°C. En este tiempo se consiguió un curado completo, sin que hubiera extendimiento, ni migración, ni eliminación por fricción. Una muestra de este papel revestido se estratificó sobre cinta adhesiva de Johnson and Johnson, y se dejó envejecer durante 20 a 70°C. Después del envejecimiento, se comprobó el índice de desprendimiento. El desprendimiento fue de 1,38 g/mm a 305 mm/minuto.

EJEMPLO 4

Se preparó una composición de polisiloxano de acuerdo con el método del Ejemplo 2, y se formuló el siguiente baño de revestimiento:

25	Emulsión de polisiloxano del Ejemplo 2	9,7 gramos
	Siloxano que contiene metilhidrógeno y siloxano de cadena terminada por vinilo (emulsión 40%)	0,6 gramos
	Dispersante (⌘)	1,0 gramos
30	Agua	38,7 gramos

(*) PVA-Elvanol 72-60, un poli(alcohol vinílico) (hidrolizado en un 98%).

Este baño se aplicó como revestimiento sobre un papel kraft semiblanqueado, de Plainwell, como en el Ejemplo 3. Sobre el papel recubierto se aplicó un adhesivo de SBR (caucho de estireno-butadieno), de base acuosa, de 76 micras de espesor, y, seguidamente, se secó durante 3 minutos a 150°C. Después del secado, el papel revestido se estratificó sobre una película de vinilo. Se comprobó el desprendimiento inicial y después de envejecimiento de las muestras.

Valores medios (gramos/mm a 305 mm/minuto)

<u>Inicial</u>	<u>5 días a 60°C</u>	<u>2 semanas a 60°C</u>
3,94	1,6	1,5

EJEMPLO 5

Se preparó un polisiloxano mediante un procedimiento similar al empleado en el Ejemplo 2 (parte B) y se formuló un baño de la manera siguiente:

Emulsión de polisiloxano	11,80 gramos
Siloxano que contiene metilhidrógeno y siloxano de cadena terminada por vinilo (emulsión 40%)	0,60 gramos
Dispersante (*)	0,25 gramos
Agua	37,75 gramos

(*) Natrosol 250 HR

Esta formulación se ensayó de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 4, a excepción de que se variaron las condiciones de curado de la manera que se indica a continuación. Ambos valores de desprendimiento, inicial y después de envejecimiento, fueron determinados.

Valores de desprendimiento (g/mm a 305 mm/minuto)

Tiempo de curado a 150°C	Inicial	1 semana a. 70°C	2 semanas a 70°C
20 seg.	1,6	0,9	0,5
30 seg.	1,3	1,1	0,9
30 seg.*	1,2	0,8	0,7

(* Muestra no revestida hasta que el baño de revestimiento se hubo envejecido durante 5 horas a 25°C.

EJEMPLO 6

Las características de curado de las muestras preparadas de una manera similar a las de los ejemplos 1 y 2, se compararon, para diversos tiempos, con las muestras de emulsión preparadas de acuerdo con procedimientos expuestos en la solicitud de patente de EE.UU. 419.372, presentada el 27 de Noviembre de 1973, por ejemplo, Ejemplo 1 de dicha solicitud.

Se encontró, en una serie de ensayos, que los baños de emulsión preparados como se describe en esta solicitud, mostraban un curado completo, exento de migración, al cabo de 30 segundos a 150°C, mientras que las muestras de material preparado de la manera convencional, mostraban todavía un curado incompleto (migración) incluso al cabo de 45-60 segundos a 150°C. Esta diferencia era específica para ciertos substratos, tales como papel de dibujo revestido de arcilla de Hudson (con un aglomerante de látex-proteína) y pergamino coloreado natural de la Brown Company.

EJEMPLO 7

A un recipiente de acero inoxidable se añadieron los siguientes materiales:

1 $\square(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\square_4$ 350,0 gramos

5
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
 0,45 gramos

Agua destilada 643 gramos
 Acido dodecilbencenosulfónico. 5,0 gramos

El procedimiento de homogeneización y el ciclo de calentamiento se realizaron de la misma manera que en los ejemplos anteriores. El ciclo de enfriamiento se realizó durante 8,0 horas, antes de la adición de 2,5 g de trietanolamina. La emulsión resultante tenía un porcentaje de sólidos de 31,9% y una viscosidad en emulsión de 18,5 centipoises. El fluido preparado mediante este procedimiento, tenía una viscosidad de 43.000 centipoises.

EJEMPLO 8

A un recipiente de acero inoxidable se añadieron los siguientes materiales:

20 $\square(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\square_4$ 522 gramos
 $\square(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHSiO}\square_4$ 2,85 gramos

25
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O} - \text{Si}-\text{O} - \text{Si}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
 El necesario (menos del 0,05% en peso)

Agua destilada 525 gramos
 Acido dodecilbencenosulfónico 7,50 gramos

30 Siguiendo los mismos procedimientos indicados en los ejemplos anteriores, se obtendría una emulsión de propiedades físicas comparables con las dadas en los ejemplos

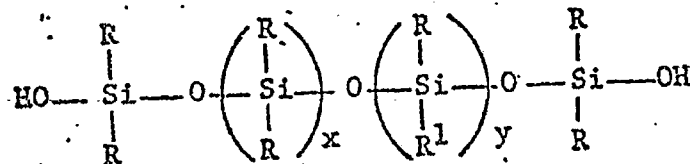
1 anteriores.

En este caso particular, la viscosidad del siloxano puede ser regulada, no solamente por la extensión del ciclo de enfriamiento, sino también por la cantidad de trimetilsililo terminador de cadena. Cuanto más pequeña sea la cantidad de esta fuente de trimetilsililo terminador de cadena, mayor será la viscosidad del polímero.

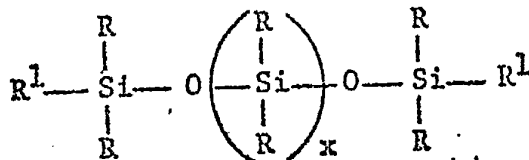
10 REIVINDICACIONES

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

20 1ª.- Un procedimiento para preparar un polisiloxano que tiene la fórmula

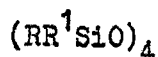


25

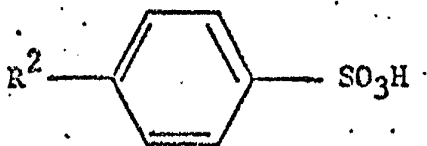


30

1 en la que R es un radical hidrocarbonado monovalente li-
bre de insaturación; R¹ es un radical hidrocarbonado que
tiene insaturación vinílica; x e y son enteros positivos,
de tal manera que el polisiloxano terminado por silanol
5 tiene de 0,1 a 0,5 % de grupos R¹ y la viscosidad del polí-
mero oscila entre 25.000 centipoises y 1.000.000 de centi-
poises, comprendiendo dicho procedimiento: (a) homogeneizar
una mezcla de: (i) un compuesto de la fórmula: (R₂SiO)₄,
en la que R es un hidrocarburo monovalente libre de insa-
10 turación; (ii) un compuesto de la fórmula:



en la que R es igual a como se ha definido en lo que ante-
cede y R¹ es un radical hidrocarbonado que tiene insatura-
15 ción vinílica; y (iii) un compuesto de ácido bencenosulfó-
nico de la fórmula:

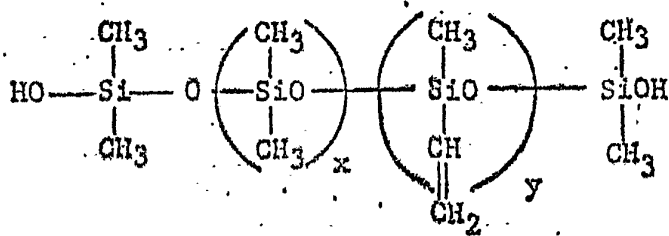


20 en la que R² es un grupo alcohol de 6 a 18 átomos de car-
bono; y (iv) agua; (b) calentar la mezcla homogeneizada de
(a) para polimerizar el polisiloxano de cadena terminada
por silanol; y (c) añadir una cantidad neutralizante de
25 una alcanolamina a dicha mezcla, para neutralizar dicho ácido
bencenosulfónico.

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en
el cual dicho polisiloxano tiene la fórmula:

30

1
5



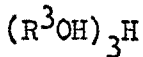
3ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª, en el cual se incluye en la mezcla homogeneizada de la operación (a) un catalizador de platino.

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª, en el cual la operación de calentamiento (b) comprende calentar la mezcla homogeneizada a una temperatura comprendida entre 40 y 100°C.

5ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª, en el cual la operación de calentamiento (b) va seguida por una operación de enfriamiento.

6ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª, en el cual el ácido bencenosulfónico es ácido dodec**il**benceno sulfónico.

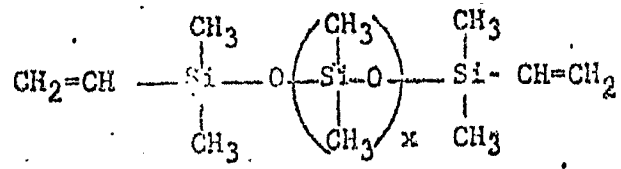
7ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª, en el cual la alcanolamina está seleccionada de compuestos de la fórmula:



en la que R³ es alcoholo inferior de 1 a 8 átomos de carbono.

8ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el cual dicho polisilóxano tiene la fórmula:

25
30



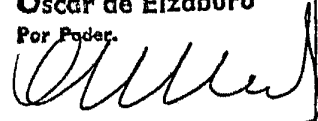
1 9a.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLISI
LCXANO".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an
tecede y para los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de veintiuna hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17. MAR 1977

P. A. Oscar de Elzaburu
Por Poder.

10 

15

20

25

30