

20 DIC. 1978

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

11	NUMERO	471504	10	A1
21	FECHA DE PRESENTACION	6 JUL 1978		



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
P 27 30 744.4	7 de julio de 1.977.	República Federal Alemana.
64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	
67 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLISILOXANOS MODIFICADOS CON POLIURETANO.		
68 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
69 INVENTOR (ES)		
Hans-Heinrich Moretto, Armand de Montigny, Helmut Steinberger, Hans Sattlegger, Ingrid Larking.		
70 TITULAR (ES)		
71 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

Los organopolisiloxanos modificados con materiales inorgánicos y orgánicos son en si conocidos. Así se emplean los organopolisiloxanos mezclados con materiales de carga inorgánicos, tales como por ejemplo aerogeles de dióxido de silicio, tierra de diatomeas, óxido de magnesio y/o óxido de hierro o las mezclas de organopolisiloxanos con agentes de reticulación auxiliares y agentes auxiliares de elaboración en muchos terrenos. Entre estos se cuentan, por ejemplo, el uso de los así llamados sistemas de uno o dos componentes, que endurecen bajo los efectos de humedad, provocándose el endurecimiento por la reacción de los siloxanos OH-funcionales con catalizadores de reticulación y endurecimiento, tales como por ejemplo silicatos de alquilo o alquiltriaciloxisilanos, así como agua. Otros sistemas de reticulación conocidos se basan en la reacción de los siloxanos que contienen Si-H con compuestos insaturados en presencia de compuestos metálicos de efecto catalizador o la reticulación mediante peróxidos orgánicos.

Los agentes modificadores inorganicos y orgánicos ya mencionados le dan a las masas de organopolisiloxano que se forman diferentes propiedades. A los organopolisiloxanos modificados con materiales orgánicos, en la mayoría de los casos polímeros, pertenecen, por ejemplo, los copolímeros de bloque, donde los bloques de organopolisiloxanos están químicamente enlazados con bloques de polímero orgánicos (por ejemplo poliéteres, policarbonatos, policarbodiimidias, poliuretanos. Tales productos

se describen, por ejemplo, en las patentes US 3.402.192, 3.701.815 3.189.662, publicaciones alemanas DAS 2.445.220 y DOS 2.543.966. Estos productos se obtienen, por lo general a través de procedimientos de varias etapas.

5 También se conocen las masas de organopolisiloxanos modificadas, que se forman por la polimerización radical de monómeros orgánicos insaturados en organopolisiloxanos o por la mezcla de los correspondientes componentes. Aquí se forman masas
10 llenadas solo en parte con partículas de polímero orgánico (por ejemplo poliolefina, poliestireno) en parte también productos en los cuales el polímero orgánico está parcialmente enlazado por injerto con el siloxano. Tales masas y procedimientos para su obtención ya se han descrito, por ejemplo, en las patentes US 2.965.593 y 3.627.836.

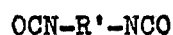
15 Las propiedades de estos productos mencionados en último lugar son sin embargo aún insatisfactorios para una serie de aplicaciones. Los polímeros conocidos para la carga o el injerto se componen de uno o varios monómeros insaturados que son polimerizables, tales como por ejemplo etileno, cloruro de vinilo
20 o 1,3-butadieno.

Estos polímeros orgánicos tienen por regla general una reducida estabilidad a la temperatura. Transmiten esta desfavorable propiedad a las masas de organopolisiloxano endurecidas que se forman de ellos. Además tienen propiedades elastómeras
25 desfavorables, tales como por ejemplo altos restos de conformación

bajo presión. Además las propiedades mecánicas se empeoran considerablemente a temperaturas más elevadas (por ejemplo la resistencia a la tracción). Se pierde aquí la estabilidad térmica permanente que es una característica destacada de los órganopolisiloxanos.

Es por lo tanto el cometido de la presente invención crear masas de órganopolisiloxanos mejoradas que, también por razones económicas y técnicas cumplan la condición de que se puedan obtener sin gran gasto técnico-aparativo y sin larga duración de la reacción, y que las masas obtenidas sean fluidas sin necesidad de emplear disolventes y suficientemente estables al almacenamiento. Después de efectuada la vulcanización las masas deberán endurecer sin pegajosidad y destacarse, en comparación con otras masas de órganopolisiloxano, orgánicamente modificadas, por propiedades mecánicas mejoradas a temperatura más elevada.

Objeto de la presente invención son polisiloxanos modificados con poliuretano que se caracterizan porque el polisiloxano y el poliuretano se presentan como fases diferenciables, en caso dado con enlace parcialmente químico y/o físico entre sí. El poliuretano se produce aquí en forma en sí conocida por poliadición de di- o poliisocianatos de fórmula general



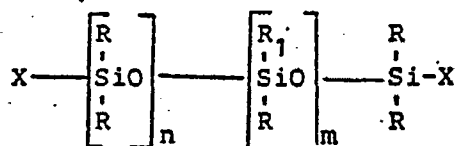
donde R' significa un resto alquileno o arileno, en caso dado

sustituido, preferentemente con hasta 24 átomos de carbono, a dioles o polioles o polímeros que lleven grupos hidroxilo en líquidos de órganopolisiloxano.

5 Las masas de órganopolisiloxano mejoradas, según
la presente invención, son, por lo tanto, mezclas de órganopolisiloxano cargadas con poliuretano que se han compuesto de las siguientes dos fases: (i) una fase coherente de un líquido de órganopolisiloxano y (ii) una fase no coherente de partículas finamente repartidas de un polímero de poliuretano que se ha
10 obtenido por poliadición del correspondiente monómero o mezcla de monómeros en presencia de líquido de órganopolisiloxano y de un catalizador acelerador de la formación de poliuretano. Las mezclas contienen por lo general aproximadamente un 3-95% en peso de poliuretano, referido a la mezcla total. Tienen prefe-
15 rencia aproximadamente un 40-80% en peso, con especial prefe- rencia un 45-55% en peso.

Las masas de órganopolisiloxano llenadas con poliuretano de la presente invención se obtienen por mezcla intensa del líquido de órganopolisiloxano con un di- o poli-ol, o mezclas
20 de los mismos, y ulterior adición de un diisocianato a esta mezcla.

Los líquidos de órganopolisiloxano preferidos para el uso en la presente invención se caracterizan por la siguiente fórmula general



donde R significa un resto alquilo, alquenilo o halógenoalquilo, en caso dado sustituido, con hasta 10 átomos de carbono, R₁ significa hidrógeno, un resto alquilo, alquenilo, arilo o halógenoalquilo, en caso dado sustituido, con hasta 10 átomos de carbono; X significa, por ejemplo, hidroxilo, vinilo o metilo, n representa 2 hasta 1000, m representa 1 hasta 50.

Asimismo se pueden emplear las mezclas de distintos polisiloxanos.

Además, para el empleo de la presente invención son también adecuadas las resinas de silicona, tal y como se obtienen, por ejemplo, por co-hidrólisis de metiltriclorosilano y dimetildiclorosilano, solos o en mezcla con los organopolisiloxanos mencionados.

Como componente de partida a emplear según la presente invención entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos, y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefgen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilen-diisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así

como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,35-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (publicación alemana DAS 1.202.785), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilen-diisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naf-tilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehido y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 478.430 y 848.671, arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen en la publicación alemana DAS 1.157.601, poliisocianatos que llevan grupos carbodiimida, tal y como se describen en la patente alemana 1.092.007, diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330, poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describen en la patente británica 994.890 en la patente belga 761.626 y en la publicación de la solicitud de patente holandesa 7.102.524, poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen en las patentes alemanas 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394, así como en las publicaciones alemanas DOS 1.929.034 y 2.004.048, poliisocianatos que llevan grupos uretano, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 752.261 o en la patente US 3.394.164, poliiso-

cianatos que llevan grupos úrea acilados según la patente alemana 1.230.778, poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana 1.101.394, en la patente británica 889.050 y en la patente francesa 7.017.514, 5 poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 723.640, poliisocianatos que llevan grupos éster, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente británica 956.474 y 1.072.956, en la patente US 3.567.763 y en la patente alemana 1.231.688, 10 los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente alemana 1.072.385.

También es posible emplear los residuos de destilación que llevan grupos isocianato que se obtienen en la obtención industrial de isocianato, en caso dado disueltos en uno o 15 varios de los poliisocianatos antes mencionados. Además, es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos antes mencionados.

Por regla general tienen preferencia los poliisocianatos de fácil obtención industrial, por ejemplo, el 2,4- y 20 2,6-toluidiisocianato así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"), los polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación ("MDI en bruto") y poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos 25 alofanato, grupos isocianurato, grupos úrea o biuret ("poliiso-

cianatos modificados").

Ejemplos de estos poliisocianatos especialmente preferentes son el 4,4'-difenilmetan-diisocianato licueficado por carbodiimidización parcial, tal y como se obtiene, por ejemplo, según la patente alemana 1.568.501 por calentamiento, en presencia de 2,5 moles-% de úrea, a 225°C durante 1-2 horas, o el 4,4'-difenilmetan-diisocianato "licueficado" obtenible por reacción de un mol de 4,4'-difenilmetan-diisocianato con aproximadamente 0,1-0,3 moles de di- ó polipropilenglicol de un peso molecular máximo de 700.

Componentes de partida a emplear según la presente invención son, además, en caso dado los compuestos con como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular, por regla general de 62-10.000. Entre estos se entienden, además de los compuestos que llevan grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo, especialmente los compuestos que contienen 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmente aquellos del peso molecular 200 hasta 10.000, preferentemente 1000 hasta 6000, por ejemplo, los poliésteres, poliéteres, politioéteres, poliacetales, policarbonatos, poliéster-amidas, conteniendo como mínimo 2, por regla general 2 hasta 8, preferentemente, sin embargo, 2 a 4 grupos hidroxilo, tal y como se conocen para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares. Los compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular mencionados se emplean en el procedimiento de la presente inven-

ción frecuentemente con ventaja en mezcla con hasta un 95, preferentemente hasta un 50% en peso, referido a la cantidad total de compuestos polihidroxílicos, de polioles de bajo peso molecular con un margen de peso molecular de 62 a 200. Tales polioles de bajo peso molecular son, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,10-decandiol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano y similares.

Los poliésteres que llevan grupos hidroxilo, que entran en consideración son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente bivalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear para la obtención de los poliésteres también los correspondientes anhídridos policarboxílicos o los correspondientes policarboxilatos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplos de los mismos sean mencionados: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetraclo-

roftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dimeros y trimeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bisglicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandi-
5 diol-(1,6), octandi-
10 diol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandi-
15 ol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicóxido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden llevar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También se pueden emplear poliésteres de lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicapróico.

También los poliésteres que llevan como mínimo dos, por regla general dos o ocho, preferentemente dos a tres grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, son aquellos de clase en si conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epiclorohidrina consigo mismo, por ejemplo,
20
25

5 en presencia de BF_3 , o por adición de estos epóxidos, en caso
dado en mezcla o consecutivamente, a componentes de iniciación
con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o ami-
nas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó
- (1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, ani-
lina, amoniaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente
invención también entran en consideración los poliéteres de su-
crosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicacio-
nes alemana DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente tienen
10 preferencia aquellos poliéteres que llevan principalmente (hasta
un 90% en peso, referido a todos los grupos OH existentes en el
poliéter) de grupos OH primarios. Asimismo son adecuados los
poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se
obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acril-
15 nitrilo en presencia de poliéteres (patente US 3.383.351, 3.304.
273, 3.523.093, patente alemana 1.152.536), al igual que los
polibutadienos que llevan grupos OH.

De entre los politioéteres sean mencionados espe-
cialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo
20 mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehido,
ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según el co-componente
se trata aquí en los productos de politioéteres mixtos, ésteres
de politioéter, amidas de éster de politioéter.

Como poliacetales entran en consideración los com-
25 puestos que se obtienen de glicoles, tales como dietilenglicol,

trietilenglicol, 4,4'-dioxoetoxi-difenildimetilemtano, hexandi-
diol y formaldehido. También por polimerización de acetales
cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la
presente invención.

5 Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo
entran en consideración aquellos de clase en sí conocida, que
se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales
como propandiol-(1,3), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6),
diethylenglicol, triethylenglicol, tetraethylenglicol con carbo-
10 natos diarílicos, por ejemplo, difenilcarbonato o fosgeno.

 Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan,
por ejemplo, los ácidos carboxílicos polivalentes, saturados e
insaturados, o bien sus anhídridos y aminoalcoholes polivalen-
tes, saturados e insaturados, diaminas, poliaminas y sus mez-
15 clas, preferentemente los condensados lineales.

 Según la presente invención también se pueden em-
plear los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos
uretano o úrea, así como los polioles naturales, en caso dado
modificados, tales como ácido de ricino, carbohidratos, fécula.
20 Asimismo se pueden emplear los productos de adición de óxidos
alquilénicos con resinas de fenol-formaldehido o también con
resinas de úre-formaldehido.

 Representantes de estos compuestos a emplear según
la presente invención son, por ejemplo, los descritos en High
25 Polymers, Vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology",

editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, Londres, tomo I, 1962, páginas 32 - 42 y páginas 44 - 54 y tomo II, 1964, páginas 5 - 6 y 198 - 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

En el procedimiento de la presente invención se emplean los reactantes en proporciones cuantitativas que corresponden a un índice NCO de 70-160. (El índice NCO 100 significa la presencia de cantidades equivalentes de grupos isocianato y de átomos de hidrógeno activos que reaccionan con estos grupos isocianato en la mezcla de reacción).

Según la presente invención se emplean frecuentemente, los catalizadores usuales en la química de los isocianatos. Como catalizadores a emplear simultáneamente entran en consideración aquellos de clase conocida, por ejemplo, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N-coco-morfolina, N,N,N',N''-tetrametil-étilendiamina, 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N''-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil-feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol.

Aminas terciarias que llevan átomos de hidrógeno activos con respecto a grupos isocianato son, por ejemplo, trie-

tanolamina, triisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, así como sus productos de reacción con óxidos alquilénicos, tales como óxido propilénico y/o óxido etilénico.

5 Como catalizadores entran además en consideración las silaaminas con enlaces carbono-silicio, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente alemana 1.229.290, por ejemplo 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-tetrametil-disiloxano.

10 Como catalizadores entran asimismo en consideración las bases nitrogenosas, tales como los hidróxidos tetraalquilamónicos además, los hidróxidos alcalinos, tales como fenolatos sódicos o los alcoholatos alcalinos, tales como metilato sódico. Como catalizadores también se pueden emplear las hexahidrotriazinas.

15

Según la presente invención se pueden utilizar como catalizadores también los compuestos orgánicos de metal, especialmente los compuestos orgánicos del estaño.

20 Como compuestos orgánicos de estaño entran preferentemente en consideración las sales del estaño (II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II), y las dialquilestannosas de ácidos carboxílicos, tales como diacetato dibutilestannoso, dilaurato dibutilestannoso, maleato dibutilestannoso o diacetato dioctilestannoso.

25

Otros representantes de catalizadores a emplear según la presente invención, así como detalles sobre el modo de actuación de los catalizadores, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser+Verlag, München 1966, por ejemplo, en las páginas 96 a 102.

Los catalizadores usuales en la química de los isocianatos se emplean por regla general en una cantidad entre un 0,001 y un 10% en peso, referido a la cantidad de compuestos como mínimo con 2 átomos de hidrógeno reactivos con respecto a isocianatos, con un peso molecular de 62 a 10.000.

Según la presente invención también se pueden emplear aditivos tensioactivos (emulsionantes y estabilizadores de la espuma), Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de sulfonatos de aceite de ricino o también de ácidos grasos o las sales de ácidos grasos con aminas, tales como dietilamina ácido oléica o dietanolamina ácido esteárica. También se pueden emplear las sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como del ácido dodecilbencenosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico, o también de ácidos grasos tales como ácido ricinólico y de ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

Ulteriores ejemplos de aditivos tensioactivos a emplear en caso dado simultáneamente según la presente invención, así como estabilizadores de la espuma, reguladores de las células, retardadores de la espuma, estabilizadores, sustancias inhibido-

ras de la inflamación, plastificantes, colorantes y materiales de carga, así como de sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático y detalles sobre el empleo y modo de actuación, de estos aditivos se describen en *Kunststoff-Handbuch* tomo VI, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en las páginas 103 a 113.

Sorprendentemente, las mezclas de la presente invención son estables. Son adecuadas para la obtención de masas conformables endurecibles a elastómeros.

Por lo general tiene la cantidad principal de las partículas sólidas (más de un 80%) del homo- o copolímero un diámetro medio de unas 0,3 hasta 10 micras, teniendo algunas de las partículas un diámetro inferior a 0,3 micras.

Los líquidos de polisiloxano modificados con poliuretano según la presente invención se preparan ventajosamente mezclando a temperatura ambiente o a temperatura más elevada (hasta unos 150°C) un α, ω -dihidroxipolisiloxano con un diol, polioliol o polieterol, agregando el catalizador y dosificando en forma igualada y constante la cantidad correspondiente de isocianato o de mezcla de isocianato dentro de un período de tiempo previamente dado. La adición del isocianato o de la mezcla de isocianato se efectúa preferentemente a temperaturas de 60 hasta 120°C.

La velocidad de la adición del isocianato (unas 1-8 horas, según la magnitud del preparado) se regula por lo general de manera que el calor de reacción que se libera se pueda evacuar y la temperatura de reacción deseada se mantenga

constante.

Durante el proceso de obtención aumenta considerablemente la viscosidad de la mezcla. La medida del aumento de la viscosidad depende de la viscosidad inicial del componente siloxano empleado, del grado de carga por el poliuretano producido y el grado de distribución de la fase discontinua.

La particulación fina de la fase poliuretano repartida en la fase órganosiloxano depende de la velocidad de agitación y de la construcción del agitador empleado, de la temperatura de reacción y de la viscosidad de la fase de órganosiloxano.

Polisiloxanos modificados con poliuretano obtenidos representan masas blancas, en la mayoría de los casos no transparentes, fluibles y reticulables con una viscosidad media hasta alta que se pueden endurecer con muchos de los catalizadores usuales que son adecuados para la condensación de silanol.

Como agentes de reticulación son adecuadas aquellas sustancias que tradicionalmente se emplean para la obtención de los sistemas de uno o de dos componentes. Como tales entran en consideración, por ejemplo, los compuestos de alcoxisilicio, los tetraalcoxisilanos, los alquilpolisilicatos y los compuestos de aciloxisilicio.

La preparación de las masas de uno o de dos componentes a base de copolímeros de poliuretano-polisiloxano se efectúa por mezcla de la masa de poliuretano-siloxano con el componen-

te reticulador y, en caso dado, los materiales de carga y/o plastificantes en un mezclador o amasador comercial. Como materiales de carga pueden servir, por ejemplo, cuarzo pulverizado, creta o tierra de diatomeas, o el SiO_2 producido pirógenamente en la fase gaseosa u otros óxidos de metal finamente repartidos, tales como por ejemplo TiO_2 , Fe_2O_3 .

Como ya se ha mencionado, en caso dado se pueden agregar plastificantes. Como tales se emplean los polidiórganosiloxanos inertes líquidos, por ejemplo, los polidimetilsiloxanos parados con α , ω -trimetilsiloxi.

El agua necesaria para la vulcanización de los copolímeros se puede aportar por la humedad del aire o por la mezcla directa con las composiciones de copolímero endurecibles.

Las masas de órganopolisiloxanos modificadas con poliuretano se pueden utilizar, como ya se ha mencionado, tanto en sustancias por sí solas como también como componente adicional en otras masas polímeras.

Se destacan por propiedades mejoradas con respecto a la estabilidad a la temperatura, resistencia a la tracción, temperatura más alta, restos de deformación bajo presión más bajos y una buena adhesión (de los productos endurecidos) sobre vidrio, hormigón, piedra y metales.

A continuación se explica la invención con más detalle a base de ejemplos. Los porcentajes indicados a continuación significan, sino se indica expresamente lo contrario, porcentos en peso.

EJEMPLO 1.-

Este ejemplo describe la obtención de una dispersión de un 50% de poliuretano a base de tolulendiisocianato y propilenglicol en proporción molar 1:1 y un 50% de α, ω -dihidroxipolidimetilsiloxano.

5

Una mezcla de 620 g de polidimetilsiloxano con grupos hidroxilo en posición final y una viscosidad de 18000 centipoise (20°C) se calientan con 270 g de dipropilenglicol (mezcla de isómeros) a 80°C y en el transcurso de una hora se dosifica una mezcla de 349,5 g de tolulendiisocianato (mezcla de isómeros de un 80; de 2,4- y un 20% de 2,6-tolulendiisocianato) y un 1,8 g de trietilamina en forma igualada y bajo agitación. La temperatura de reacción se mantiene durante la duración de la adición entre 80 y 90°C. Terminada la adición se sigue agitando durante otra hora y a continuación se enfría. Se obtiene una masa blanca, altamente viscosa, ($\eta = 1 \cdot 10^6$ cP), cuya ulterior elaboración se describe con más detalle en el ejemplo 6.

10

15

Para la obtención de una lámina endurecedora en frío se endurecen 50 g de esta masa con 2,5 g de etiltriacetoxisilano y 0,4 g de dilaurato de estaño dibutílico. Se obtiene un producto elástico con una dureza Shore A de 32.

20

EJEMPLO 2.-

Una mezcla de 1500 g de polidimetilsiloxano del ejemplo 1 y 804 g de dipropilenglicol se calienta a 80°C y bajo

25

agitación se agrega en el transcurso de una hora, a 80°C, una mezcla de 696 g de toluilendiisocianato del ejemplo 1 y 3,5 g de trietilamina. La proporción molar de isocianatos del toluilendiisocianato y grupos hidroxilo del dipropilenglicol asciende a 1:2.

Terminada la adición se agita durante una hora a 80°C y a continuación se enfria. El producto amarillento-blanco obtenido tiene una viscosidad de 217.000 cP (20°C).

Una lámina preparada de esta masa según el ejemplo 1 y endurecida tiene una dureza Shore A de 45.

EJEMPLO 3.-

Una mezcla de 1500 g de polidimetilsiloxano del ejemplo 1 y 909,5 g de dipropilenglicol se calienta a 80°C y bajo agitación a 80°C se agrega en el transcurso de una hora una mezcla de 800,6 g de toluilendiisocianato del ejemplo 1 y 2,9 g de trietilamina. La proporción molar de los grupos isocianato del toluilendiisocianato y los grupos hidroxilo del dipropilenglicol asciende a 1:2.

Terminada la adición se agita durante una hora a 80°C y a continuación se enfria.

El producto blanco obtenido tiene una viscosidad de 230.000 cP (20°C).

Una lámina preparada de esta masa según el ejemplo 1 y endurecida tiene una dureza Shore A de 11.

EJEMPLO 4.-

Empleando, análogo al ejemplo 3, en lugar de un polidimetilsiloxano de la viscosidad 18.000 cP (20°C) una con una viscosidad de 10.000 cP (20°C), entonces la masa modificada con poliuretano resultante tiene una viscosidad de 85.000 cP (20°C). Una lámina preparada de ésta según el ejemplo 1 tiene una dureza Shore A de 13.

EJEMPLO 5.-

368,5 g de dipropilenglicol se disuelven en 600 cc de tolueno seco y a 80°C se mezcla en el transcurso de una hora, bajo agitación, con una mezcla de 239,2 g de toluilendiisocianato del ejemplo 1 y 2,8 g de trietilamina. Terminada la adición se destila el disolvente. Se obtiene una masa tenaz, amarillenta, cuya ulterior elaboración se describe con más detalle en el ejemplo 6.

EJEMPLO 6.-

Una mezcla de 1200 g del producto del ejemplo 1, 600 g del producto del ejemplo 4 y 600 g de polidimetilsiloxano del ejemplo 1 se mezclan durante dos horas a 70°C.

La mezcla fluible blanca obtenida de ésta tiene una viscosidad de 300.000 cP. La magnitud de las partículas dispersadas se determino en aproximadamente 1 hasta 2,5 micras.

La composición de una masa endurecedora en frío así como las propiedades del producto endurecido se indican en el ejemplo 10 tabla 1 (sistema de un solo componente) y tabla

2 (sistema de dos componentes).

EJEMPLO 7.-

5 Una solución de 402 g de trimetilolpropano y 576 g de polidimetilsiloxano del ejemplo 1 en 1150 g de tolueno seco se calienta a 80°C y en el transcurso de dos horas se agrega bajo agitación a 80 hasta 100°C una mezcla de 174 g de toluendiisocianato del ejemplo 1 y 5 g de trietilamina. Después de separar el disolvente por destilación se obtiene una masa blanca que se sigue empleando en el ejemplo 8.

10 EJEMPLO 8.-

Una mezcla de 50% del producto del ejemplo 1 y 50% del producto del ejemplo 7 da una dispersión blanca, fluida, con una viscosidad de 300.000 cP (20°C). El tamaño de partícula medio de las partículas de poliuretano dispersadas se halló en uno hasta dos micras.

15 La composición de una masa endurecible en frío así como las propiedades del producto endurecidas se indican en el ejemplo 9, tabla 1, (sistema de un solo componente) y tabla 2 (sistema de dos componentes).

20 EJEMPLO 9.-

Este ejemplo da un resumen sobre la composición de algunas masas endurecibles en frío y las propiedades de los productos endurecidos preparados de ellas.

	<u>Composición %</u>	<u>Ejemplo 5</u>	<u>Ejemplo 8</u>
	Producto del ejemplo	60,9	66,4
	Aceite de polidimetil-siloxano (1400 cP)	22,7	26,1
	Etiltriacetoxisilano	-	4,3
5	SiO ₂ (200 m ² /g, cargado con (CH ₃) ₂ SiCl ₂)	4,5	3,2
	Diacetato de diestaño dibutílico	-	0,01
	Titanato de tetraiso-butilo	5,3	-
	Dilaurato de estaño dibutílico	1,1	-
	Metil-etoxi-bis-/N-metil-benzamido/-silano	5,7	
10	Propiedades	Ejemplo 5	Ejemplo 8
	Módulo de elasticidad DIN 53.504 kp/cm ²	3,33	1,60
	Resistencia a la tracción DIN 53.504 kp/cm ²	15,0	9,0
	Alargamiento a la rotura DIN 53.504 en %	526	476
15	Dureza Shore A DIN 53.505	17	8

Tabla 1: Composición y propiedades de sistemas de un solo componente.

	Composición %	Ejemplo 5	Ejemplo 8	Ejemplo 5	Ejemplo 8
	Producto del ejemplo	100	100	50	50
	α, ω -dihidroxipoli- dimetilsiloxano (200 cP)	-	-	50	50
	Silicato de tetraetilo	2	2	-	-
5	Mezcla de 97% de tetra- etoxisilano y 3% de dilaurato de estaño dibutílico	-	-	6	6
	Propiedades				
	Resistencia a la tracción	170	100	93	73
	Alargamiento %	310	280	150	160
	Dureza Shore A	32	24	34	28
10	Elasticidad %	60	37	80	69
	Resistencia al ulte- rior rasgado según: kp/cm ²				
	ASTM 624 B	4,74	4,34	1,74	2,34
	ASTM 624 C	7,73	6,21	3,14	3,25
	DIN 53.515	2,93	3,01	0,88	1,10
15	Peso ₃ específico g/cm ³	1,085	1,089	1,029	1,032

Tabla 2: Composición y propiedades de sistemas de dos componen-
tes.

EJEMPLO 10.-

Una solución de 35,7 g de dipropilenglicol, 8,9 g

de trimetilolpropano y 76,5 g de polimetilsiloxano del ejemplo 1 en 150 g de tolueno seco se calienta a 100°C y en el transcurso de una hora se agrega una mezcla de 0,4 g de trietilamina y 31,9 g de toluilendiisocianato. Se sigue agitando durante otra hora a 100°C y a continuación se separa el disolvente por destilación. El residuo tiene una viscosidad de 72.000 cP (20°C). Una lámina preparada de ésta según el ejemplo duro y endurecida tiene una dureza Shore A de 16.

EJEMPLO 11.-

A una mezcla calentada a 80°C de 100 g de polidimetilsiloxano del ejemplo 1, 40 g de dipropilenglicol y 2,1 g de glicerina se agrega bajo agitación, en el transcurso de 0,5 horas, una mezcla de 57,9 g de toluilendiisocianato del ejemplo 1 y 0,3 g de trietilamina. Terminada la adición se sigue agitando durante dos horas a 80°C. Se obtiene una masa reticulable, ligeramente amarillenta, con una viscosidad de 220.000 cP (20°C). Una lámina, endurecida, preparada de ésta según el ejemplo 1, tiene una dureza Shore A de 25.

EJEMPLO 12.-

Se realiza el ensayo del ejemplo 3 con la variación de emplear buten-(2)-diol(1,4) en lugar de dipropilenglicol.

Se obtiene un producto marrón claro, homogéneo y reticulable con una viscosidad de 145.000 cP.

Una lámina endurecida, preparada de ésta según el ejemplo 1, tiene una dureza Shore A de 17.

EJEMPLO 13.-

Se realiza el ensayo del ejemplo 3 con la variación de emplear butandiol-(1,4) en lugar de dipropilenglicol.

5 Se obtiene un producto blanco, reticulable, con una viscosidad de 143.000 cP.

Una lámina endurecida, preparada de ésta según el ejemplo 1, tiene una dureza Shore A de 13.

EJEMPLO 14.-

10 Se efectua el ensayo del ejemplo 3 con la variación de emplear propandiol-(1,3) en lugar de dipropilenglicol.

Se obtiene una masa blanca, reticulable con una viscosidad de 182.000 cP.

Una lámina endurecida, preparada de éstas según el ejemplo 1, tiene una dureza Shore A de 13.

15

EJEMPLO 15.-

Este ejemplo ilustra la obtención de una dispersión de un 50% de poliuretano a base de toluilendiisocianato y un poliéster en proporción molar 1:0,9 y un 50% de un α, ω -dihidroxipolidimetilsiloxano.

20

Una solución de 100 g de poliéster lineal a base de ácido adípico y etilenglicol con un contenido en grupos hidroxilo de un 1,65% y 107,5 g de polidimetilsiloxano del ejemplo 1 en 200 g de tolueno se calienta a 80°C y a esto se agrega, en el transcurso de una hora, una mezcla de 7,6 g de toluilendiisocianato del ejemplo 1 y 0,5 g de trietilamina. Después de haber seguido agitando durante una hora a 80°C se obtiene, después

25

de separar el disolvente por destilación, un producto blanco reticulable.

EJEMPLO 16.-

5 Una mezcla de 1500 g de polidimetilsiloxano del ejemplo 1, 90,9,5 g de dipropilenglicol y 1,5 g de etilendiamino-
metildimetiletosisilano se calienta a 80°C y se agita durante una hora. Se agregan ahora, en el transcurso de una hora y a 80°C, 800,6 g de tolulendiisocianato del ejemplo 1 y se sigue agitando durante dos horas a la misma temperatura. Se obtiene
10 una masa blanca con una viscosidad de 230.000 cP (20°C).

Una lámina endurecida, preparada de ésta según el ejemplo 1 tiene una dureza Shore A de 16.

EJEMPLO 17.-

15 Se realiza el ensayo del ejemplo 3 con la variación que como catalizador se emplean 0,06 cc de dilaurato de estaño dibutílico en lugar de la trietilamina. Se obtiene un producto blanco con una viscosidad de 185.000 cP.

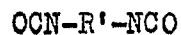
Una lámina endurecida, preparada de ésta tiene una dureza Shore A de 15.

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

1.- Procedimiento para la obtención de polisilo-
xanos modificados con poliuretano, donde el polisiloxano
y el poliuretano se presentan como fases diferenciales, en
5 caso dado en enlace parcialmente químico y/o físico entre
sí, caracterizado porque el poliuretano se produce por polia-
dición de di- o poliisocianatos a dioles, polioles o polí-
meros conteniendo grupos hidroxilo, en caso dado en presen-
cia de un catalizador, en un líquido de organopolisiloxano.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque como di- o poliisocianatos se emplean
aquellos de fórmula



15 donde R' significa un resto alquileo, en caso dado también
sustituido con grupos NCO, o arileno, preferentemente con
hasta 24 átomos de carbono.

3.- Procedimiento para la obtención de polisilo-
xanos modificados con poliuretano, tal y como queda sustan-
cialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, - 6 JUL. 1978

~~BAYER AKTIENGESELLSCHAFT~~

J. M. GOMEZ ACEES Y PONDU

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

