

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



474619

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)		
(22) FECHA DE PRESENTACION	27 OCT. 1978	

PATENTE DE INVENCION

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

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 27 48 406.6	(32) FECHA 28 de octubre de 1.977	(33) PAIS República Federal Alemana.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B05D; D21H	(63) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(54) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE REVESTIMIENTOS REDUCTORES DE LA ADHESION.		
(71) SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR (ES) Dr. Armand de Montigny, Dr. Hans Toepsch.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE GOMEZ ACEBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento para dotar sustratos delgados con un acabado reductor de la adhesión mediante un revestimiento de órganopolisiloxanos.

5 Es conocido que las superficies de papel y otras sustancias sólidas se pueden revestir con órganopolisiloxanos para evitar que las sustancias pegajosas se adhieran firmemente sobre esta superficie (véase, por ejemplo, W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone" ("Chemistry and
10 Technology of Silicones"), Weinheim 1968, páginas 520/521 y la patente británica 1.111.156).

Sin embargo, cada vez se imponen mayores exigencias a los procedimientos para la obtención de los revestimientos repeledores de sustancias pegajosas, a base de polisiloxanos. Se exigen procedimientos de revestimiento que
15 sean capaces de conducir a unos revestimientos totalmente endurecidos después de un breve tiempo de calentamiento, es decir, altas velocidades en las máquinas, sin que estas propiedades vayan a costa de otras desventajas. Así, un tiempo de
20 endurecimiento extremadamente corto en un tunel secador no debe conducir a una drástica reducción del tiempo de residencia en el sistema de aplicación que a temperatura de ambiente debe ascender como mínimo a 8 horas:

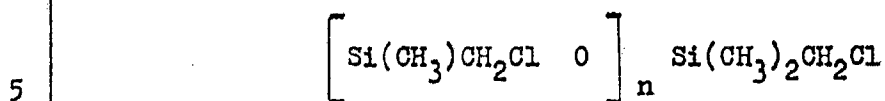
Por lo tanto sería deseable para los sistemas de revestimiento que reaccionan muy rápidamente a la temperatura de operación tengan un tiempo de procesamiento considerablemente superior a 8 horas a temperatura ambiente. Lo
25 ideal sería si el tiempo de elaboración se limitase solo por la presencia del disolvente existente y no por la gelificación
30 o, en algunos casos, por la inactivación de la mezcla.

Ya se han dado a conocer en el pasado un número de procedimientos, pero todos ellos sin embargo están aún muy alejados de estos conceptos idóneos. Por ejemplo, en la publicación alemana DAS 2.119.120 se ha descrito recientemente un procedimiento que combina un así llamado tiempo de procesamiento de 8 horas con unos tiempos de endurecimiento cortos (ejemplo 12). Si se acepta una ligera puntuosidad en el revestimiento, se puede según el ejemplo citado suponer un tiempo de procesamiento de 24 horas.

El procedimiento según la presente invención ofrece ahora la ventaja de una velocidad de endurecimiento más alta (aproximadamente un 30%, veáanse los ejemplos 2 y 3) con unos tiempos de procesamiento considerablemente más largas y una mejor disponibilidad de los aditivos que provocan este efecto.

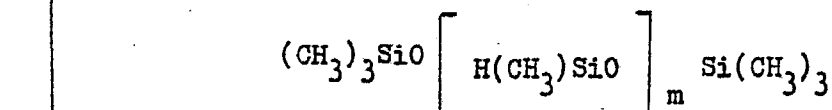
La presente invención comprende un procedimiento para la obtención de revestimientos reductores de la adhesión mediante aplicación de una mezcla conteniendo disolventes, en sí conocida, compuesta de (A) 100 partes en peso de un α, ω -dihidroxi-polidimetilsiloxano con una viscosidad entre aproximadamente 10^5 y $5 \cdot 10^7$ cP a 20°C , (B) aproximadamente 1 hasta 20, preferentemente 3 hasta 8 partes en peso de un poliorganosiloxano terminalmente bloqueado con grupos de trimetilsiloxi, conteniendo hidrógeno ligado por Si y con aproximadamente 10 hasta 40 unidades de $\text{CH}_3\text{Si}(\text{H})\text{O}$, y (C) aproximadamente 1 hasta 20, preferentemente 3 hasta 8 partes en peso de un carboxilato de metal pesado o un carboxilato dialquil estánico, como acelerador reticulador, que se caracteriza porque antes de endurecer a una temperatura relativamente alta, (D) se agregan a la mezcla aproximadamente 0,5 has-

ta 10, preferentemente 1 hasta 5 partes en peso de un disilamorfolin-siloxano que se obtiene por reacción de un clorometil-polimetilsiloxano de fórmula



10 donde n representa un valor entre 4 y 100, con cantidades como máximo equivalentes de una amina primaria H_2NR donde R significa un resto alquilo o alquenilo, comprendiendo aproximadamente 4 hasta 18 átomos de carbono, o un resto cicloalquilo, en presencia de un aceptor de protones.

15 Los α, ω -dihidroxipolidimetilsiloxanos (A) a emplear dentro del margen de la presente invención son productos en sí conocidos. Estos se emplean corrientemente en los procesos para la obtención de revestimientos reductores de la adhesión. Su viscosidad se puede ajustar apropiadamente dentro de los límites indicados mediante mezcla. Observaciones similares valen para los poliorganosiloxanos que contienen agrupaciones Si-Hidrógeno. Las sustancias que contienen Si-H empleadas en el presente procedimiento se describen mediante la siguiente fórmula:

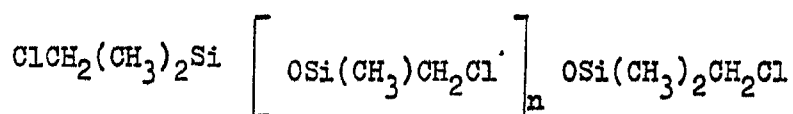


25 donde m representa un valor entre 10 y 40.

Los compuestos (C), que asimismo son conocidos, tales como diacetato dibutilestánico, dilaurato dibutilestánico, maleato dicotilestánico y similares se emplean para catalizar la reacción de reticulación.

30 Los disilamorfolinosiloxanos (D) empleados según la presente invención son una clase de compuestos que

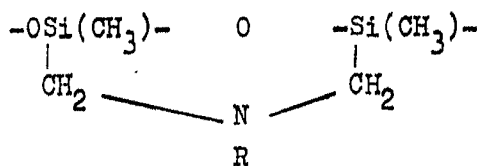
hasta ahora eran desconocidos para los procesos de revestimiento. Se pueden preparar económicamente a partir de sustancias de partida disponibles en escala industrial. Su obtención es simple y se efectúa en presencia de disolventes orgánicos por reacción de un policlorometilórganosiloxano de fórmula



donde n tiene un valor entre 2 hasta aproximadamente 200, preferentemente, entre 4 y 100, con mayor preferencia entre 15 y 25, con cantidades como máximo equivalentes de una amina primaria.

Como resultado de la fijación del límite inferior del índice n al valor de 4, la presión de vapor de los correspondientes productos de reacción permite que los productos se puedan emplear con seguridad en las modernas máquinas de revestimiento con temperaturas de endurecimiento superiores a 180°C. Si se considera emplear temperaturas más bajas entonces también serían posibles valores n inferiores a 4, por ejemplo, de 2 a 200.

La reacción con cantidades como máximo equivalentes de una amina primaria en disolventes orgánicos y en presencia de un aceptor de protones conduce a productos conteniendo unidades de disilamorfolina de fórmula:



donde R tiene el significado indicado.

Aceptores de protones adecuados son aminas

terciarias tales como trietilamina, piridina, etc. Si se hacen reaccionar cantidades de amina inferiores a las equivalentes quedarán asimismo unidades de clorometilmetilsiloxi sin reaccionar. Sin embargo, como mínimo aproximadamente un 20% de los grupos clorometilo presentes deberán haber reaccionado. Los clorometilpolimetilsiloxanos en los cuales como mínimo un 30 hasta 80% de los grupos clorometilo han reaccionado son empleados con preferencia en la reacción, y como resto R tiene preferencia el resto ciclohexilo.

Ejemplos de aminas primarias que entran en consideración son: butilamina, hexilamina, ciclohexilamina, 2-etilhexilamina y alilamina. Su selección depende menos de consideraciones químicas que de la economía, accesibilidad y posibilidades de manipulación conveniente.

El procedimiento según la presente invención se puede realizar con facilidad y tiene, con una velocidad de endurecimiento muy alta un tiempo de procesamiento que en partes se determina por la evaporación del disolvente. Ascien- de a un múltiplo del tiempo imprescindible necesario de unas 8 horas, por lo que los procesos de recubrimiento se pueden interrumpir sin excepción durante periodos de tiempo relativamente largos sin perjudicar la calidad de los revestimientos endurecidos obtenidos. Por ejemplo, si después de un período de tiempo relativamente largo, (más de 50 horas) la mezcla se ha vuelto demasiado viscosa para su procesamiento sin problemas, como resultado de la evaporación del disolvente, es enteramente posible diluir la mezcla a la concentración original con disolvente sin perjudicar la acción del producto.

Los disilamorfolinsiloxanos se obtienen, por ejemplo, de la manera siguiente:

El clorometildimetilclorosilano y el clorometilmetildiclorosilano se hidrolizan conjuntamente y el producto se equilibra bajo condiciones ácidos, se neutraliza y es necesario, se seca y se calienta. Al clorometilsiloxano se le agrega un disolvente, tal como por ejemplo tolueno, en una cantidad de manera que se obtenga una solución del siloxano de aproximadamente un 15%. A esto se agrega lentamente, a 60°C, una solución compuesta de cantidades equivalentes de una amina primaria (por ejemplo ciclohexilamina) y un exceso cuatro veces superior de, por ejemplo, trietilamina. La mezcla se agita durante dos horas a 60 hasta 70°C, se enfria y se filtra. La solución marrón clara se concentra por evaporación hasta que se obtenga una solución al 30% aproximadamente de siloxano. Si el residuo se vuelve turbio se filtra una segunda vez. La estructura "disilamorfolina" está confirmada por los valores de nitrógeno del "nitrógeno terciario" y por la espectroscopia infrarrojo.

El procedimiento según la presente invención se ilustra con más detalles a base de los ejemplos a continuación (los porcentajes se refieren a porcentos en peso).

EJEMPLOS.-

Ejemplo A

a) Preparación de $\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si}-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$

Una mezcla de 129 g [0,9 moles] de $\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ y 1.471 g [9 moles] de $\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ se introducen en 3.600 g de H_2O bajo agitación, teniéndose cuidado que durante la adición la temperatura no suba esencialmente por encima de 30°C. Terminada la adición, la mezcla de reacción se agita durante otra hora. La fase acuosa se separa del hidrolizado y

se desecha.

La fase siloxano se seca y después se equilibra a 150°C durante 5 horas (3% de tierra blanqueadora).

Rendimiento: 894 g; n_D^{20} : 1,4689; % de Cl: 32,6%.

b) Preparación del disilamorfolinsiloxano

432 g del clórometilsiloxano de arriba [3,97 g equivalentes de cloro] se mezclan con 1800 g de tolueno seco y la mezcla se calienta a 60°C. A esta solución se agrega gota a gota, en el transcurso de 120 minutos, una mezcla de 1212 g [12,00 moles] de trietilamina, 196,4 g [1,984 moles] de ciclohexilamina y 1200 g de tolueno. Terminada la adición la mezcla se agita a 60°C durante 2 horas, se enfria y se filtra. El filtrado se concentra entonces a 110°C de manera que se forme una solución en tolueno aproximadamente al 28-30%. Después de enfriar la solución se filtra, a través de un agente auxiliar de filtración.

Rendimiento: 1.600 g de una solución de siloxano en tolueno aproximadamente al 28%.

El N-análisis del producto, liberado del disolvente, muestra los siguientes valores: % de base de N: 3,08; % de N primarios: 0,01; % de N secundarios: 0,26; y % de N terciarios: 2,82.

En los ejemplos a continuación se empleó en cada vez la solución al 28%.

EJEMPLO 1.-

50 g de un α, ω -polimetilsiloxandiol, con una viscosidad de aproximadamente 10^6 cP a 20°C, se disuelven en 800 g de tolueno, y consecutivamente se mezcla con 3,75 g de un siloxano conteniendo Si-hidrógeno con grupos finales de

trimetilsiloxi y 30 unidades de $\text{CH}_3\text{Si}(\text{H})$, 4 g de diacetato dibutilestánico y 2,15 g de la solución de disilamorfolinsiloxano descrita más arriba.

El endurecimiento se realizó en un horno secador sin circulación de aire interna a 150°C . En cada caso se empleó una rasqueta del nº 20. El sustrato se componía de un papel de estraza con 75 g/m^2 . El enjuiciamiento se efectuó 15 segundos después de abandonar el papel recubierto el horno de secado (enfriamiento) mediante fuerte fricción con la yema del dedo. Si durante esta operación se presentan las más ligeras marcas se enjuicia en forma negativa. La temperatura de endurecimiento ascendió a 150°C .

	Tiempo entre la preparación y la aplicación de la solución	Tiempo de endurecimiento	Enjuiciamiento
	0 horas	7 segundos	+
15	1 hora	7 segundos	+
	2 horas	7 segundos	+
	3 horas	7 segundos	+
	4 horas	7 segundos	+
	5 horas	7 segundos	+
	8 horas	7 segundos	+

20 EJEMPLO 2.-

Una mezcla, caracterizada como número 2, según el ejemplo 1, con la excepción de que solo se emplearon 3 g de diacetato dibutilestánico con 50 g de α, ω -polimetildisiloxano, se ensayo en comparación con 2 preparados según el procedimiento de la publicación alemana DAS 2.119.120. Las tres mezclas se diferenciaron en que una mezcla según la publicación alemana DAS 2.119.120 (designada experimento 2 a) en lugar del silamorfolinsiloxano contenía un copolímero que se había obtenido según las indicaciones de la columna 5, líneas

30 5- 40, de 5 partes en peso de $(\text{CH}_3)_3\text{-SiO}\left[\text{CH}_3\text{Si}(\text{H})\text{O}\right]_{30}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$,

1 parte de $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ y 1 mol de H_2O por mol de aminopropilsilano. Otra mezcla, caracterizada como 2 b, contenía como componente amínico el producto de reacción obtenido según la columna 4, líneas 16-34, de 10 partes en peso de un polimetilsiloxano con grupos hidroxilo enlazados por Si con aproximadamente 7 unidades de $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ y 1 parte en peso de $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Las cantidades agregadas a las mezclas en cada caso correspondían a los datos en el ejemplo 1 de la publicación alemana DAS 2.119.120. Si no se indica otra cosa, las condiciones de ensayo fueron las mismas como en el ejemplo 1.

	Tiempo A	Tiempo B	Experimento 2	nº 2 a	nº 2 b
	0	7	+	+	+
	1	7	+	+	+
15	2	10	+	+	-
	3	7	+	+	-
	4	10	+	+	+
	5	7	+	+	-
	6	10	+	+	+
20	7	7	+	+	-
	8	10	+	-	+
		7		+	-
		10		+	+

Tiempo A en horas: Tiempo entre la preparación y la aplicación.

Tiempo B en segundos: Tiempo de endurecimiento.

Rasqueta nº 40.

EJEMPLO 3.-

Se comprobó el tiempo de procesamiento de una mezcla como descrita en el ejemplo 2 (experimento 2).

El producto se expuso a la atmósfera a temperatura ambiente en una copa abierta, sin agitar. La humedad re-

lativa media del aire ascendió a un 53%.

El producto se comprobó como en el ejemplo 1.

<u>Tiempo A</u>	<u>Tiempo B</u>	<u>Resultado</u>
horas	segundos	
0	7	+
4½	7	+
20	7	+
72	10	+
72 ✕	10 ✕	+ ✕
(después de 7 días ✕	10 ✕	+ ✕)

Después de 40 horas la solución se espesó algo sin que sin embargo se presentasen dificultades de recubrimiento con la rasqueta debido al aumento de la viscosidad. En otro ensayo se completó una solución de éster, en la que el espesamiento se efectuó evidentemente solo por la evaporación del disolvente, de nuevo a la marca original con disolvente. Este ensayo se marco con una estrella.

Las soluciones sin mover alcanzaron un tiempo de procesamiento de 7 días.

EJEMPLO 4.-

Una mezcla según el ejemplo 2 se empleó para el recubrimiento de papel en una máquina. En el canal de secado (3 m) se dispuso de una temperatura de 110°C. El endurecimiento se efectuó con un tiempo de residencia del papel en el tunel de secado de: A = 60 segundos, B= 30 segundos, C= 15 segundos y D= 7,5 segundos.

Hasta el tiempo de residencia de 15 segundos, la película de silicona había endurecido totalmente después de abandonar el tunel secador y pasar un cilindro enfriador, de manera que el ensayo con la yema del dedo no dejó huella en la película. Con un tiempo de residencia de 7,5 segundos (D), el ensayo con la yema del dedo dió después de un almacenamiento

intermedio de 10 minutos una superficie libre de marcas.

Los valores de separación empleando Tesaband 659 (fabricante: Firma Beiersdorf AG) fueron de 4,2 g/cm en el caso del experimento A y B, de 9,6 g/cm de ancho de tira en el caso del experimento C y de 8,4 g/cm de ancho de tira en el caso del experimento D.

La reducción de la adhesión, medida con la misma cinta, se encontró bajo todas las condiciones de ensayo por debajo de un 10%.

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 revestimientos reductores de la adhesión sobre sustratos delgados, caracterizado porque comprende las etapas de:

5. (a) hacer reaccionar un clorometilpolimetilsiloxano de fórmula $\text{ClCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ donde n tiene un valor entre 2 y 200, con cantidades como máximo equivalentes de una amina primaria, cuya parte orgánica se compone de un resto alquilo o bien alquenilo con 4 hasta 18 átomos de carbono, o de un resto cicloalquilo, en presencia de un
10
aceptor de protones; para obtener un disilamorfolinsiloxano;
- (b) combinar de 0,5 a 10 partes en peso del compuesto obtenido en (a), en presencia de un disolvente, con (A) 100 partes en peso de un α, ω -dihidroxipolidimetilsiloxano con una viscosidad
15
entre 10^5 y $5 \cdot 10^7$ cP a 20°C , (B) 1 hasta 20 partes en peso de un poliorganosiloxano bloqueado terminalmente con grupos trimetilsiloxi, conteniendo hidrógeno enlazado por Si, con 10 hasta 40 unidades de $\text{CH}_3\text{Si}(\text{H})\text{O}$ y (C) 1 a 20 partes en peso de un carboxilato de metal pesado o carboxilato dialquil estánico;
- 20 (c) aplicar la mezcla resultante sobre el sustrato; y
(d) endurecer el revestimiento por calentamiento a una temperatura relativamente alta.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque n tiene un valor entre 15 y 25.

25 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la amina para la preparación del disilamorfolinsiloxano es ciclohexilamina.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la amina para la preparación del disilamorfolinsiloxano es butilamina, hexilamina, 2-etilhexilamina o
30

alilamina.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el ingrediente (B) se presenta en una cantidad de 3 a 8 partes en peso.

5 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el ingrediente (C) se presenta en una cantidad de 3 a 8 partes en peso.

10 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el ingrediente (C) es diacetato dibutilestánico.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el disilamorfolinisiloxano se emplea en una cantidad de 1 a 5 partes en peso.

15 9.- Procedimiento para la obtención de revestimientos reductores de la adhesión, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 ABR. 1979
2771
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
J. M. GOMEZ AGUDO Y FUMBO
Por el Firmador J. Suarez Diaz