

27j
22



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

**SILICONES, SU QUIMICA, USOS Y
APLICACIONES EN LA INDUSTRIA.**

T E S I S

**Que para obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO**

p r e s e n t a :

ENRIQUE QUEZADA OLGUIN

Director de Tesis: Ing. Carlos Guerra Vázquez

Cuautitlán Izcalli, Edo. Méx.

1986



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

	Página
Introducción	
I Origen, Clasificación y Propiedades Generales de los Silicones.	5
1.1.- Origen	5
1.2.- Clasificación y propiedades generales	7
1.2.1.- Fluidos	8
1.2.2.- Elastómeros	10
1.2.3.- Resinas	12
II Química de los Silicones	15
2.1.- Estructura Química y actividad superficial	15
2.1.1.- Fuerzas intramoleculares	17
2.1.2.- Fuerzas intermoleculares	21
2.2.- Nomenclatura	23
2.2.1.- Compuestos primarios	23
2.2.2.- Compuestos secundarios	24
2.2.3.- Grupos sustituyentes	25
2.2.4.- Radicales	26
2.2.5.- Compuestos cíclicos	26
2.2.6.- Hidróxisustituidos	27
2.2.7.- Otros grupos sustituyentes	28
III Obtención de Clorosilanos y Siloxanos	29
3.1.- Método directo	32
3.2.- Método indirecto o de Grignard	39
3.3.- Adición de compuestos Si-H a olefinas	

	Pagina
4.5.- Agente de acoplamiento en la industria de los plásticos	93
4.5.1.- Química de la interfase	94
4.5.1.1.- Interacción con la superficie orgánica	94
4.5.1.2.- Interacción con la superficie inorgánica	96
4.5.2.- Plásticos termofijos reforzados con fibras de vidrio	96
4.5.2.1.- Poliésteres	97
4.5.2.2.- Resinas époxicas	97
4.5.2.3.- Resinas vinílicas insaturadas	98
4.5.2.4.- Resinas de condensación	99
4.5.3.- Termoplásticos reforzados	99
4.5.3.1.- Nylon	100
4.5.3.2.- Polietilén Terftalato	100
4.5.3.3.- Polipropileno	101
4.6.- Silicones como aditivos en la industria de ceras y pulimentos	101
4.6.1.- Tipos de pulimentos	102
4.6.2.- Ingredientes	103
4.6.3.- Tipos de silicones	106
4.6.3.1.- Polidimetilsiloxano	106
4.6.3.2.- Fluidos Aminofuncionales	107
4.6.3.3.- Resinas	107

	Página
4.6.4.- Formulaciones básicas	108
4.7.- Polidimetilsiloxano como agente refrigerante de transformadores	109
4.8.- Otras aplicaciones	111
4.8.1.- Como adhesivos, selladores y mate- riales de unión	111
4.8.2.- Como materiales encapsulantes	112
4.8.3.- Como aislantes en la industria eléctrica	113
4.8.4.- Como recubrimientos protectores	114
4.8.5.- Como lubricantes especializados	115
4.8.6.- Como agentes desmoldantes	117
4.8.7.- Como antiespumantes	118
Conclusiones	120
Bibliografía	122
Simbología	126

INTRODUCCION

Con la realización de este trabajo se intenta contribuir a la búsqueda de alternativas para la sustitución de recursos naturales no renovables. Básicamente, puede hablarse de productos petroquímicos.

Estos pueden ser sustituidos en muchas áreas por compuestos derivados del silicio, los cuales, gracias a sus valiosas características se han convertido en materiales indispensables prácticamente en todas las industrias.

Debido a que la industria de los silicones es de un desarrollo relativamente nuevo, hay que enfrentarse al problema de que existe poca literatura e información disponible.

Aquí se trata, mediante una recopilación bibliográfica, de integrar un trabajo que englobe la química, características, usos y aplicaciones de los productos derivados del silicio.

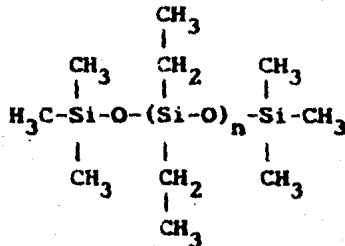
Dando una visión sistemática desde su obtención y formulación hasta sus aplicaciones en las principales áreas de la industria.

ANTECEDENTES HISTORICOS

Se puede decir que los derivados del silicio son tan versátiles como los del carbono y aunque la mayor parte de los compuestos del silicio no se encuentran en la naturaleza, ha sido posible hacer una analogía entre la química de estos elementos.

En 1863 C. Friedel y J.M. Crafts, químicos de gran renombre, fueron los primeros en sintetizar compuestos del tipo Si-C. Posteriormente el mismo Friedel en compañía de --- A. Ladenburg demostraron; a través de sus trabajos, que este elemento inorgánico era capaz de formar compuestos análogos a los del carbono.

El resultado más importante de este periodo fué la preparación del polidietilsiloxano. (21)



POLIDIETILSILOXANO

A principios de siglo, F.S. Kipping continuó con el estudio de los compuestos derivados del Silicio logrando notables avances en el área. Entre dichos avances se cuenta la síntesis de compuestos organosiliconados, a los cuales dio el nombre genérico de silicones o siliconas, de los cuales pueden mencionarse los silanos, clorosilanos, alcoxisilanos, -- así como también polímeros de unidades fundamentales Si-O, -- conteniendo sustituyentes orgánicos enlazados directamente al silicio. (5)

La aplicación industrial de estas investigaciones fue difícil, ya que debió vencer dificultades tanto técnicas como

económicas. La transición de nivel laboratorio al industrial se llevó a cabo en la década de los treinta en los Estados Unidos. Los Drs. J. Franklin Hyde y W. Patnode iniciaron su trabajo en el campo de los polímeros orgánicos del silicio, el primero lo hizo para la Cía. Corning Glass, mientras que Patnode lo hizo para General Electric. En 1933 se reportaron trabajos similares en la Unión Soviética, así como también en Alemania. (5)

Los primeros desarrollos a nivel industrial se usaron en el área militar. Después de la Segunda Guerra Mundial, fue que se inició su comercialización. En 1943, Dow Corning Corporation construyó su primera planta en Midland, MI., con una capacidad instalada de 100 000 a 200 000 libras mensuales; en 1947 General Electric instaló una planta de mayor capacidad en Waterford, NY. y en 1956 Union Carbide construyó una tercera planta en Long Beach, CA. Estas tres compañías son en la actualidad los más grandes productores de la Unión Americana, mientras que en Alemania se observa que los mayores productores son Wacker-Chemie GmbH en Munich y Farbenfabriken Bayer A. G. en Leverkusen.

En Japón se localizan las compañías Tokyo Shibaura Electrical Co. Ltd y Shin-Etsu Chemical Industry Co Ltd.

Se podrían seguir citando compañías en otros muchos países pero la gran mayoría de ellas operan bajo licencia de las tres grandes empresas americanas y las dos alemanas mencionadas anteriormente.

Hasta aquí se han resumido en forma breve los antecedentes de la industria actual del silicio, cuyos derivados se conocen genéricamente como silicones. Se ha visto también que es una industria muy joven, cuyo auge se ha dado en los últimos treinta años y puede asegurarse que no ha alcanzado su máximo desarrollo, es decir, falta aún un gran camino por recorrer, muchos productos por desarrollar y al mismo tiempo un gran número de necesidades por satisfacer.

Estas son básicamente las razones que motivaron la realización de este trabajo, reforzando así el objetivo del mismo, que es la búsqueda de alternativas para la sustitución de recursos naturales no renovables.

I ORIGEN, CLASIFICACION Y PROPIEDADES GENERALES DE LOS SILICONES

1.1 ORIGEN

Los compuestos inorgánicos de silicio en forma de silicea o silicatos constituyen más de la mitad de la corteza terrestre.

Como elemento, el Silicio (Si) representa el 25.7% del total de los constituyentes de la atmósfera y corteza terrestre, solamente superado por el Oxígeno (O) con un 49.2%. (46)

ELEMENTO	(%)
Oxigeno (O)	49.2
Silicio (Si)	25.7
Aluminio (Al)	7.5
Fierro (Fe)	4.7
Calcio (Ca)	3.4
Sodio (Na)	2.6
Potasio (K)	2.4
Magnesio (Mg)	1.9
Hidrógeno (H)	0.9
Otros	<u>1.5</u>
	100.0

El silicio se encuentra en la naturaleza en forma de arena como dióxido de silicio (SiO_2) o como roca de cuarzo. El proceso de obtención de la familia de los compuestos organosiliconados depende de la disponibilidad de silicio metálico.

co (Si) que es el punto de partida en la síntesis de dichos productos.

El proceso mediante el cual se obtiene el silicio metálico se ilustra a continuación:

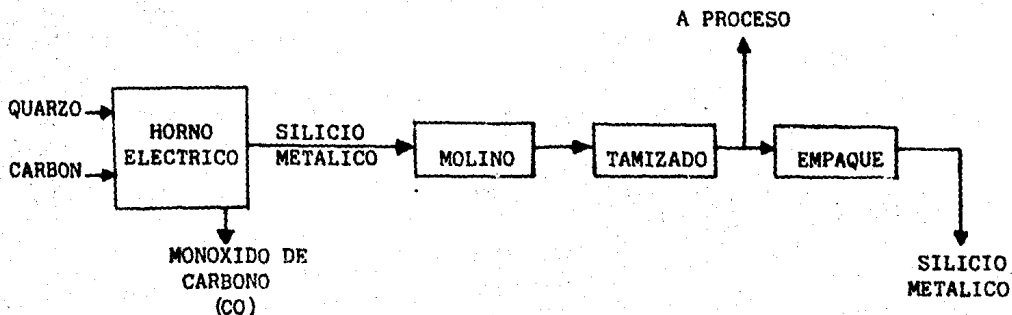
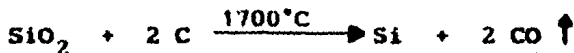


Fig. 1.1.1 PRODUCCION DE SILICIO METALICO

La reacción principal se lleva a cabo en el horno eléctrico:



Donde se obtiene el silicio fundido relativamente puro, el cual es descargado y enfriado hasta solidificar. Se alimenta al molino hasta obtener un diámetro de partícula de 1/8 pulg, y finalmente se tamiza hasta obtener un polvo fino.

De esta manera obtenemos la materia prima fundamental para la síntesis de los silicones. (43)

1.2 CLASIFICACION Y PROPIEDADES GENERALES

Los silicones son una familia de compuestos que en la actualidad tienen una gran importancia industrial, importancia que radica en ciertas propiedades inherentes a su estructura molecular.

El término silicón o silicona se aplica a todos los polímeros, cuya cadena principal está formada por átomos alternados de silicio y oxígeno con grupos orgánicos unidos al átomo de silicio mediante un enlace C-Si. Dicho enlace Si-O es llamado siloxano. Desde el punto de vista químico estos compuestos reciben el nombre de organo-polisiloxanos. (21)

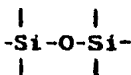


Fig. 1.2.1 SILOXANO

Mediante la variación del peso, arreglo molecular, composición y grado de entrecruzamiento dichos polímeros se encuentran como fluidos, elastómeros o resinas, en una inmensa variedad de tipos. En la actualidad se han sintetizado alrededor de 16 000 diferentes compuestos organosiliconados.

El valor de estos productos radica en su habilidad para llevar a cabo una función particular más eficientemente que otros materiales y en algunos casos, funciones que ningún otro material puede llevar a cabo.

Resumiendo, la familia de los compuestos llamados silicones se puede dividir en tres grandes grupos:

- 1.- Fluidos o Aceites.
- 2.- Elastómeros.
- 3.- Resinas.

1.2.1 Fluidos

Los fluidos de silicón son polímeros basados en una estructura de enlaces Si-O, denominada siloxano con grupos sustituyentes unidos a los átomos del silicio. Dichos sustituyentes pueden ser grupos metilo, etilo, fenilo, hidrógeno, hidroxilo, entre otros. Dependiendo del tipo de grupos sustituyentes encontraremos fluidos reactivos o no reactivos cuyas propiedades dependerán también de los grupos unidos al polímero. (32)

Dentro de esta amplia gama de fluidos organosiliconados encontramos que el polidimetilsiloxano es el más simple y posiblemente el más importante. Como polímeros lineales, los polidimetilsiloxanos son fluidos incoloros que se encuentran en distintas viscosidades en función de su longitud de cadena. Se caracterizan por tener una ligera variación de viscosidad con la temperatura comparados con fluidos orgánicos. Tienen bajos puntos de congelación y altos puntos de ebullición. Son solubles en la mayoría de los solventes aromáticos o hidrocarburos clorados, siendo incompatibles con muchos polímeros orgánicos. Tienen baja tensión superficial, alta repelencia al agua, excelentes propiedades dieléctricas, siendo al mismo tiempo no tóxicos y no irritantes.

Como mencionamos anteriormente, los fluidos son polímeros lineales basados en una cadena de átomos silicio-oxígeno de la siguiente forma: (4)

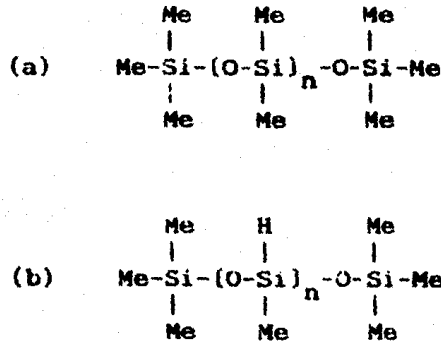
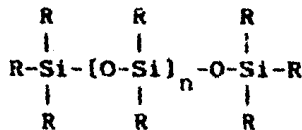



Fig. 1.2.1.1 (a) POLIDIMETILSILOXANO (PDMS)
(b) METILHIDROGENOPOLISILOXANO

De ahí que este tipo de polímeros tengan la siguiente fórmula general:



FLUIDO O ACEITE DE SILICON

donde; $0 < n < 1\ 000$

y $\text{R} = \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$, H- , OH- , 

1.2.2 Elastómeros

Los elastómeros de silicón están compuestos, entre -- otros materiales, por polímeros similares a los fluidos pero con una longitud de cadena mayor y por lo tanto una viscosidad mucho más alta. Dichos polímeros son llamados gomas. (46)

Cabe hacer mención de la diferencia que existe entre - un polímero y un elastómero:

- Un polímero es una molécula formada por un gran número de unidades (monómeros) que se hayan unidas una a otra en forma lineal.
- Un elastómero es el resultado del entrecruzamiento - entre una serie de polímeros, que se caracteriza por regresar rápidamente a su forma y dimensiones originales después de ser deformado.

El polímero más comúnmente utilizado es el polidimetil siloxano que al tener una alta viscosidad se convierte en -- una goma, la cual al mezclarse con cargas inorgánicas y agentes vulcanizantes se entrecruza por medio de adición de temperatura llegando finalmente al elastómero de silicón. (32)

Las gomas pueden variar tanto en peso molecular como - en composición.

Se utilizan gomas de bajo peso molecular para producir elastómeros de baja consistencia (pastas), que pueden o no - contener agentes vulcanizantes.

Las gomas de alto peso molecular se formulan con car-- ras y agentes vulcanizantes, así como con otros aditivos pa-

ra producir elastómeros de consistencia alta, conocidos como elastómeros crudos.

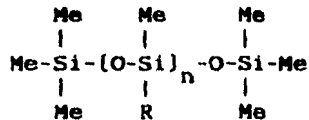
Los agentes vulcanizantes más comunmente utilizados -- son peróxidos como el de benzoilo. Estos materiales se des-- componen al ser calentados, liberando oxígeno que reacciona-- con los grupos metilo de los polimeros adyacentes. De esta -- manera se desarrolla el entrecruzamiento (reticulación).

Mediante la selección apropiada de la cantidad, cali-- dad y combinación de gomas, agentes vulcanizantes y cargas, -- las propiedades del elastómero final se pueden predecir y -- controlar.


Dentro de las propiedades que podemos citar se encuen-- tran:

- Excelente estabilidad térmica y ambiental.
- Extrema flexibilidad a bajas temperaturas.
- Buen desprendimiento de materiales orgánicos.
- Químicamente inerte.
- Alta permeabilidad a gases.
- Pueden ser curados a temperatura ambiente (RTV).

Como mencionamos anteriormente, el producto base para este tipo de elastómeros es una goma de la siguiente natura-- leza:



donde : $n > 1\ 000$

al mismo tiempo R puede ser: F-, .

Finalmente, al agregar cargas, agentes vulcanizantes, - podemos llegar a la siguiente estructura en el polímero: (39)

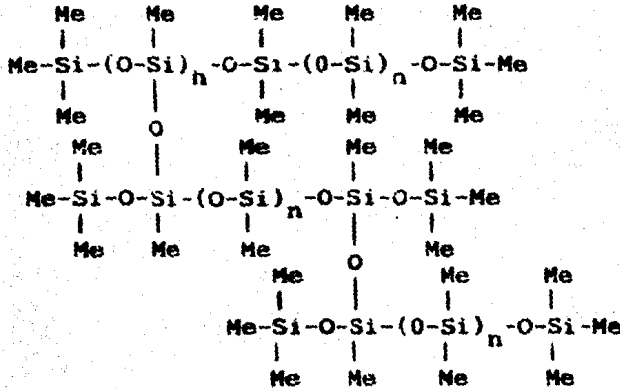


Fig. 1.2.2.1 ELASTOMERO DE SILICON

1.2.3 Resinas

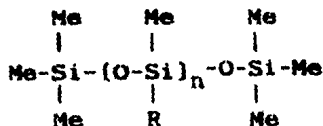
Mediante una variación del arreglo molecular de los polímeros se puede lograr un alto grado de entrecruzamiento -- dando como producto final una resina de silicón.

La diferencia básica entre un elastómero y una resina radica en el grado de entrecruzamiento, que en una resina es mucho más alto, debido a esta variación, una resina es más dura y menos elástica que un elastómero, ya que al haber una mayor reticulación el movimiento a nivel molecular disminuye.

Comúnmente las resinas de silicón son sólidas, pero comercialmente se presentan en solución para facilitar su manejo. Las propiedades físicas y químicas se pueden modificar sustituyendo los grupos metilo por otro tipo de grupos orgánicos, así como también mediante la adición de fluidos o gomas de silicón que varían; la impermeabilidad, reactividad, y solubilidad. El tiempo de curado se puede también modificar mediante la adición de aceleradores que por lo general son compuestos órgano-metálicos como el naftenato de zinc.

Dentro de las principales características de las resinas de silicón, encontramos que son estables en altas temperaturas, son resistentes a la oxidación, tienen excelentes propiedades dieléctricas, así como también un tiempo de vida muy largo, entre muchas otras características. (32)

Así como en los elastómeros, el producto base para la fabricación de este tipo de resinas es una goma de las siguientes características:



donde: $n > 5\ 000$

y $\text{R} = \text{CH}_3 - , -\text{OH} , \text{C}_6\text{H}_5 -$.

A partir de un polimero de estas características, llegamos a la siguiente estructura:

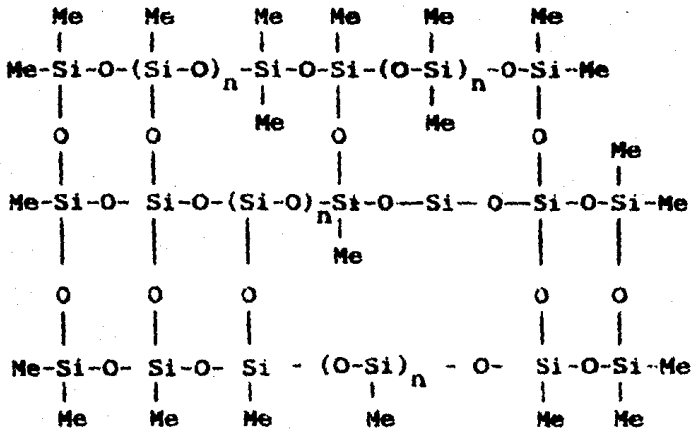


Fig. 1.2.3.1 RESINA DE SILICON

II QUIMICA DE LOS SILICONES

2.1 ESTRUCTURA QUIMICA Y ACTIVIDAD SUPERFICIAL

Los polisiloxanos lineales estan compuestos por una cadena de átomos silicio-oxígeno (Si-O) alternados, donde a cada átomo de silicio estan unidos dos grupos orgánicos sustituyentes excepto en las unidades terminales, en las cuales esta tri-sustituido. Este tipo de polímeros tienen un gran número de usos a nivel industrial debido a sus extraordinarias propiedades. Dichas propiedades se atribuyen a su actividad superficial que viene dada por su estructura química y forma física. Tanto la estructura del siloxano como la de los grupos sustituyentes contribuyen a dicha actividad superficial.

Un breve resumen de las propiedades más explotadas comercialmente dara las bases para el estudio químico de estos polímeros. (34)

Una de las principales características es su poco cambio de viscosidad con la temperatura. Ningún otro tipo de polímeros lineales tienen cambios tan pequeños de viscosidad (o módulo de elasticidad en el caso de elastómeros) para un cambio de temperatura dado como se ilustra en la figura siguiente:

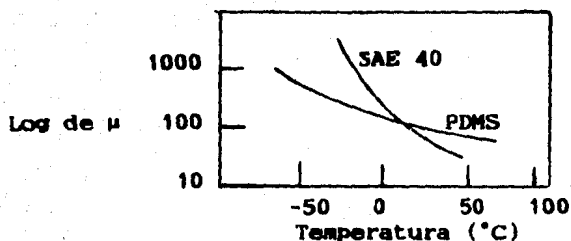


Fig. 2.1.1 CAMBIO DE LA μ CON LA TEMPERATURA PARA UN POLIDIMETILSILOXANO (PDMS)

El cambio de la viscosidad en un intervalo dado para el polidimetilsiloxano, es solamente 1/50 del cambio de un aceite mineral. Este tipo de fluidos se puede utilizar donde se requiera un cambio de viscosidad muy bajo en un rango amplio de temperatura de trabajo. (18)

Estos polímeros tienen una prominente resistencia a la oxidación en altas temperaturas. En la desintegración por temperatura (Cracking), los productos que se obtienen son compuestos cíclicos. En contraste, en el cracking de hidrocarburos, se obtiene una mezcla de compuestos saturados, insaturados y cíclicos. Una característica importante es que en la oxidación, el grupo orgánico sustituyente es removido en su totalidad de la cadena de siloxano.

Otra de sus propiedades únicas es su baja tensión superficial, así como también una baja tensión interfacial con muchos líquidos orgánicos.

Los valores de tensión superficial para el polidimetilsiloxano se encuentran en el rango de 15.9 a 21.1 dinas/cm.

Estos valores son considerablemente menores a los de la mayoría de los solventes orgánicos e hidrocarburos.

Su repelencia al agua inicialmente asociada con películas monomoleculares en cerámica y vidrio, se ha desarrollado hasta aplicarse en papel, metal, textiles, polvos y otros sustratos. Esta versatilidad se refuerza con su alta resistencia a la temperatura. (34)

Es de esperarse que los silicones al ser derivados de la sílica tengan propiedades dieléctricas. Se ha encontrado que sobre una amplia gama de frecuencias estos tienen altas resistencias específicas, altos voltajes de falla y bajas pérdidas dieléctricas, así como un factor de potencia menor de 0.001 para frecuencias hasta de 10^8 ciclos/seg. Como medios dieléctricos o aislantes, los fluidos y elastómeros de silicón son materiales con excelentes características dieléctricas, con las ventajas adicionales de repelencia al agua, estabilidad térmica, de viscosidad y oxidación.

Estas propiedades y muchas otras se explican en base a su estructura química y forma física. La influencia de la estructura química se puede examinar a través de sus fuerzas intramoleculares e intermoleculares, mientras que en la forma física, su efecto se limita al tamaño, forma y distribución espacial.

2.1.1 Fuerzas Intramoleculares

Las fuerzas intramoleculares son aquellas que contro-

lan la rotación interna, extensión y curvatura de la molécula, determinando así la rigidez de la cadena. La libertad de rotación de los grupos metilo sobre el átomo de silicio en un polidimetilsiloxano es considerablemente mayor que una rotación similar en un hidrocarburo.

En gran parte, este es un efecto estérico, debido a -- que al ser el silicio un átomo más grande que el carbono, -- hay un mayor espacio para dicha rotación. (43)

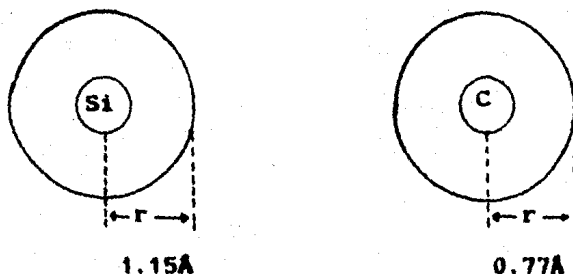


Fig. 2.1.1.1 RADIO ATOMICO DE SILICIO Y CARBONO

De la figura 2.1.1.1, podemos observar que en el silicio (Si), los electrones de valencia están más alejados del núcleo y protegidos de la carga positiva por dos capas de electrones. Como resultado, los átomos unidos al silicio (Si) están sostenidos con menos fuerza que en el caso del carbono. Este hecho, aunado al efecto estérico, colabora a la libertad de rotación.

Por otro lado, en virtud de su flexibilidad única, la función principal de la estructura siloxano, es la de presen

tar los grupos orgánicos unidos a ella de la manera más propicia o ventajosa. En la mayor parte de los sistemas hidrocarbonados los ángulos de enlace son fijos y el efecto estérico es considerable. De ahí, que los grupos sustituyentes no pueden adoptar las orientaciones donde presentan un nivel de energía superficial menor. La estructura siloxano presenta una cadena mucho más extendida y flexible debido a las interacciones entre los orbitales electrónicos del silicio y el oxígeno. Al comparar los enlaces C-C y C-O con el siloxano (Si-O), encontramos que este último tiene mayor ángulo y longitud de enlace, lo cual contribuye a la flexibilidad de la cadena. En la tabla 2.1.1.1, se presentan valores obtenidos para tres compuestos típicos. (34)

COMPUESTO	ENLACE	LONGITUD (NM)	ENLACE	ANGULO (°)
Hexametil Disiloxano	Si-O	0.163	Si-O-Si	130
Dimetil Eter	C-O	0.142	C-O-C	111
Propano	C-C	0.154	C-C-C	112

TABLA 2.1.1.1 COMPARACION DE LONGITUD Y ANGULO ENTRE LOS ENLACES Si-O, C-O, C-C

Al haber una rotación en torno al enlace, la energía-potencial varia como una función del ángulo de rotación. Cuando en una molécula los átomos o grupos sustituyentes están más cercanos, se da el máximo valor de energía potencial (E.). En el caso del siloxano la rotación es casi libre. (24)

La libertad de rotación se refleja en la temperatura de transición cristalina (T_g) de los polímeros. Pero no solo la libertad de rotación determina la T_g , también contribuyen las fuerzas atractivas entre las moléculas, el volumen libre y la longitud y rigidez de la cadena. De tal forma, -- que a una menor T_g hay una mayor flexibilidad del polímero. En la tabla 2.1.1.2, se incluyen algunos valores comparativos. (34)

POLIMERO	T_g ($^{\circ}$ K)
Polidimetilsiloxano	146
Poliétileno	148
Polimetileno	155
Poliisobutileno	200
Polipropileno	260
Polimetil metacrilato	378

TABLA 2.1.1.2 VALORES DE T_g PARA DISTINTOS POLIMEROS

Todos los polímeros incluidos en la tabla 2.1.1.2, -- tienen grupos sustituyentes excepto el polidimetilsiloxano. Cuando se introducen grupos sustituyentes, la T_g aumenta considerablemente. Aún con grupos metilo, el valor de la T_g del polidimetilsiloxano es el más bajo que se conoce. Esto es -- una consecuencia directa del gran número de orientaciones --

que estos polímeros pueden adoptar, como resultado de su libertad de rotación.

Este hecho, aunado a las bajas fuerzas intermoleculares entre los grupos metilo, así como las propiedades superficiales del siloxano tienen un profundo efecto en su conjunto. Siendo responsables de su pequeña variación en los parámetros físicos con la temperatura; de sus bajos puntos de congelación, escurrimiento y ebullición; así como de su alta -- compresibilidad y permeabilidad de gases.

2.1.2 Fuerzas Intermoleculares

Las fuerzas intermoleculares son aquellas que representan la interacción de una molécula con las demás presentes en el sistema. Se ha visto que los factores estéricos y la libertad de rotación son factores que determinan en gran medida las propiedades de los silicones. (18)

Existe también el efecto de la naturaleza química de los sustituyentes y la influencia del carácter iónico del enlace siloxano en los campos de las fuerzas externas de estos sustituyentes.

Al analizar la estructura de los silicones, se encuentra que su punto más débil está en el enlace entre los átomos de silicio y los grupos orgánicos. Esto es importante -- desde el punto de vista de la energía de enlace Si-C. Considerando únicamente la disociación térmica, el valor teórico-

es sólo un poco menor que el del enlace C-C, siendo 57.6 -- Kcal/mol contra 58.6 Kcal/mol para el C-C.

De lo anterior se concluye que la estabilidad de los silicones, no se puede explicar en términos de la energía de enlace Si-O como tal.

Los radicales metilo y fenilo son más resistentes a la oxidación cuando se encuentran unidos a la molécula de siloxano, presentando también una alta resistencia térmica. La estructura Si-O, tiene una influencia que mantiene a la molécula como un todo y refuerza los enlaces Si-C en casos particulares. El valor de la energía de enlace Si-O es de -- 89.3 Kcal/mol y debido a que tiene un 51% de carácter iónico actúa como un fuerte dipolo interno que disminuye los campos de fuerza externos de los sustituyentes orgánicos, reduciendo al mismo tiempo el efecto de los campos de fuerza de --- otras moléculas que tienden a reaccionar con la porción hidrocarbonada del polímero. Esto significa que el campo de -- los electrones es atraído con mayor fuerza en los metilos -- sustituyentes en el silano, que en un grupo metilo de un hidrocarburo convencional. (31)

Dicho carácter iónico y las interacciones polares entre estos enlaces y el agua son responsables de la fuerza -- conductora necesaria para que la molécula tome la orienta--- ción adecuada reforzando, de esta manera, el efecto de las - fuerzas intramoleculares discutidas en el punto 2.1.1.

2.2 NOMENCLATURA

En 1946, el consejo de la ACS (American Chemical Society) aprobó una serie de reglas para nombrar a los compuestos derivados del silicio (Si). Estas reglas fueron aceptadas por la comisión de nomenclatura de IUPAC, logrando entonces, dar un nombre único y sistemático a cada uno de los compuestos organosiliconados, siendo a su vez, una guía en la selección de la nomenclatura apropiada para el gran número de compuestos de este tipo que se sintetizan día a día. (39)

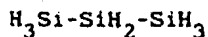
De esta serie de reglas, hemos seleccionado únicamente las que consideramos son necesarias para lograr interpretar el contenido del presente trabajo.

El nombre "Silicón", es una palabra que en la industria, se toma como nombre genérico para denominar a la familia de los compuestos del tipo Si-O y no es parte de la nomenclatura sistemática aprobada por la IUPAC.

2.2.1 Compuestos Primarios

Los compuestos primarios, básicos en la síntesis de todos y cada uno de los compuestos derivados del silicio, son conocidos con el nombre genérico de Silanos y tienen por fórmula general $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$.

Los compuestos del tipo $\text{H}_3\text{Si}(\text{SiH}_2)_n\text{SiH}_3$, serán llamados Disilano, Trisilano, etc., de acuerdo al número de átomos de silicio presente, por ejemplo:



TRISILANO

2.2.2 Compuestos Secundarios

Si una molécula contiene dos o más átomos de silicio separados por algún otro átomo distinto, el nombre reflejará la naturaleza del heteroátomo. Entre ellos podemos citar los siguientes:

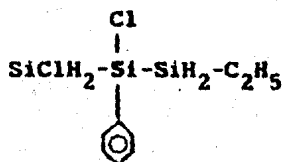
Tipo de Enlace	Fórmula General	Nombre Genérico
$\begin{array}{c} \quad \quad \\ -\text{Si}-\text{C}-\text{Si}- \\ \quad \quad \end{array}$	$\text{H}_3\text{Si}-(\text{CH}_2\text{SiH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$	Silcarbano
$\begin{array}{c} \quad \quad \\ -\text{Si}-\text{N}-\text{Si}- \\ \quad \quad \end{array}$	$\text{H}_3\text{Si}-(\text{NHSiH}_2)_n-\text{NH}-\text{SiH}_3$	Silazano
$\begin{array}{c} \quad \quad \\ -\text{Si}-\text{S}-\text{Si}- \\ \quad \quad \end{array}$	$\text{H}_3\text{Si}-(\text{SSiH}_2)_n-\text{S}-\text{SiH}_3$	Siltiano
$\begin{array}{c} \quad \quad \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\ \quad \quad \end{array}$	$\text{H}_3\text{Si}-(\text{OSiH}_2)_n-\text{O}-\text{SiH}_3$	Siloxano

En todos los casos, dependiendo del número de átomos de silicio (Si) en la cadena, se anteponen los prefijos Di,- Tri, etc.

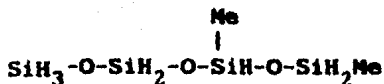
Como mencionamos anteriormente, este trabajo centra su atención en el estudio de los compuestos Si-O que ahora sabemos son llamados genéricamente siloxanos.

2.2.3 Grupos Sustituyentes

Para designar la posición de los sustituyentes, tanto en los silanos como en los siloxanos, cada miembro de la cadena fundamental se numera de un átomo de Si terminal al otro. Cuando hay dos o más posibilidades para numerar, se siguen -- los mismos principios de los compuestos orgánicos, por ejemplo:

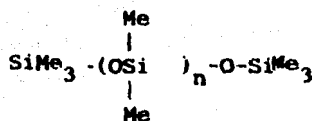


1-ETIL-2,3-DICLORO-2-FENILTRISILANO



1,3-DIMETILTETRASILOXANO

Dentro de los siloxanos encontramos un compuesto particularmente importante, el cual es fundamental para la obtención de un gran número de compuestos llamados comúnmente organosilicones, se trata del Polidimetilsiloxano (PDMS).



POLIDIMETILSILOXANO

2.2.4 Radicales

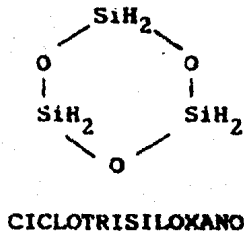
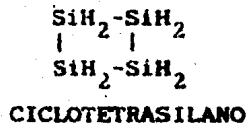
Cuando una molécula de este tipo de compuestos (Silano-Siloxano) actúa como radical adopta los siguientes nombres, - que ilustran los principios en los que se basa la formación de cualquier otro radical.

$\text{H}_3\text{Si}-$	SILIL
$\text{H}_2\text{Si}=\text{}$	SILILEN
$\text{HSi}\equiv$	SILILIDIN
$\text{H}_3\text{Si-SiH}_2-$	DISILANIL
$\text{H}_3\text{-Si-O-}$	SILOXI
$\text{H}_3\text{-Si-O-SiH}_2-$	DISILOXANIL
$\begin{array}{c} \text{SiH}_2-\text{SiH}_2-\text{SiH}- \\ \qquad \qquad \\ \text{SiH}_2-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2 \end{array}$	CICLOHEXASILANIL

2.2.5 Compuestos Cíclicos

Los compuestos cíclicos correspondientes a los silanos

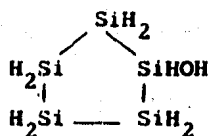
y siloxanos tienen las fórmulas generales $(\text{SiH}_2)_n$ y $(\text{SiH}_2\text{O})_n$ respectivamente y son llamados ciclosilano y cicloxiloxano. De acuerdo al número de átomos de silicio (Si) en el anillo tendrán el prefijo Di, Tri, etc.



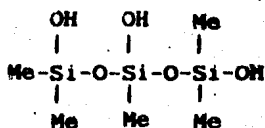
2.2.6 Hidroxi Sustituidos

En este tipo de derivados cuando los grupos OH están directamente enlazados a un átomo de silicio (Si), se nombran agregando los sufijos -ol, -diol, -triol, etc., al nombre del compuesto principal.

H_3SiOH	SILANOL
$\text{H}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	SILANDIOL
$\text{HSi}(\text{OH})_3$	SILANTRIOL
$\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_2\text{OH}$	DISILOXANOL



CICLOPENTASILANOL



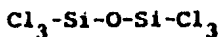
1,1,3,5,5-PENTAMETIL
-1,3,5-TRISILOXANTRIOL

2.2.7 Otros Grupos Sustituyentes

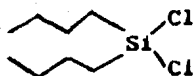
Cuando encontramos como sustituyentes otros grupos o - cuando los mismos compuestos de silicio (Si), son sustituyentes se siguen las reglas clásicas de IUPAC para compuestos orgánicos.



ETILDISILANO



HEXAFLORODISILOXANO



DIBUTILDICLOROSILANO

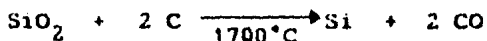
III OBTENCION DE CLOROSILANOS Y SILOXANOS

La manufactura de la amplia gama de silicones es una operación un tanto compleja que involucra una amplia tecnología.

Una planta de silicones produce cientos de productos entre los cuales se cuentan elastómeros, fluidos, resinas, grasas, antiespumantes y emulsiones. Al mismo tiempo, muchas veces hay productos experimentales que están en diferentes estados de desarrollo comercial.

El punto de partida en el proceso de producción de los silicones es la obtención de silicio metálico. Se debe eliminar todo el oxígeno existente en el dióxido de silicio (SiO_2) y llevar el silicio a su estado elemental como silicio metálico, estado en el cual, no se encuentra en la naturaleza. (39)

Esta transformación se lleva a cabo en un horno eléctrico, en el que se alimenta cuarzo y carbón. El oxígeno se elimina en forma de monóxido de carbono. La reacción que se lleva a cabo en el horno es la siguiente:



El silicio forma una capa fundida en el fondo del horno, una vez enfriado se descarga y posteriormente se muele y tamiza hasta obtener un polvo fino listo para pasar al-

siguiente paso del proceso.

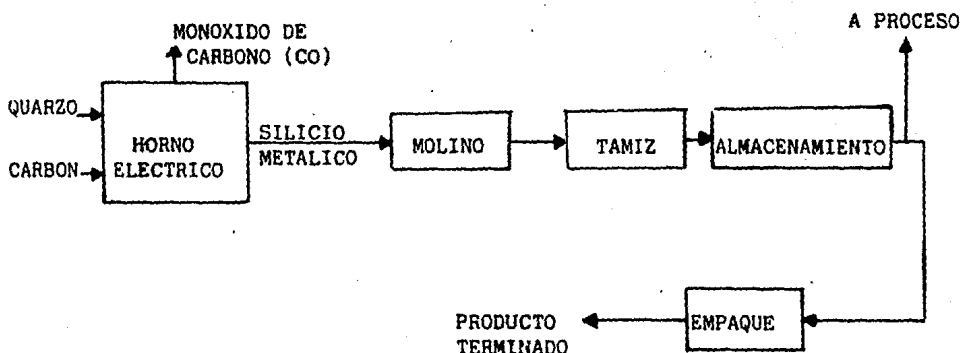


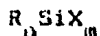
Fig. 3.1. DIAGRAMA DE BLOQUES PARA EL PROCESO DE OBTENCION DE SILICIO METALICO

El siguiente paso es la producción de monómeros orgánicos siliconados que son indispensables para la obtención de la amplia gama de polímeros de silicón. Para esto se requiere de una gran variedad de monómeros. El principal problema se centra en la unión de los grupos orgánicos directamente a los átomos de silicio mediante enlaces Si-C. La presencia de dichos enlaces, que no se encuentran en la naturaleza, hacen de los silicones polímeros diferentes a los demás compuestos de silicio. (4)

Para obtener dicha variedad de monómeros se cuenta con las siguientes unidades funcionales: $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}-$, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}-$, $\text{CH}_3\text{HSiO}-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}-$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}-$, y otras más. Estas unidades no son compuestos-

químicos reales, sino unidades que al unirse forman estructuras poliméricas.

Cuando nos referimos a monómeros organosiliconados estamos hablando de un compuesto del tipo:



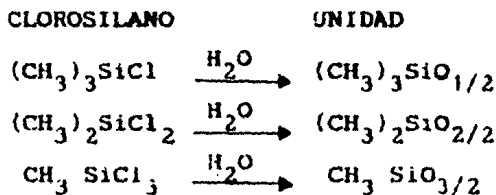
Donde: $R = CH_3-, H-, C_6H_5-, C_2H_3-, C_2H_5-, \text{C}_6\text{H}_5$

$X = Cl$

$0 < n < 4 ; 0 < m < 4$

y $n + m = 4$

Este compuesto es llamado genéricamente organoclorosilano. Dependiendo del número de átomos de cloro presentes en un organoclorosilano, se encuentran tres tipos de unidades monoméricas que son: (40)



En este paso del proceso los organoclorosilanos obtenidos se separan en dos grupos:

- El primer grupo esta formado principalmente por intermedios difuncionales que se utilizan en la producción de fluidos, elastomeros, antiespumantes, grasas, gomas y compuestos elastoméricos.

- El segundo grupo consiste en una mezcla de unidades di y tri funcionales que son la base para la producción de resinas de silicón.

La figura 3.2 nos da una idea general del proceso de obtención de monómero e intermedios. En el desarrollo de este capítulo se hace referencia a esta figura, con la finalidad de ubicar cada uno de los productos en estudio en el contexto global de los métodos de obtención de clorosilanos.

3.1 METODO DIRECTO

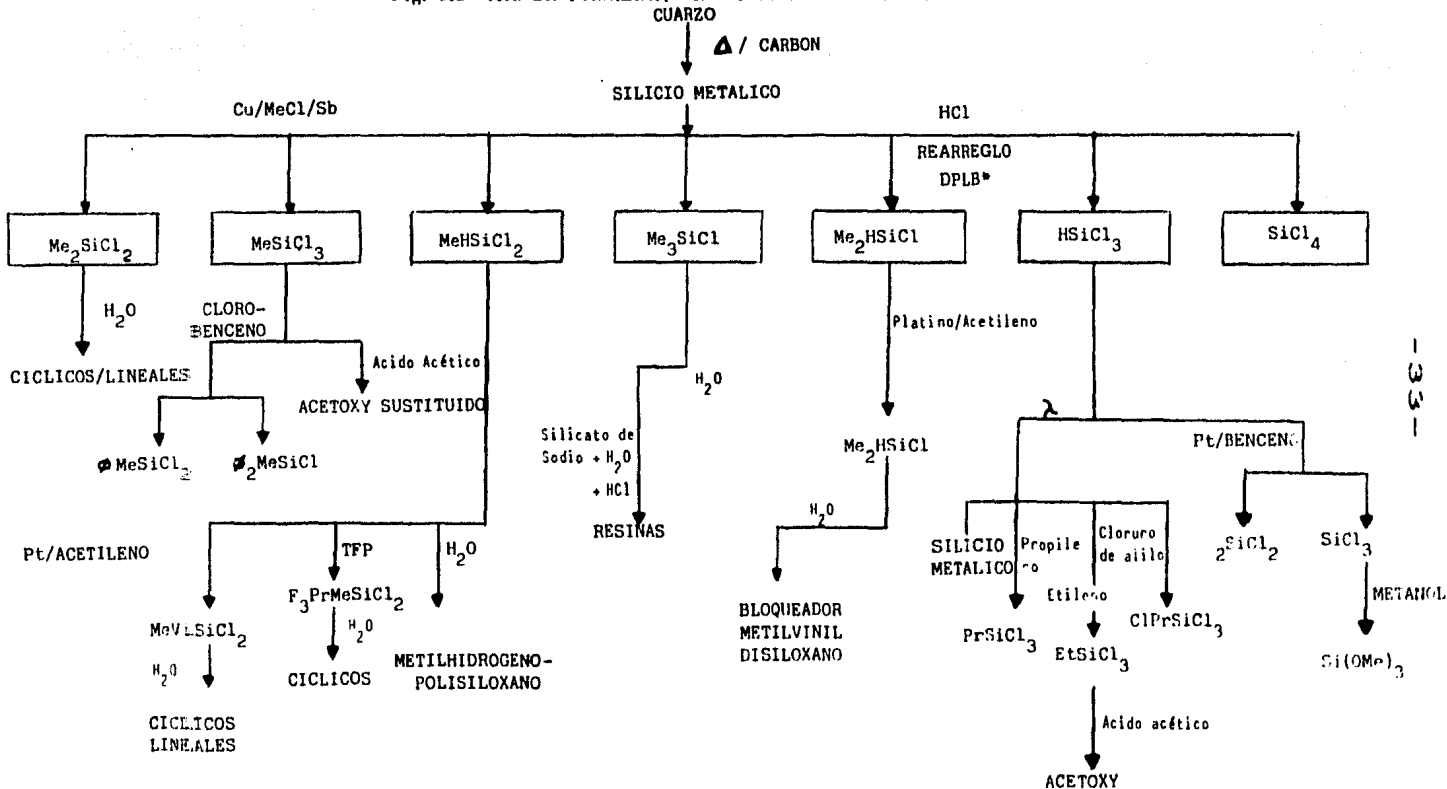
Industrialmente el método más utilizado para la producción de organoclorosilanos es el llamado método directo. Este método es simple en concepto y complejo en su química. Aquí se utiliza un reactor de cama fluidizada, donde el silicio metálico en polvo se alimenta al reactor al mismo tiempo que un catalizador y un haluro orgánico (HCl) en forma gaseosa se pasa a través del metal. (46)

En una de las reacciones se produce triclorosilano (HSiCl₃), que es llamado algunas veces Hidrógeno-Triclorosilano. La reacción básica es:



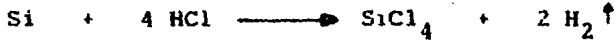
Como en la mayor parte de los procesos de silicón, esta no es la única reacción que se lleva a cabo en el reactor, otra reacción cuantitativa que ocurre es cuando reac-

Fig. 3.2 ARBOL. FAMILIAR DE MONOMEROS E INTERMEDIOS.



NOTA: * Usados como Me_2SiCl_2 y Me_3SiCl

cionan cuatro moléculas de HCl con una de silicio. El producto es tetraclorosilano o tetracloruro de silicio.



En este método, el SiCl_4 se considera un subproducto. Normalmente se obtiene entre 7-8 % del total del efluente como SiCl_4 . La mezcla de HSiCl_3 , SiCl_4 y otros subproductos se separa por destilación. El HSiCl_3 se utiliza en otros procesos, mientras que el SiCl_4 se recupera y comercializa. Este proceso se muestra gráficamente en la figura 3.1.7. (39)

Otra reacción que se lleva a cabo en lecho fluidizado es la siguiente:



También aquí se obtiene una mezcla de productos entre los cuales destacan por su importancia :

MeSiCl_3	(Metilclorosilano)
Me_2SiCl_2	(Dimetildiclorosilano)
Me_3SiCl	(Trimetilclorosilano)
MeHSiCl_2	(Metilhidrógenodiclorosilano)

En esta reacción se obtienen otros subproductos, la composición de la mezcla de estos se puede controlar en cierta medida manteniendo los siguientes factores:

- Temperatura de reacción
- Flujo de alimentación de MeCl

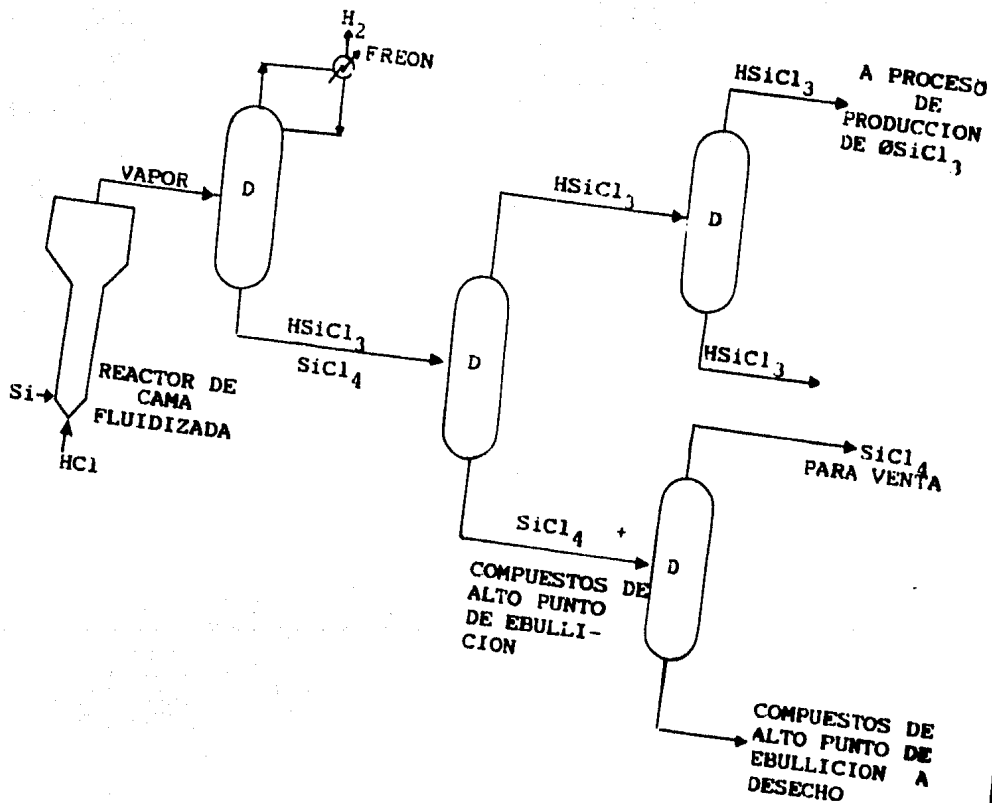


Fig. 3.1.1 Producción de HSiCl_3 y SiCl_4

- Tipo de catalizador utilizado
- Cantidad de catalizador a utilizar

Para esta reacción, el catalizador utilizado, por lo general, es cobre pulverizado o una sal de cobre. Esta reacción se lleva a cabo a 300°C cuando se utiliza cloruro de metilo y a 55°C cuando se usa clorobenceno para la obtención de fenilclorosilanos, la temperatura depende también del haluro que se utilice, del catalizador y de la cantidad de silicio. La reacción se puede llevar a cabo sin catalizador, pero a una temperatura mayor, con el consiguiente aumento en la descomposición y degradación del haluro orgánico para formar una mayor cantidad de subproductos. La función del catalizador es la de ayudar a que la reacción se lleve a cabo a menor temperatura previniendo la descomposición del MeCl (Haluro orgánico). (38)

Esta reacción desprende una cantidad considerable de calor. El calor de formación del $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ a partir de -- MeCl + Si a 300°C es de cerca de 80 kcal/gmol. Esto es suficiente para elevar la temperatura de la mezcla reaccionante varios cientos de grados si el calor producido no se remueve eficientemente. Debido a que la proporción de subproductos se incrementa rápidamente con temperaturas altas, esta es una consideración importante al operar el proceso.

Cuando se quieren trabajar haluros orgánicos diferen

tes al MeCl, como por ejemplo clorobenceno o cloruro de vinilo, se requieren temperaturas de operación mucho más altas. El hecho de manejar temperaturas altas nos acarrea problemas de descomposición, como ya se mencionó anteriormente, de ahí que para producir organoclorosilanos con grupos sustituyentes diferentes a metilo, se emplean otros métodos que se estudiarán más adelante. (46)

Una vez que se tiene la mezcla de clorosilanos donde se encuentran los cuatro más importantes y otros subproductos, ésta es enviada a separación por destilación, una vez en la destilación se encuentran dos fracciones que son conocidas como productos de bajo punto de ebullición del proceso directo (DPLB) y la otra que es clorometildisilanos (MCDS), - Esta última se separa antes de enviar la mezcla principal a fraccionamiento.

El fraccionamiento en componentes individuales se -- lleva a cabo en columnas de destilación en un proceso continuo. Los puntos de ebullición de los metilclorosilanos obtenidos son muy cercanos, lo que hace que la separación sea difícil y se requiera de un fraccionamiento muy cuidadoso y -- preciso para obtener componentes individuales de la pureza -- requerida en operaciones posteriores. (39)

En la tabla 3.1.1 se muestran algunas propiedades de los clorosilanos:

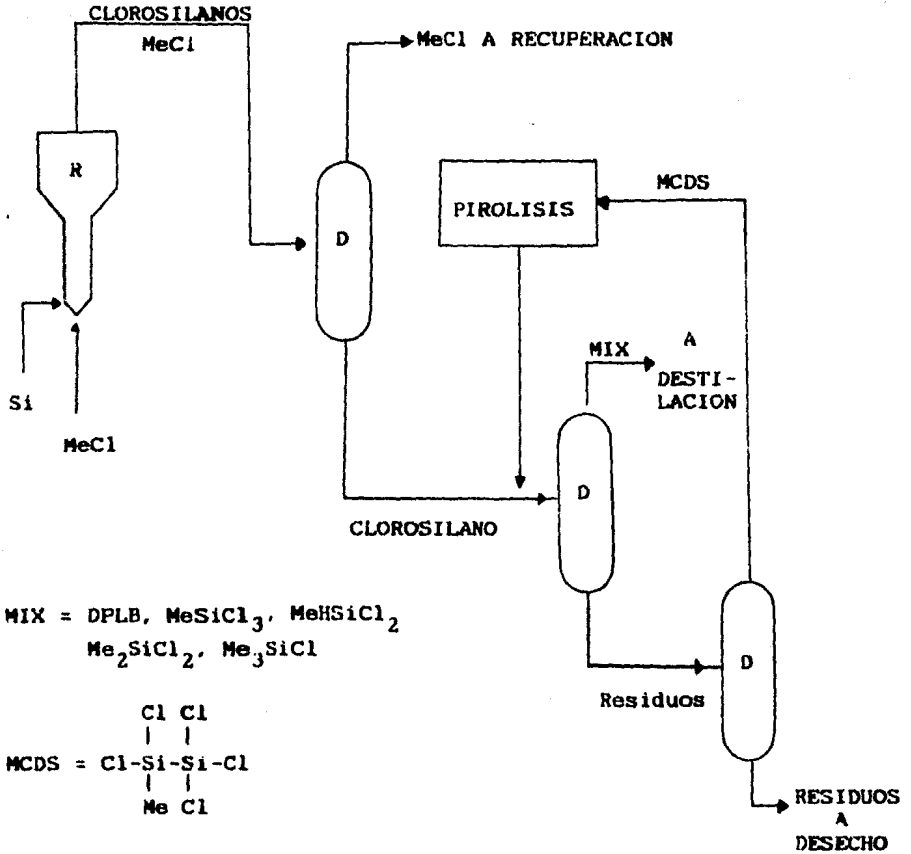
COMPUESTO	Peb (°C)	GRAVEDAD ESPECIFICA
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	26.5	0.65
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	57.3	0.85
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	70	1.06
$(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$	65.7	1.27
$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$	41	1.10
SiCl_4	57.6	1.50
HSiCl_3	33	1.34
$\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3$	144	1.58
$(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_3$	113	0.72

Tabla 3.1.1 PROPIEDADES DE CLOROSILANOS

A lo largo del proceso los metilclorosilanos se deben manejar muy cuidadosamente, ya que pueden reaccionar en forma espontánea con agua para producir ácido hidroclicórico, causando problemas con personas y equipo. La obtención de metilclorosilanos se muestra en forma gráfica en la figura 3.1.2. y su proceso de separación en la figura 3.1.3 .

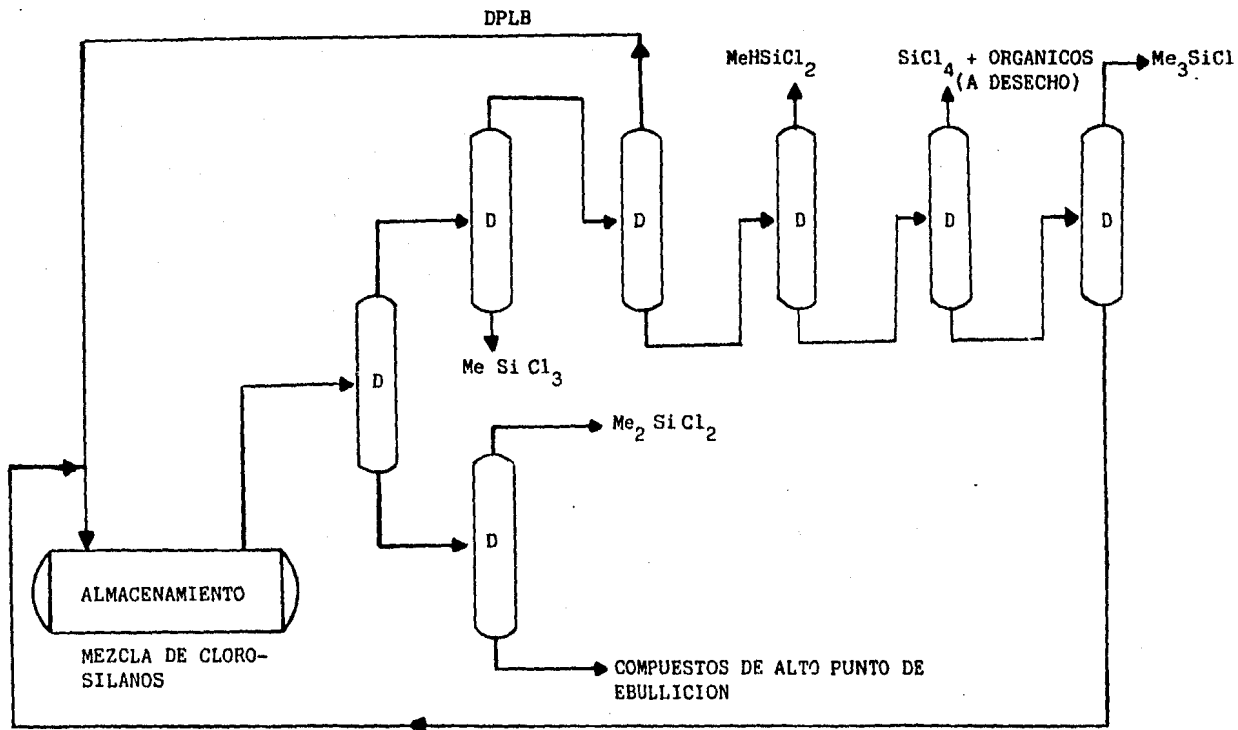
3.2 METODO INDIRECTO O DE GRIGNARD

El método clásico y primer método usado a nivel industrial para la manufactura de silicones es el método de grignard o indirecto. Algunos grupos orgánicos, como por ejemplo grupos fenilo, son difíciles de unir al átomo de silicio me-



DPLB = Compuestos de bajo punto de ebullición del proceso directo

FIG. 3.1.2. OBTENCIÓN DE METILCLOROSILANOS.



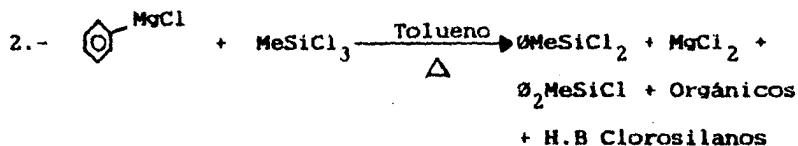
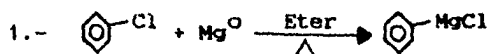
MEZCLA: MeSiCl_3 , Me_2SiCl_2 , Me_3SiCl , MeHSiCl_2 , DPLD, SiCl_4 , ORGANICOS.

Fig. 3.1.3 DESTILACION DE CRUDO DEL PROCESO DIRECTO (DPC)

diante reacciones químicas ordinarias. Para poder hacer esta unión se utiliza la reacción de Grignard. La función del reactivo de grignard es la de sustituir un grupo orgánico por uno o más átomos de cloro en un clorosilano. Este método es llamado indirecto, ya que la reacción se lleva a cabo en más de un paso, mientras que en el método directo las reacciones entre HCl o MeCl con Si son en un sólo paso. (38)

Para ejemplificar el método indirecto, utilizamos el proceso de obtención de fenilmetildiclorosilano ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$).

Las reacciones básicas que se llevan a cabo son las siguientes:

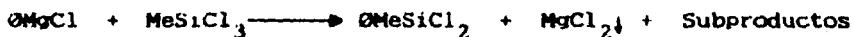


En este método, el primer paso involucra la producción del reactivo de grignard:



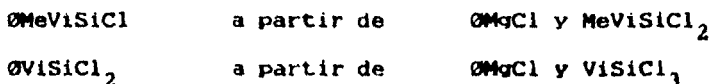
Clorobenceno + Magnesio Metálico \longrightarrow Cloruro de Fenilmagnesio
(Reactivo de Grignard)

El Magnesio, que viene en barras, se fragmenta y alimenta al reactor cubriéndose con éter anhidro. El clorobenceno es la fuente de obtención del grupo fenilo. Cuando el cloro se remueve del C_6H_5Cl un grupo fenilo queda libre para reaccionar con el clorosilano en el segundo paso de la reacción:



Esta reacción es llamada de acoplamiento. Después de esta reacción, la mezcla de productos y el $MgCl_2$ se separa por filtración. La mezcla, que contiene $OMeSiCl_2$, éter, benceno, clorobenceno y $O_2MeSiCl$, se destila para obtener el producto deseado. En la figura 3.2.1 se ilustra la obtención de $OMeSiCl_2$, mientras que en la figura 3.2.2 se muestra la recuperación de $O_2MeSiCl$ de los desechos del proceso de obtención de $OMeSiCl_2$. (46)

Este mismo proceso se utiliza para la síntesis de los siguientes productos:



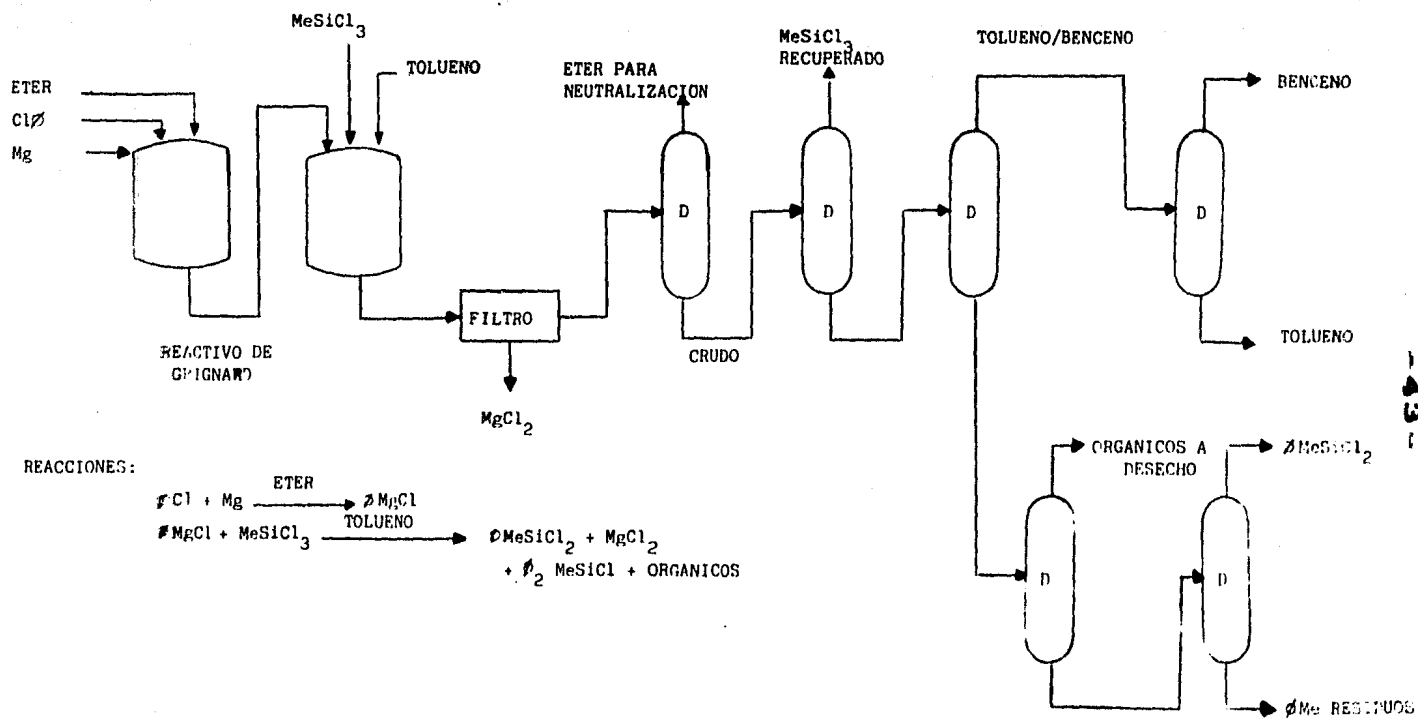
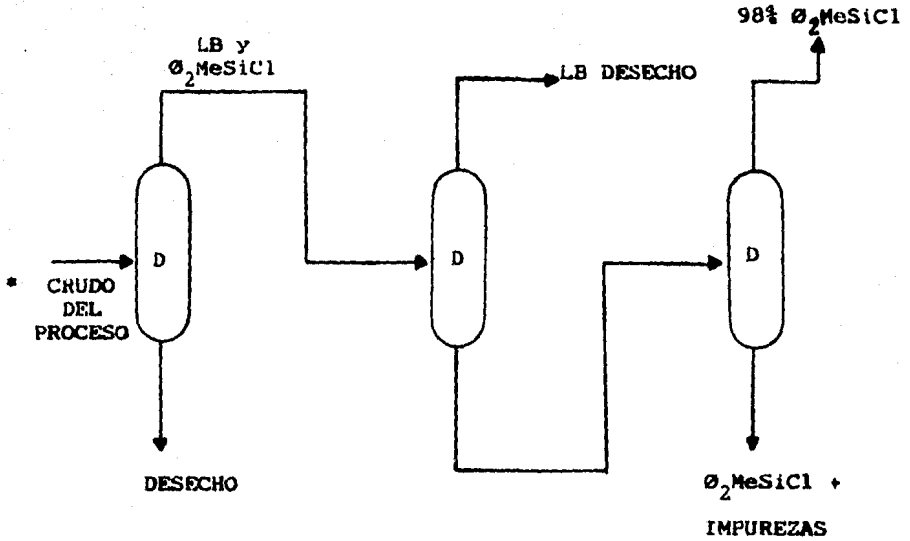


Fig. 3.2.1. OBTENCIÓN DE FENILMETILDICHLOROSILANO.



* de la corriente D_2Me residuos
(Fig. 3.2.1)

Fig. 3.2.2 RECUPERACION DE DIFENILMETILCLOROSILANO
(D_2MeSiCl)

3.3 ADICION DE COMPUESTOS SI-H A OLEFINAS INSATURADAS

Existe un tercer método para la síntesis de clorosilanos que consiste en la adición de compuestos que contienen enlaces Si-H, como por ejemplo HSiCl_3 o MeSiHCl_2 a un compuesto olefínico o acetilénico, es decir, hidrocarburos insaturados en las terminales. (21)

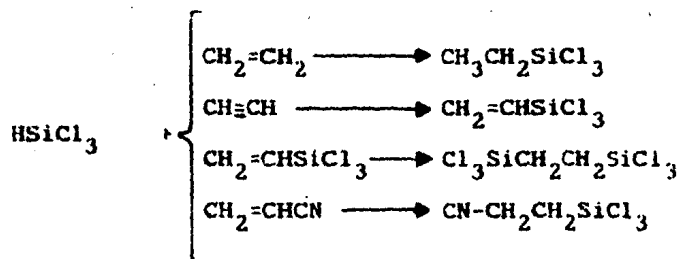
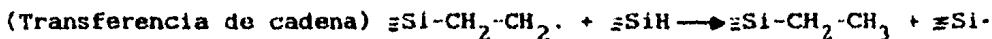
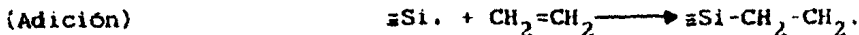
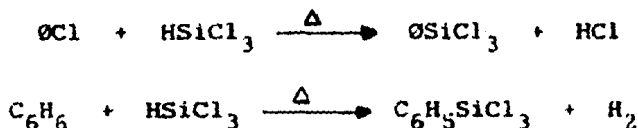


Fig. 3.3.1 REACCIONES TÍPICAS

Este tipo de reacciones, se sabe que son vía radicales libres, de tal manera que depende de la formación del radical libre $\equiv\text{Si}^\cdot$, que se genera térmicamente, por radicales γ o por peróxidos:



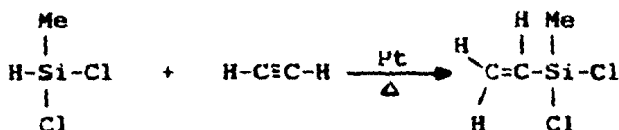
Estas reacciones se pueden catalizar también con platino o bases orgánicas. Encontramos otras dos reacciones que se basan en este método:



Los silanos que contienen el enlace Si-H, requerido para este tipo de reacciones, se obtienen del proceso directo. El más común es el triclorosilano que viene de la reacción de HCl ↑ con silicio metálico. Se dispone de una cantidad considerable de HSiMeCl₂ que también es un subproducto del proceso directo. Enseguida se muestran los procesos de obtención de los principales organosilanos que se pueden obtener por este método. (46)

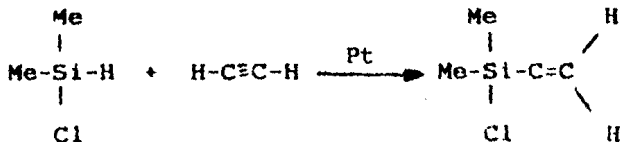
Para la obtención de metilvinildiclorosilano, se utiliza acetileno como grupo orgánico, MeHSiCl y platino como catalizador.

La reacción que se lleva a cabo es :



Esta reacción se esquematiza en la fig. 3.3.2 .

En la producción de Me₂ViSiCl se lleva a cabo la siguiente reacción, que se muestra gráficamente en la figura 3.3.3 .



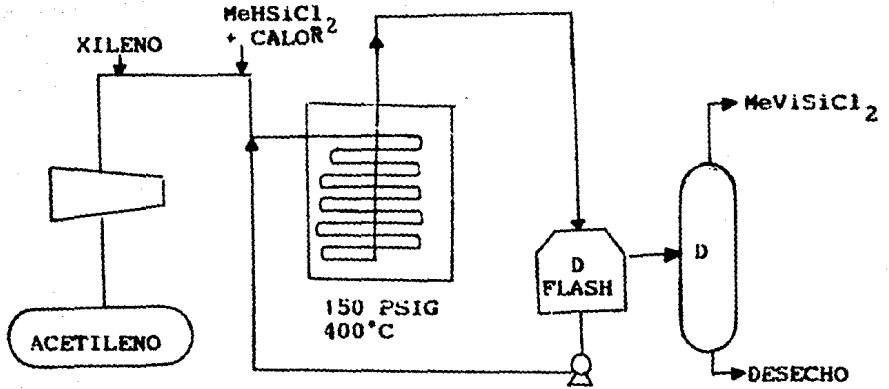


Fig. 3.3.2 OBTENCION DE METILVINILDICLOROSILANO (MeViSiCl₂)

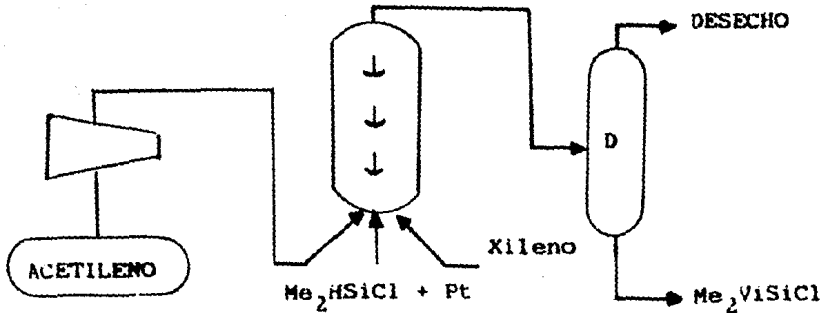


Fig. 3.3.3 OBTENCION DE DIMETILVINILCLOROSILANO (Me₂ViSiCl)

Algunos clorosilanos se manufacturan mediante una reacción de adición, donde un doble enlace orgánico reacciona -- con HSiCl_3 en presencia de platino y calor. Lo que sucede en realidad es que el doble enlace se rompe y se enlaza al átomo de silicio, mientras que el hidrógeno del silicio se enlaza al carbono. Esto se muestra en la fig. 3.3.4 . (38)

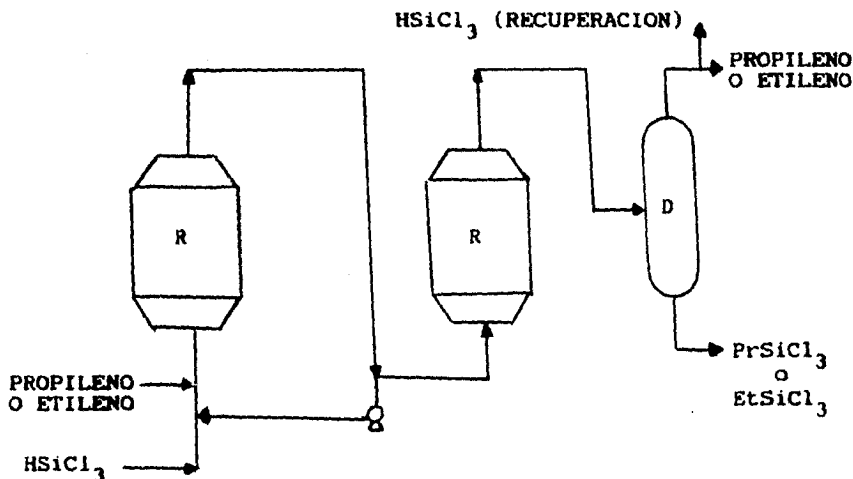
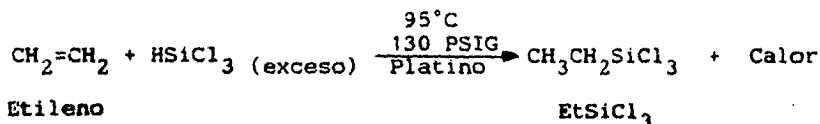
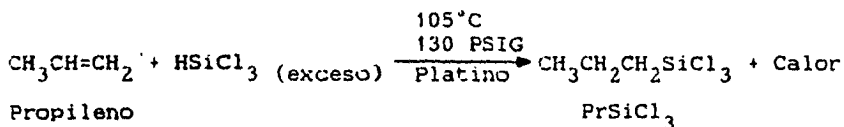
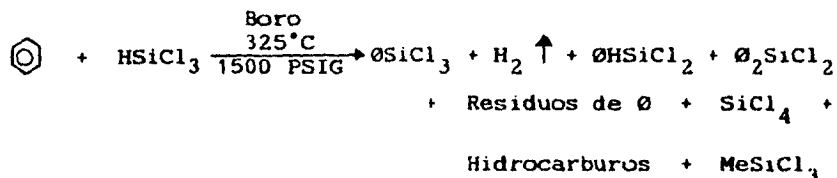


Fig. 3.3.4 OBTENCION DE PROFILTRICLOROSILANO/ETILTRICLOROSILANO ($\text{PrSiCl}_3/\text{EtSiCl}_3$)

Mencionamos anteriormente, que este es un método alternativo para la producción de fenilclorosilanos. Como producto principal se encuentra el $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ y como subproductos se obtiene $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$ y $\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_2$.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



El inconveniente de esta reacción, es que requerimos condiciones extremas de reacción, así como también se encuentra el hecho de que hay gran número de subproductos que requieren un complicado proceso de separación.

En la figura 3.3.5 se presenta el proceso de obtención de feniltriclorosilano y difenildiclorosilano.

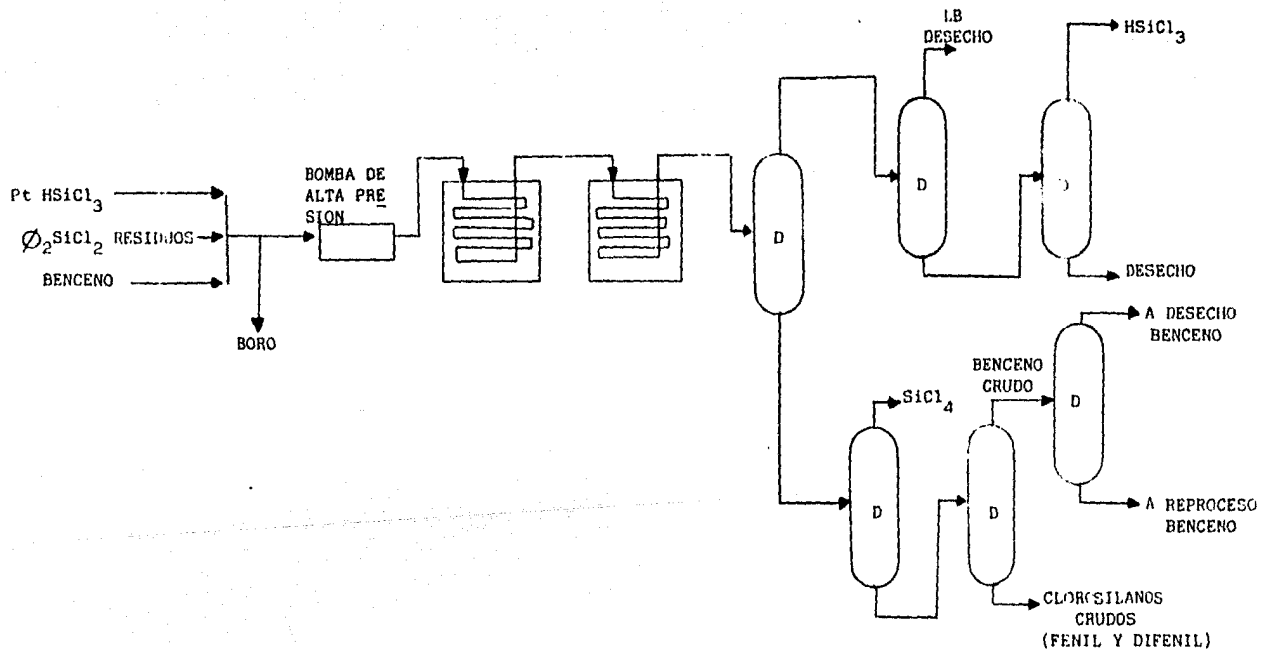


Fig. 3.3.5. OBTENCIÓN DE FENILTRICHLOROSILANO Y DIFENILDICHLOROSILANO.

3.4 HIDROLISIS DE CLOROSILANOS

El siguiente paso en la manufactura de silicones es la conversión de clorosilanos a siloxanos. La obtención de aceites o fluidos y de elastómeros se realiza simplemente mediante una hidrólisis de clorosilanos. Las condiciones no son -- realmente determinantes, ya que las propiedades de los productos finales se controlan en los pasos subsiguientes del -- proceso. Mientras que en la manufactura de resinas, el método de conversión a siloxanos tiene un efecto más directo en la calidad de los productos finales siendo, en este caso, la hidrólisis un paso que requiere una mayor atención. (39)

Aquí, se lleva a cabo una típica reacción de hidrólisis cuando se adiciona agua a una cantidad determinada de -- clorosilanos, en este caso, se reemplaza uno o más átomos de cloro de la molécula del clorosilano por un radical -OH de una molécula de agua. Esta reacción ocurre en dos pasos para producir un enlace siloxano.

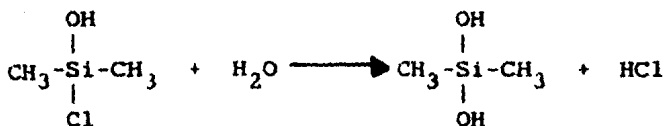
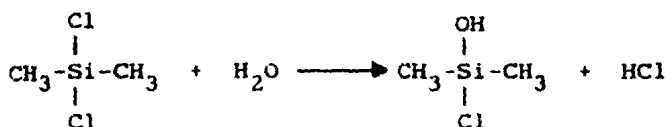


En la reacción anterior solo se muestra al cloro unido al silicio. Los otros enlaces pueden ser ocupados por radicales metilo, fenilo, propilo o algunos otros grupos orgánicos. En este tipo de reacciones, el único enlace que se rompe es-

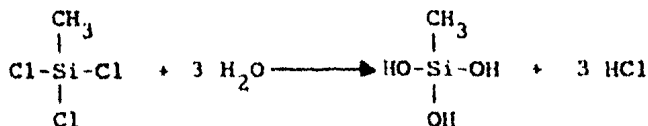
el enlace Si-Cl, debido a que tiene una energía de enlace menor. Cualquier otro grupo sustituyente permanecerá unido al silicio en la formación del producto de la hidrólisis que es llamado silanol.

Cuando se hidrolizan clorosilanos que contienen más de un átomo de cloro, se produce un nuevo compuesto que tiene - aún uno o más enlaces Si-Cl. Estos compuestos se hidrolizan - más lentamente que el clorosilano inicial. (46)

Veamos el caso específico del dimetildiclorosilano:



Un diclorosilano que reacciona con agua forma un disilanol, ya que ambos átomos de cloro se eliminan en la reacción global, lo mismo sucede cuando un triclorosilano se hidroliza:

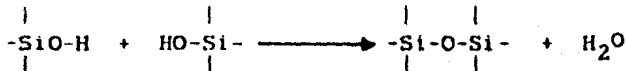


El producto formado es un trisilanol o un triol. En este caso es un metiltriol, que se puede escribir en forma condensada como $\text{MeSi}(\text{OH})_3$. Debemos hacer notar que cada reacción involucra un número suficiente de moléculas de agua que reaccionan con el o los átomos de cloro presentes en el clorosilano.

La hidrólisis de clorosilanos produce como subproducto ácido clorhídrico en forma gaseosa. Generalmente se utiliza un exceso de H_2O para prevenir la presurización del equipo con la formación del HCl gaseoso, asegurando, al mismo tiempo, una hidrólisis completa. El exceso de H_2O no altera la cantidad total de HCl formado, ayudando a obtener una solución diluida al final. Si no se usa suficiente H_2O , se obtiene un producto parcialmente hidrolizado y una solución más concentrada de HCL. (38)

3.5 CONDENSACION A SILOXANOS

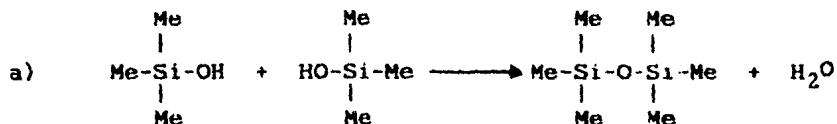
Los silanoles o hidroxisilanos obtenidos de la hidrólisis de clorosilanos tienden a condensarse unos a otros, eliminando agua, para formar siloxanos. Una reacción típica de condensación es la siguiente:



En la reacción de hidrólisis sólo reaccionan los átomos de cloro, mientras que en la reacción de condensación, solamente los grupos OH reaccionan. En la reacción anterior-únicamente se muestran las entidades reactivas unidas a los átomos de silicio.

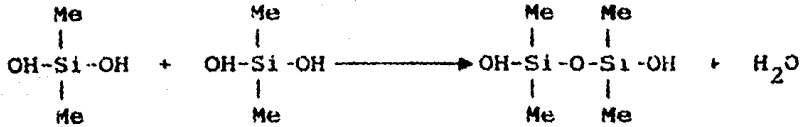
En la condensación de silanoles cualquier ácido puede actuar como catalizador. El HCl formado durante la hidrólisis cataliza la reacción haciendo que la condensación se lleve a cabo a mayor velocidad. (22)

El tipo de silanol con el que se inicie determinará el tipo de estructura del siloxano que se obtenga. Enseguida se presentan algunos casos específicos:



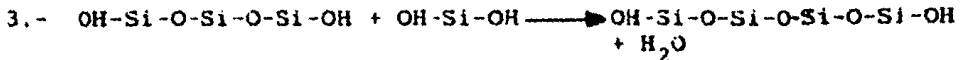
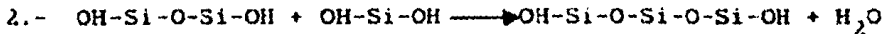
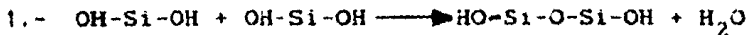
En este caso, el hexametildisiloxano producido, no tiene posibilidades de seguir condensándose, ya que no hay grupos reactivos (OH). Así que es el único producto que se obtiene.

- b) Cuando se utiliza un diol, la reacción inicial es la siguiente:

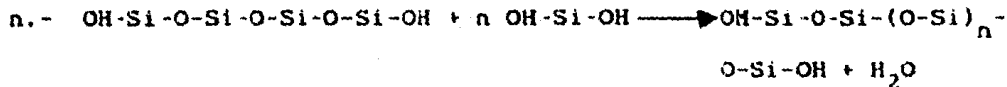


Aquí, la reacción entre los grupos OH es la misma, formando un enlace Si-O-Si y condensando una molécula de agua.

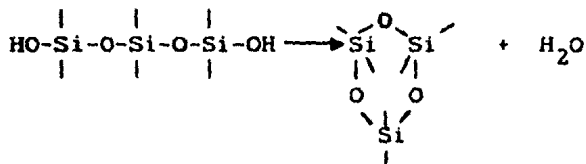
El punto importante es que ahora si se encuentran grupos OH reactivos en los extremos de la molécula, que pueden seguir condensándose con otras moléculas que tengan también grupos OH. Abreviando esta reacción repetitiva, encontramos lo siguiente:



.
. .
. .
. .



En cada reacción se obtiene una estructura siloxano más larga, en otras palabras, nos encontramos con una reacción de polimerización por condensación, en la cual se forman cadenas lineales. Cualquiera de estas moléculas lineales que contengan tres o más átomos de silicio puede formar estructuras cíclicas si sus extremos reaccionan de la siguiente manera:



- c) Si un triol (silanol con tres grupos OH), reacciona -- con otro del mismo tipo, ocurre la siguiente reacción:



De nuevo, se encuentra el mismo componente, es decir, - la formación de un enlace siloxano y la eliminación de una molécula de H₂O. Pero ahora el producto tiene grupos reactivos tanto en los extremos como en la parte lateral. Esta estructura también tendrá sucesivas reacciones de condensación, pero-

a diferencia del caso anterior, formara polimeros ramificados ya que no sólo crece lateralmente, sino en varias direcciones al mismo tiempo. A mayor número de grupos OH, se presenta una mayor ramificación. (39)

3.6 CASOS ESPECIALES

En algunos casos, para la obtención de ciertos productos, es necesario que en lugar de cloro se encuentre unido un grupo metoxi al silicio en el silano correspondiente. (46)

Esto se lleva a cabo mediante una reacción de metoxilación, como se muestra en la siguiente reacción:

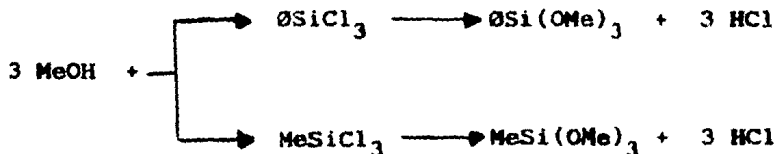


Fig. 3.6.1 REACCION DE METOXILACION

Como segundo caso especial, mencionamos otra reacción importante, en la cual se produce acetoxisilanos. Estos productos encuentran su mayor uso en la producción de selladores de curado a temperatura ambiente. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:

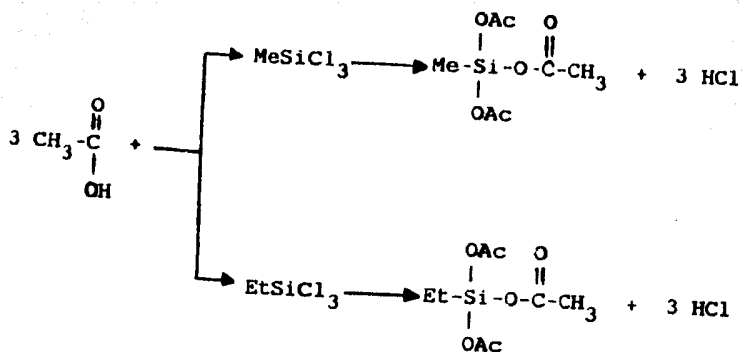


Fig. 3.6.2 OBTENCION DE ACETOXISILANOS

IV USOS Y APLICACION DE LOS SILICONES

4.1 APLICACIONES GENERALES

Las variaciones de las propiedades físicas y químicas de los silicones, que van desde vapores hasta sólidos o de químicos reactivos a polimeros inertes, permiten valiosas combinaciones de propiedades que son difíciles de encontrar en cualquier otro tipo de materiales ya sea naturales o sintéticos. Esto ha traído como consecuencia el desarrollo de una amplia gama de productos disponibles comercialmente; dichos materiales han venido a satisfacer un sinnúmero de necesidades tanto a nivel industrial como doméstico.

Resulta un tanto difícil el hacer una clasificación de los silicones por aplicaciones o por grupos de productos sin encontrar un traslape entre ellos, ya que en algunos casos un producto tiene más de una aplicación o para una aplicación determinada se cuenta con más de un producto disponible.

De una forma general, los silicones se pueden clasificar de dos maneras:

A) Por aplicaciones industriales

En esta clasificación se incluyen un gran número de industrias en las que se usan uno o más productos.

INDUSTRIA	PRODUCTO
- Química/Petroquímica	Elastómeros Fluidos Emulsiones Antiespumantes Clorosilanos
- Construcción	Resinas Fluidos Elastómeros
- Alimenticia y Médica	Elastómeros Fluidos Antiespumantes
- Eléctrica	Elastómeros Resinas Grasas Dieléctricas Compuestos
- Electrónica	Elastómeros Silicio Metálico Resinas Fluidos Clorosilanos
- Metalúrgica	Elastómeros Resinas Fluidos

INDUSTRIA	PRODUCTO
- Minería	Elastómeros Resinas Fluidos
- Manufactura de Moldes	Elastómeros Fluidos
- Pinturas	Resinas Clorosilanos Fluidos
- Papel	Elastómeros Fluidos Resinas Antiespumantes
- Plásticos y Hulera	Emulsiones Fluidos de alta viscosidad (Gomas) Fluidos Clorosilanos
- Fibras (Textil y Pielés)	Fluidos Elastómeros Emulsiones
- Cosmética	Fluidos Emulsiones Antiespumantes

B) Por grupos de productos

GRUPO	USO
- Químicos (Silanos)	Intermedios
- Elastómeros	Moldeo, Extrusión, Inyección Cables Recubrimientos
- Resinas	Aislamiento Eléctrico Laminado, Moldeo Películas de Desprendimiento Películas Protectoras Repelentes de Agua
- Fluidos	Dieléctricos Hidráulicos, Humectantes Lubricantes Antiespumantes Repelentes de Agua Desmoldantes Surfactantes
- Grasas	Lubricantes Dieléctricas Mecánicas
- Adhesivos/Selladores	Eléctricos Mecánicos

Para completar esta clasificación, se puede mencionar que los adhesivos, selladores y grasas se emplean en el mantenimiento de equipos e instalaciones necesario en prácticamente todas las industrias incluyendo las aquí descritas.

Estas dos clasificaciones son muy completas, sin embargo, existe el inconveniente de que no hay una interrelación entre ellas. Es decir, si consultamos la primera sólo tendremos una idea de la industria en la que tienen aplicación dichos materiales. Por otro lado, al observar la clasificación por grupos de productos tendremos únicamente idea de los usos que cada producto puede tener.

Por lo mencionado anteriormente, se hace necesario relacionar ambas clasificaciones en una tabla que incluya los productos en forma genérica, las aplicaciones y las industrias de tal forma que se integre una guía, que permita tener una definición más clara de su interrelación. Lo cual se muestra en la tabla 4.1.1. (39)

Hasta este punto hemos logrado hacer un desglose completo de los usos y aplicaciones de todos los productos en forma genérica, sin hablar todavía de aplicaciones y productos específicos. Debido al alcance de este trabajo, solamente se hablara en forma particular de las aplicaciones industriales que tienen en México una importancia significativa desde el punto de vista comercial.

PRODUCTO	APLICACION	INDUSTRIAS											
		Química/Petroquímica	Construcción	Alimenticia y Médica	Eléctrica	Electrónica	Minería	Metalúrgica	Manufactura de Moldes	Pinturas	Papel	Plásticos y Huleira	Fibras (Textil y Pieles)
Químicos	Intermedios Reactivos	X				X				X			
Elastómeros	Moldeo, Extrusión, Inyección	X	X	X	X	X	X		X				
	Cables, Alambres				X	X	X				X		
	Recubrimientos				X	X				X	X		
Resinas	Aislamiento Eléctrico			X	X	X	X			X			
	Laminado Moldeo					X					X		
	Revestimientos de Desprendimiento	X		X						X			
	Películas Protectoras	X	X			X				X			
	Repelentes de Agua		X						X			X	
Fluidos	Dieléctricos				X								
	Hidráulicos, Humectantes												
	Lubricantes	X			X	X		X	X		X	X	X
	Antiespumantes	X		X				X		X		X	X
	Repelentes de Agua		X									X	X
	Desmoldantes									X	X		X
	Aditivos										X		X
	Surfactantes										X		X
Grasas	Dieléctricas	X			X								
Adhesivos/Selladores/Grasas Lubricantes		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Tabla 4.1.1 USOS Y APLICACIONES DE LOS SILICONES

4.2 RECUBRIMIENTOS DE PAPEL

Los silicones juegan un papel muy importante en la industria de los recubrimientos de papel. Se usan como películas de desprendimiento en un gran número de productos, entre los que podemos citar las etiquetas autoadheribles para identificación de productos, precios, calcomanías y toda clase de cintas de empaque. También minimizan la adhesión de materiales pegajosos como asfalto, adhesivos orgánicos, alimentos, hules crudos, y otros muchos materiales.

En la figura 4.2.1., se muestra el laminado clásico que se usa en materiales autoadheribles. El papel base, una vez recubierto con una película delgada de un polímero de Silicón se puede almacenar en forma de rollos o bien, procesado en línea. Para un gran número de aplicaciones, sin este paso, sería imposible manejar o almacenar este tipo de materiales. El punto clave consiste en manejar una fuerza de despegue tal, que mantenga adherido el laminado durante su manejo y que en el momento de ser utilizado sea fácilmente desprendido. (14)

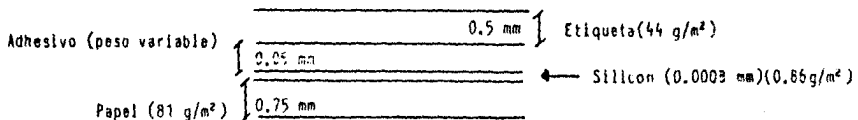


Fig. 4.2.1 LAMINADO AUTOADHERIBLE

4.2.1 Propiedades Físicas

Una de las propiedades físicas que contribuyen a las características del desprendimiento, es la baja energía superficial de los polímeros de polidimetilsiloxano que se usan. Dicha energía está en el rango de 22 a 24 dinas/cm, mientras que la mayoría de los adhesivos orgánicos se encuentran entre 30 y 35 dinas/cm. Esta diferencia previene la adhesión entre ambos sustratos, permitiendo únicamente la adhesión suficiente para mantener ambas superficies en contacto.

Al ser los silicones compuestos no polares, no se encuentran altas fuerzas de atracción con otras moléculas. El polidimetilsiloxano es un material incompatible con polímeros orgánicos, que son en los que se basan los adhesivos sensitivos a la presión. Sin embargo, es compatible con solventes alifáticos o aromáticos de tal forma que el polímero requiere poca energía para activar un flujo viscoso facilitando así su aplicación en películas delgadas.

El desprendimiento de un adhesivo sensible a la presión se ve afectado por una serie de factores que modifican el valor de la fuerza necesaria para desprender el adhesivo de la película de silicon, dicha fuerza es llamada fuerza de despegue. Estos factores se enlistan en la tabla 4.2.1.1.

NATURALEZA DEL ADHESIVO

- Forma Química
- Espesor
- Diluyente

CARACTERISITCAS DEL LAMINADO

- Tipo de Papel
- Tiempo de Vida del Laminado
- Espesor
- Método de Aplicación

**NATURALEZA DE LA PELICULA
DE SILICON**

- Composición Química
- Peso de la Película
- Continuidad de Película
- Grado de Curado
- Densidad de Entrecruzamiento

OPERACION DE LAMINADO

- Velocidad
- Temperatura
- Dimensiones Físicas

VARIACIONES DE SUSTRATO

- Porosidad
- Aspereza

Tabla 4.2.1.1 FACTORES QUE AFECTAN LA FUERZA DE DESPEGUE

De entre todos los factores antes mencionados, se centra la atención en la naturaleza de la película de silicón. Uno de los factores más importantes, es el número de entrecruzamientos por unidad de volumen en la película curada. La densidad de entrecruzamiento es una función del peso molecular del polímero y de la cantidad y estructura del entrecruzamiento.

La relación entre estos dos parámetros, ofrece la ventaja de poder variar las características del desprendimiento (fuerza de despegue), desde muy bajo o fácil de desprender - hasta muy alto o difícil de despegar.

En la figura 4.2.1.1, se ilustra cómo el peso molecular del polímero determina la densidad de entrecruzamiento y el comportamiento del desprendimiento.

Entre mayor sea el peso molecular, se requerirá de una fuerza de despegue mayor para un adhesivo dado y viceversa.

El tener un polímero de alto peso molecular, implica cadenas de gran longitud, lo que ofrece una mayor flexibilidad, dicha flexibilidad permite una mayor penetración del adhesivo en el silicón, que cuando se tienen moléculas más pequeñas con una densidad de entrecruzamiento mayor.

Esta variedad de entrecruzamiento permite que se tengan diferentes valores de fuerza de despegue en un mismo sustrato, es decir, se puede tener una fuerza de despegue alta usando un polímero de alto peso molecular o una fuerza baja con un polímero de menor peso molecular. (14)

4.2.2 Propiedades Químicas

El sistema completo de este tipo de recubrimientos consiste de un polímero reactivo, un entrecruzador y un catalizador. Hay dos sistemas de curado disponibles, que dependen del grupo reactivo unido al polímero. El primer sistema se basa en una reacción de condensación y el otro sistema en --

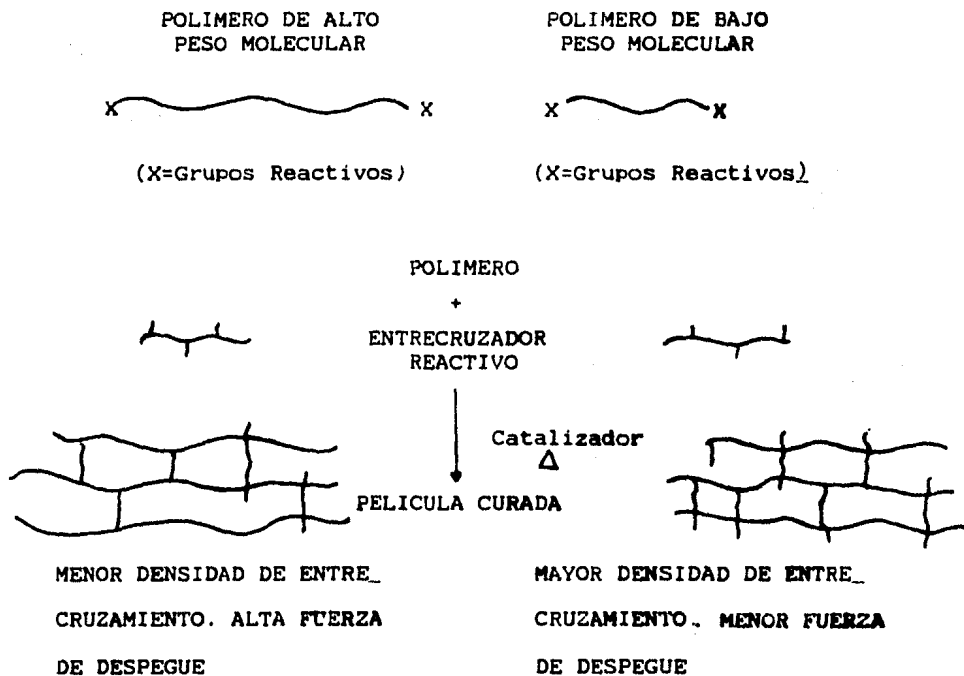


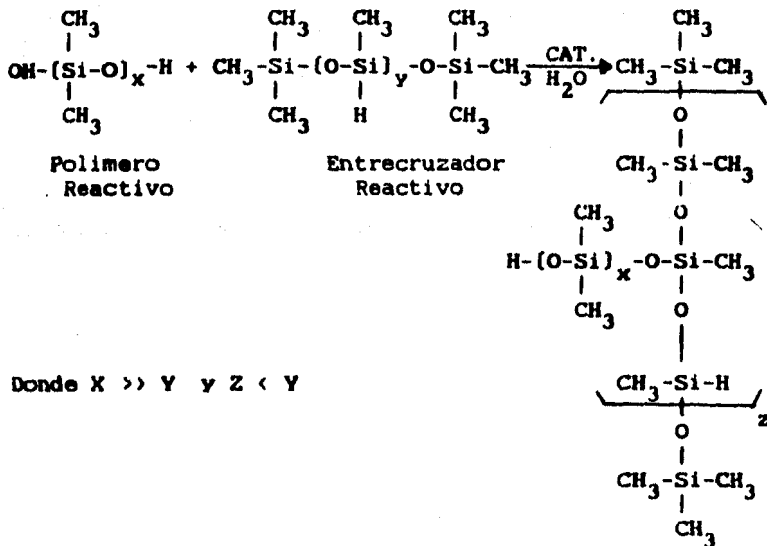
Fig. 4.2.1.1 EFECTO DEL ENTRECRUZAMIENTO EN LA FUERZA DE DESPEGUE

una reacción de adición. El sistema de condensación es el más antiguo y por consiguiente el que tiene una tecnología más desarrollada. El sistema de adición se desarrolló en Europa y Japón principalmente, para ser usado en sistemas base solventes. Actualmente ya se encuentran sistemas libres de solvente y también emulsiones.

Aunque es más caro que el sistema de condensación, el -

curado por adición ofrece algunas ventajas. Se genera un mayor control sobre las características del despegue, ya que no hay un post-curado, lo que implica que una vez que la película está totalmente curada no hay variaciones en la fuerza de despegue. (14)

Comenzaremos por describir el sistema de curado por condensación. La reacción se lleva a cabo entre un polímero reactivo, cuyos grupos sustituyentes son -OH terminales, y un entrecruzador reactivo también, en presencia de un catalizador. Para que la reacción se lleve a cabo es necesaria la presencia de humedad. La humedad de la atmósfera es normalmente suficiente.



Esta reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente,-

por lo que el catalizador se debe agregar hasta que el baño este listo para usarse.

El calor acelera la reacción y el silicón cura en un promedio de 20 a 30 segundos a una temperatura entre 120 y 150°C. Esto se muestra gráficamente en la siguiente figura:

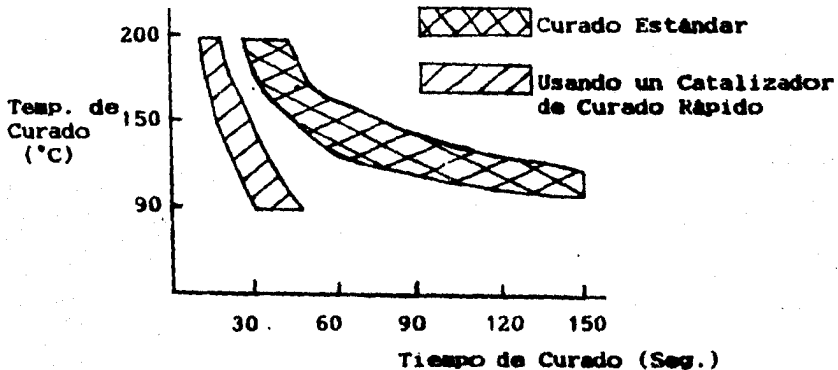


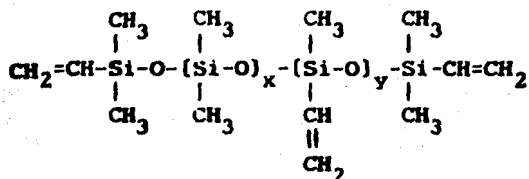
FIG. 4.2.2.1 TIEMPO DE CURADO TÍPICO COMO FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

El catalizador más comúnmente usado es un diacetato de dibutil estaño, aunque también se pueden utilizar esteres de dialquilestaño. Se pueden usar algunos aditivos para alargar la vida del baño y controlar la reacción. Tanto en sistemas base solvente como emulsiones, el sistema por condensación ofrece una mayor flexibilidad en tiempos de curado y temperaturas que el sistema por adición.

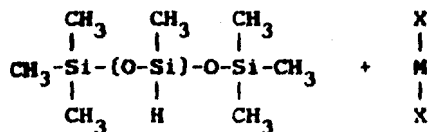
En el sistema por adición un polimetilvinilsiloxano -- reacciona con un entrecruzador reactivo en presencia de un catalizador de metal noble. En este caso, el catalizador es un complejo metálico de platino o radio que se usa en propor

ciones de 1-100 PPM promoviendo la adición y como resultado el curado.

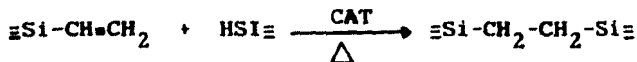
Los sistemas de adición curan en 30 segundos a temperaturas que van entre 120 y 175°C, formando un polímero entrecruzado tridimensional con enlaces Si-C-C, en contraste con los enlaces Si-O-Si formados en la reacción de condensación. El tipo de polímero vinil sustituido utilizado es el siguiente:



Que reacciona con un entrecruzador reactivo en presencia del catalizador:



La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



4.2.3 Tipos de Recubrimientos

Los tres tipos básicos de recubrimientos de despegue - utilizados en la industria del papel se pueden catalogar por la forma en que se aplican en: base solvente, emulsiones base agua y libres de solvente que se aplican al 100% de sólidos.

Los sistemas base solvente son los más flexibles, fáciles de aplicar y actualmente cuentan con un 65% del mercado global. Sin embargo, el uso de este tipo de sistemas esta en decadencia debido a las regulaciones anticontaminantes y el aumento en los costos de solventes hidrocarbonados y la energía. (27)

Los sistemas base emulsión son tan antiguos como los - base solvente, pero los problemas en el método de aplicación para algunos sustratos ha limitado su uso a sólo un 15% del mercado global. Las limitaciones que presentan los sistemas - base solvente permiten un crecimiento gradual de estos sistemas base emulsión.

Finalmente, los sistemas libres de solvente que tienen en el mercado solamente 10 años representan aproximadamente un 20% del total. Como es de esperarse, su participación en el mercado esta creciendo por razones de economía y ecología.

4.2.4 Aplicación de los Recubrimientos

Para la aplicación de este tipo de películas hay dos - operaciones básicas, que son en línea y fuera de línea. En -

una operación fuera de línea únicamente se aplica la película de silicón. Fig. 4.2.4.1

El adhesivo y el papel superficial son colocados en el rollo de papel siliconado en una operación subsecuente.

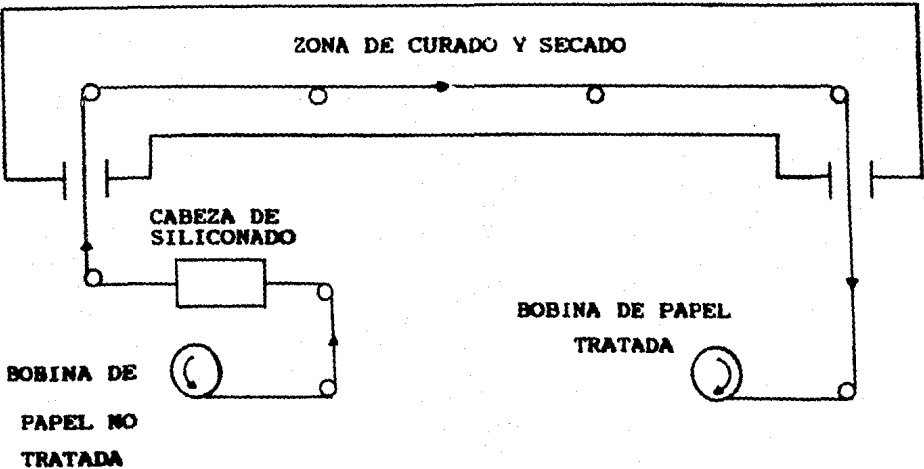


Fig. 4.2.4.1 APLICACION FUERA DE LINEA

El proceso en línea, cuenta con dos o tres cabezas --- aplicadoras y una estación de laminado. El laminado completo es hecho en una sola etapa, que es una operación continua. Primero se aplica el silicón y se cura. Posteriormente se aplica el adhesivo al sustrato ya siliconado para finalmente laminar el papel superficial al adhesivo. (14)

4.3 INDUSTRIA TEXTIL

Es generalmente aceptado que una tela necesita ser permeable al vapor de agua para prevenir la incómoda sensación de humedad que aparece cuando se usa bajo diferentes condiciones. Hay una idea equivocada en lo que concierne al mecanismo de transferencia del vapor de agua a través de una tela. Se asume que la facilidad de la tela para "respirar" es idéntica a su permeabilidad al aire, esto no es verdad, ya que el aire y el vapor de agua pasan a través del tejido de diferentes maneras. Todas las fibras textiles, sin importar su composición y estructura física, son permeables al aire por lo que la permeabilidad al aire se debe completamente a la estructura y es independiente del tipo de fibra usado.

La permeabilidad al vapor de agua es distinta, ya que la mayoría de las fibras textiles son capaces de absorber -- cierta cantidad de humedad del aire adyacente es decir, --- entre mayor humedad tenga el aire la fibra absorberá más vapor. Cuando el cuerpo esta sujeto a una gran actividad se genera una alta concentración de vapor de agua entre el cuerpo y la ropa. Dicha concentración es mayor que la del aire exterior debido a la transpiración del cuerpo, entonces las fibras permiten el vapor hacia el aire exterior al mismo tiempo -- que permiten el paso entre ellas. (33)

Por lo anterior, la velocidad con la cual el vapor pasa a través de la tela depende de la naturaleza de la fibra. Con fibras hidrofóbicas la velocidad es muy baja, mientras -

que con fibras hidrófilicas es relativamente mayor. Por ejemplo, una tela de algodón de tejido cerrado tiene una permeabilidad al aire muy baja pero, debido a la naturaleza hidrofílica de las fibras de algodón, tienen una alta permeabilidad al vapor del agua, lo cual implica una gran comodidad para vestir.

Debido a que todas las fibras textiles tienen una alta capacidad de absorción de agua, la mayor parte de las telas deben ser tratadas especialmente con la finalidad de que sean las indicadas para fabricar prendas que protejan de la intemperie.

En general, se usan dos tipos de telas impermeables:

- Telas tratadas con un acabado repelente al agua.
- Telas tratadas en una de sus superficies con una capa continua de un elastómero o polímero sintético.

El primer tipo de telas son cómodas para vestir, ya que su porosidad no se ve afectada en esencia. En cambio, bajo condiciones severas sólo ofrece una protección muy ligera. También, en el proceso normal de lavado en seco el acabado es removido o contrarrestado por residuos de jabones para lavado en seco.

El segundo tipo ofrece una protección bajo cualquier condición pero, este comportamiento tiene la desventaja de que no permite el paso del vapor de agua hacia el exterior.

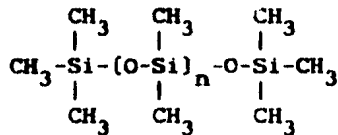
Las emulsiones de silicón y las soluciones base solvente tienen un lugar predominante como tratamientos repelentes

al agua de tejidos sintéticos y mezclas sintético-celulósicas debido a las siguientes ventajas que ofrecen:

- Alto grado de repelencia
- Alta resistencia a las manchas de sustancias acuosas
- Manejo totalmente suave
- Mejora las propiedades físicas
 - Aumenta la resistencia a la abrasión
 - Mayor esfuerzo de desgarre
 - Aumenta la resistencia a las arrugas
 - Mayor facilidad para el cosido

4.3.1 Química

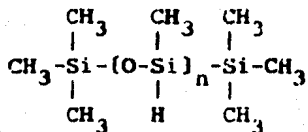
Los polímeros de silicón más adecuados para la manufactura de acabados repelentes de agua son los dimetilpolisiloxanos.



POLIDIMETILSILOXANO

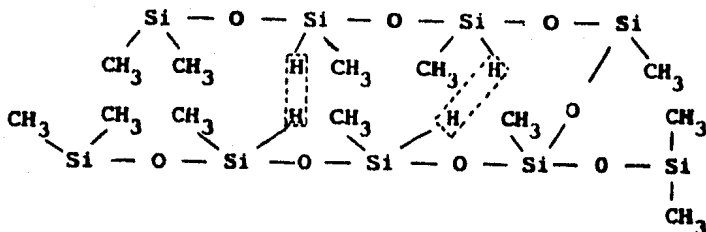
Este tipo de fluidos es utilizado como agente suavizante en una amplia variedad de repelentes de agua que son usados en cualquier tipo de fibras, ya sea naturales o sintéticas.

Otro tipo de fluidos usados son los llamados reactivos. En este caso específico el material utilizado es el metilhidrógenopolisiloxano.



METILHIDROGENOPOLISILOXANO

El metilhidrógeno polisiloxano reacciona con calor en presencia de un catalizador teniendo el siguiente tipo de estructura:



En esta estructura se forman nuevos enlaces Si-O, así como puentes de Hidrógeno que ocasionan que la molécula tome la orientación mostrada en la figura anterior.

Las propiedades impartidas por el tratamiento de Silición se relacionan con la naturaleza de la película que rodea cada una de las fibras que forman el tejido. La superficie-hidrofóbica formada por los grupos metilo da como resultado una alta tensión interfacial, así como también un alto ángulo de contacto con el agua. Estos factores son los que propician la repelencia y resistencia a las manchas en todo tipo de telas. Al mismo tiempo, las fibras tratadas muestran una baja fricción entre ellas, lo cual imparte suavidad y un fácil manejo.

4.3.2 Tipos de Recubrimientos

Este tipo de acabado se puede dar mediante dos métodos de curado que son:

- Aplicación de una resina que cura con la humedad del ambiente.
- Aplicación del polímero lineal, formando la resina - mediante la adición de un catalizador y el suministro de calor.

En el primer caso, los Silicones curados con la humedad del aire, se conocen como acabados de baja temperatura, ya que sólo requieren que el vehículo (agua o solvente) se evapore para obtener las características finales sin requerir de

un post-curado.

En la aplicación del polímero lineal hay un entrecruzamiento posterior, que se lleva a cabo mediante la adición de un catalizador y calor, formando la resina in situ.

La elección del catalizador juega un papel muy importante en las propiedades finales del tejido. Estos se pueden dividir en cuatro grandes grupos, que son:

A) Sales Metálicas Inorgánicas.- Como ejemplo tenemos el Oxicloriguro de Zirconio. Estos materiales requieren de una alta temperatura de curado. Entre los inconvenientes que tienen, se encuentran cambios de color muy pronunciados, difícil manejo y baja estabilidad del baño.

B) Compuestos Organometálicos.- Requieren menores temperaturas de curado que los anteriores, con menores cambios de color y un manejo más suave. El compuesto más utilizado es el Octoato de Zinc.

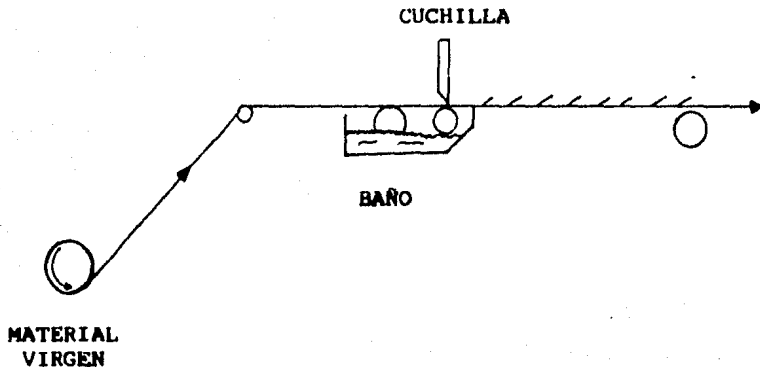
C) Esteres Organometálicos.- Estos requieren bajas temperaturas de curado, dando una muy buena repelencia al agua con el inconveniente de cambios de color muy fuertes en la tela.

D) Resinas Orgánicas Policondensadas.- En esta clasificación se encuentran las epóxiamidas, que son menos activas que los catalizadores organometálicos, con la ventaja de una mayor estabilidad de baño. El acabado final es el que ofrece el más rápido lavado en seco. (39)

4.3.3 Métodos de Aplicación

Existe una gran diversidad de métodos de aplicación para este tipo de recubrimientos. Aquí solamente se mencionan los tres métodos que se usan con más frecuencia.

A) Cuchilla Flotante.- En este método el espesor de la película viene dado por la presión de la cuchilla y la tensión de la tela, este método es comúnmente utilizado para telas de tejido abierto.



B) Cuchillas Invertidas.- Aquí el espesor de la película viene dado por la presión que ejerce la cuchilla sobre el sustrato. El silicón se aplica con un rodillo inmerso como en el caso anterior.

4.4 ANTIESPUMANTES EN LA INDUSTRIA DEL PETROLEO

Otra de las aplicaciones importantes de los silicones es como antiespumante. Su función es la de controlar o eliminar la formación de espuma de una manera eficaz sin alterar o contaminar productos o procesos.

Las principales características de los antiespumantes de silicón, son las siguientes:

- Actúan rápida y eficientemente con bajos costos
- No se descompone a las temperaturas de proceso
- Actúan física y no químicamente, evitando así la -- contaminación del proceso
- Permiten utilizar los procesos a toda su capacidad, -- obteniendo así, una mayor producción en un tiempo -- más corto.
- Ofrecen una gran versatilidad en diferentes procesos petroquímicos.

4.4.1 Teoría de la Espuma

La presencia de espuma causa a menudo serios proble-- mas en la operación de algunos procesos petroquímicos, fre - cuentemente no se le reconoce como la causa de un problema - particular. Entre estos problemas está la reducción de la ca - pacidad de un equipo, la presurización, baja eficiencia en - procesos de separación, etc. Muchas operaciones se llevan a - cabo en sistemas cerrados y es solamente, cuando se detecta-

un problema de este tipo, que se piensa es la espuma como causante del problema. (13)

Los líquidos puros no producen espumas estables. Termodinámicamente la formación de espuma se puede describir por la ecuación:

$$G = \sigma \Delta A$$

donde: G = Energía libre de Gibbs

σ = Tensión superficial

ΔA = Cambio en el área interfacial

La ecuación anterior representa el cambio de energía libre para un sistema de un componente a temperatura y presión constantes. Como todos los sistemas se mueven hacia el estado de menor energía, cualquier cosa que tienda a incrementar el área interfacial o la tensión superficial, desestabilizará la espuma. (35)

Sin embargo, un soluto que disminuya la tensión superficial (un surfactante) estabilizará la formación de espuma. Cuando un surfactante está presente en un proceso, ya sea en forma natural o adicionado intencionalmente, se presenta el fenómeno de espumado.

Existen varios medios para controlar la espuma. A continuación tratamos en forma breve algunos de estos procedimientos.

Una de las formas de prevenir el espumado, es removiendo el agente que estabiliza la espuma, antes de que ésta se forme, mediante un método mecánico. Esto se logra simplemente

mediante un filtrado que selectivamente remueve el agente estabilizante, reduciendo o eliminando dicho problema. Este método, presenta el inconveniente de que no siempre es posible la remoción de dicho agente por este medio.

Otro de los medios usados, es la adición de antiespumantes que controlan químicamente el proceso de espumado. A menudo existe confusión entre los términos antiespumante y desespumante. Un antiespumante es un material que se agrega al sistema antes de que se forme la espuma, inhibiendo de esta manera su formación, mientras que un desespumante se agrega después de que la espuma se ha formado.

Para que un antiespumante trabaje en forma efectiva, debe cumplir con cuatro requisitos básicos:

- Insolubilidad en el sistema
- Menor tensión superficial que el medio
- Rápida dispersión
- Químicamente inactivo

La acción de antiespumado se puede llevar a cabo de dos maneras:

a) El antiespumante penetra la interfase líquido-gas esparciéndose espontáneamente sobre la superficie, causando de esta manera la ruptura de la superficie.

b) Cuando el esparcimiento sobre la superficie es limitado, se forma una monocapa mixta que consta de moléculas de antiespumante y surfactante de propiedades superficiales diferentes, reduciendo así la estabilidad de la monocapa, cau-

sando el rompimiento de la burbuja.

La insolubilidad del antiespumante es muy importante -- para el control eficiente de la espuma. Un antiespumante, --- con su baja tensión superficial, puede convertirse en un pro-- motor si es soluble en el medio. El principal beneficio de-- la insolubilidad es un aumento en la eficiencia. (34)

En sistemas acuosos, los Silicones son por naturaleza-- insolubles y son bases ideales para la manufactura de anties-- pumantes. En sistemas no acuosos, a menudo, el único anties-- pumante efectivo es uno elaborado a base de Silicones; por -- ejemplo, en la separación de gas y crudo, sólo se pueden u-- sar antiespumantes de Silicón a niveles entre 1 y 10 PPM. En sistemas acuosos, la concentración usada se encuentra en ni-- veles de 50 PPM o menos. Mientras que en antiespumantes orgá-- nicos, con menos eficiencia, se usan en niveles que van entre 100 y 1000 PPM, con el inconveniente de que a estos niveles-- puede haber contaminación del proceso.

4.4.2 Tipos de Antiespumantes

Los antiespumantes de Silicón se pueden dividir en tres amplias categorías:

A) Fluidos.- Aquí se incluyen los polímeros básicos --- (Polidimetilsiloxano), así como también polímeros modificados en los cuales, algunos grupos metilo se sustituyen por otros-- grupos orgánicos para dar al antiespumante propiedades espe-- ciales.

B) Compuestos.- Estos son una combinación de un fluido y Silica como carga. Los compuestos no son simplemente una mezcla física de Silica y Silicón, ya que se presenta cierto nivel de enlace químico como resultado del proceso de manufactura.

C) Emulsiones.- Una emulsión es una dispersión estable de un compuesto en agua. Este es un material manufacturado para facilitar la dispersión del antiespumante en sistemas donde no es fácil la dispersión de los anteriores.

Al considerar los tres tipos de antiespumantes de Silicón, se debe tomar en cuenta el tipo de sistema al que se va a adicionar, para esto se toman en cuenta dos tipos de sistemas: Acuoso y No acuoso.

Para sistemas orgánicos no polares (no acuosos), el espumado se puede controlar con una gran eficiencia, utilizando bajas concentraciones de polidimetilsiloxano.

Debido a que los Silicones por su naturaleza cubren la mayor parte de los requerimientos teóricos, se deben tomar en cuenta la insolubilidad y método de adición: La solubilidad es normalmente controlada por el peso molecular o viscosidad del Silicón. A mayor peso molecular o viscosidad, el antiespumante es más eficiente y menos soluble.

En sistemas acuosos o en sistemas orgánicos polares, por lo general se usan compuestos antiespumantes. El medio orgánico polar puede o no contener agua, el compuesto antiespumante es a menudo usado en forma de emulsión, ya que su

dispersión en un medio acuoso es más fácil. (34)

4.4.3 Adición del Antiespumante

Una vez que se selecciona el antiespumante correcto, éste se debe aplicar de una manera apropiada. El antiespumante, se debe agregar al medio espumante de tal manera que se obtenga una buena dispersión. Un antiespumante, que es efectivo a 1 PPM, puede llegar a requerir 1000 PPM si éste no está dispersado de una manera adecuada.

Para obtener una dispersión adecuada, el antiespumante es normalmente diluído antes de su adición y esta se hace en un punto del proceso donde se lleva a cabo un buen mezclado.

Como ejemplo se puede mencionar la dilución del polidimetilsiloxano en un solvente como diesel, para su uso en ciertos procesos.

Entre las concentraciones que se recomiendan, se tiene un mínimo de 5% y un máximo de 40% en peso.

Los compuestos antiespumantes, se disuelven en diesel o glicoles antes de su adición. Las emulsiones de Silicón se encuentran comercialmente en concentraciones de 10 a 30% en agua. Estas son generalmente diluídas en agua hasta un nivel de 2 a 5% antes de su adición.

Para obtener resultados óptimos, el antiespumante debe ser adicionado en forma continúa al proceso.

4.4.4. Aplicaciones Principales en la Industria del -- Petróleo

4.4.4.1 Separación Gas-Crudo

La aplicación más importante de los antiespumantes de Silicón en la industria del petróleo, es en la separación -- gas-crudo. El petróleo crudo que proviene de los pozos con-- tiene gas disuelto, que debe ser removido, pero se presentan severos problemas de espumado en el proceso de separación.

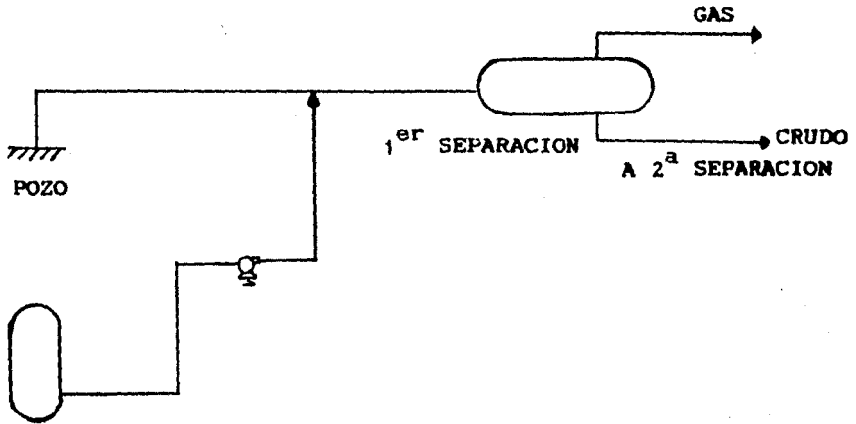
Los fluidos de Silicón se han usado durante muchos -- años para prevenir el espumado del crudo en los separadores, evitando así, el arrastre de crudo en la corriente de gas, - con lo cual se incrementa la eficiencia y capacidad de la se paración. En los pozos del Golfo de México se controla la es puma con el propósito de cuantificar en forma exacta la can tidad de petróleo que se embarca para exportación.

No todos los crudos producen una cantidad de espuma -- que se pueda considerar importante. La espuma crea problemas cuando el crudo contiene una mezcla de compuestos críticos, - que pueden ser naturales o productos químicos que se agregan cuando se tienen altas presiones o temperaturas en pozos de alta producción. (35)

Hasta el momento, el único material que se conoce como agente antiespumante en procesos de este tipo es el polidime tilsiloxano, en viscosidades, entre 12 500 y 60 000 cts.

En la figura 4.4.4.1, se presenta un sistema de inyec-

ción de Silicón para este tipo de procesos. El Silicón, normalmente, se disuelve en diesel a una concentración de 10 a 40% y se inyecta antes del primer tren de separadores. Los niveles de adición que se manejan son entre 1 y 10 PPM.



DILUCION
DE
SILICON

Fig. 4.4.4.1 PUNTO DE INYECCION DE SILICON EN UNA SEPARACION GAS-LIQUIDO

4.4.4.2 Purificación de Gas

En las plantas petroquímicas, a menudo se encuentran -- problemas de espumado. En el procesamiento de gas natural, se usan sistemas de absorción/regeneración como el que se muestra en la figura 4.4.4.2. Para la remoción de agua en estos -- sistemas se usa etilen o tetraetilenglicol. Para remover H_2S y/o CO_2 , se usan soluciones acuosas de Aminas, Carbonato de -- Potasio o algunas veces solventes polares.

Los inhibidores de corrosión y los hidrocarburos arrastrados son los primeros causantes del espumado. La presencia de espuma provoca altas pérdidas de solución, desviaciones en las especificaciones de los productos, pérdidas en producción y/o contaminación de las corrientes del proceso.

En este caso se utiliza una adición continua de antiespumante, usualmente una emulsión en el domo de la torre de absorción. Debido a que es un sistema orgánico polar o acuoso se usa un compuesto en forma de emulsión en lugar de un fluido. Algunas veces se usan antiespumantes orgánicos como alcoholes de alto peso molecular o glicoles pero se prefiere el uso de Silicones, debido a su alta eficiencia.(35)

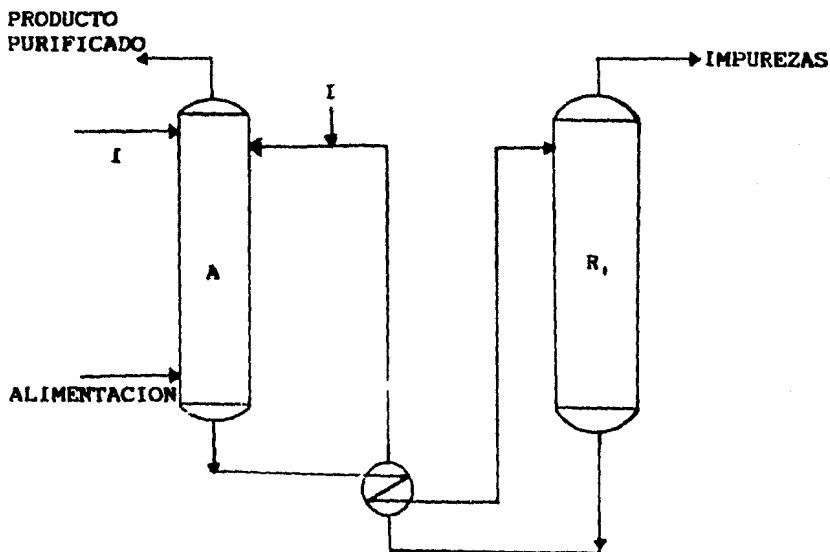


Fig. 4.4.4.2 PUNTO DE INYECCION DE SILICON EN UN SISTEMA DE PURIFICACION DE GAS

4.4.4.3 Coquizado

La mayor aplicación de los antiespumantes de Silicón - en refineries es en el proceso de coquizado. Las fracciones de alto peso molecular (crudos pesados), se convierten en -- productos útiles como son coque y productos volátiles reci-- clados mediante una pirólisis (desintegración térmica).

Un sistema de este tipo se muestra en la figura 4.4.4.3 La alimentación al tanque de coque entra a 500°C y el tiempo de residencia es tal que se produce coque sólido y los productos - volátiles se separan. Esta corriente de alimentación produce es puma al entrar al tanque.

En esta etapa se usa un fluido de Silicón como antiespu mante, con lo cual se logra obtener mayores velocidades de ali- mentación, mayor capacidad en el tanque y una reducción en las- incrustaciones formadas en las líneas de salida. Se hace una di- lución al 5% de polidimetilsiloxano de 60 000 a 125 000 cts. en diesel y se alimenta en la parte superior de los tanques de co- quizado en concentraciones de 10 PPM usualmente. Otra alterna- tiva, es la de alimentar la dilución antes del horno, aunque es más común la adición en el tanque. (35)

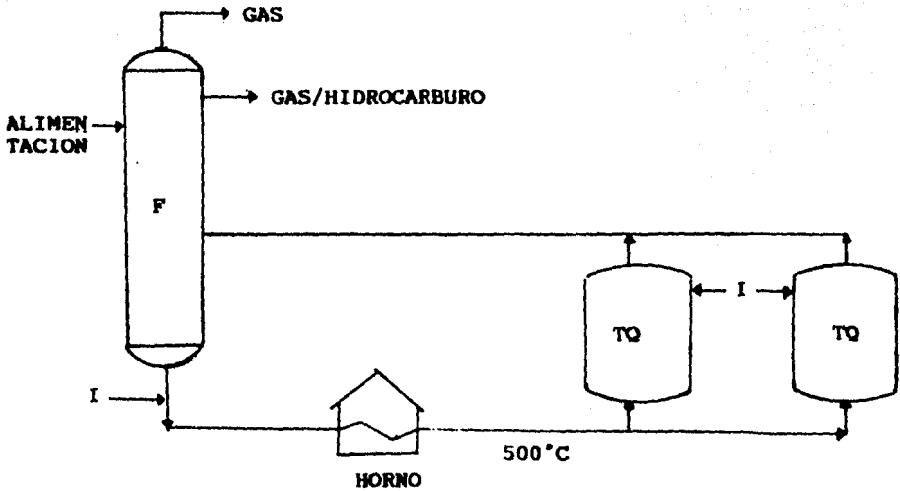


Fig. 4.4.4.3 PUNTOS DE INYECCION EN UN PROCESO DE COQUIFICACION DIFERIDA

4.4.4.4 Otras Aplicaciones

En los puntos anteriores, se han detallado las principales aplicaciones, sin embargo, existen otras aplicaciones como son: en la perforación de pozos, destilaciones, proceso de asfalto, extracciones de Benceno/Tolueno/Xileno (BTX), aceites lubricantes y muchos otros procesos petroquímicos. Estas aplicaciones no se detallan, ya que el alcance de este trabajo no lo permite.

4.5. AGENTES DE ACOPLAMIENTO EN LA INDUSTRIA DE LOS PLASTICOS (10)

La función de los agentes de acoplamiento es la de enlazar en forma estable dos superficies que de otra manera no se pueden unir o bien lo hacen en una forma débil. En plásticos reforzados o con cargas, se tiene una notable mejoría en el enlace entre las partículas inorgánicas y el polímero orgánico dando como resultado un tiempo de vida útil más largo.

La principal característica de los agentes de acoplamiento, es que tienen dos tipos de grupos reactivos diferentes que permiten la unión entre el polímero orgánico y la superficie inorgánica. El uso de resinas orgánicas y elastómeros unidos a superficies minerales como vidrio, cargas o metales, es muy importante en la tecnología de los materiales, ya que sus propiedades son retenidas durante un mayor tiempo, lo cual se refleja en una disminución de costos.

La inclusión de Silanos como agentes de acoplamiento en una formulación determinada trae una serie de beneficios, entre los que se encuentran los siguientes:

- Mejoramiento de las propiedades físicas, en particular los valores de esfuerzo de tensión, flexión y compresión.

- Retención de las propiedades del material en condiciones normales de trabajo y aún después de su exposición al tanque de humedad.

- Un tercer efecto es un aumento en la claridad de ---

ciertos materiales donde la resina y las cargas tienen índices de refracción similares. Después de moldear y enfriar, una pieza tiene esfuerzos internos debido a diferencias en los coeficientes de expansión térmica de sus componentes y como resultado, se encuentran pequeñas fracturas que ocasionan cierta opacidad.

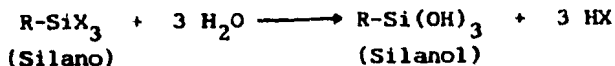
- Finalmente, colabora a una más fácil dispersión de las cargas, encontrándose un menor apelmazamiento y mejorando la dispersión en el polímero.

4.5.1 QUIMICA DE LA INTERFASE

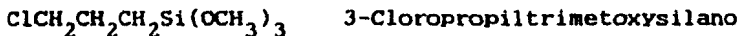
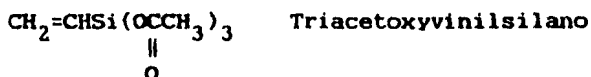
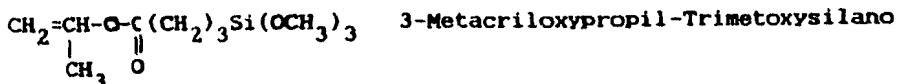
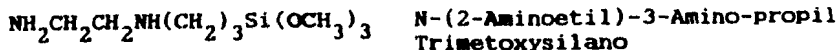
4.5.1.1 Interacción con la Superficie Inorgánica

Los Silanos que actúan como agentes de acoplamiento, interactúan con superficies inorgánicas formando enlaces químicos en la interfase. Las superficies inorgánicas se caracterizan por la presencia de grupos hidróxilo (-OH), unidos a ciertos elementos específicos, principalmente Silicio o Aluminio, en forma de óxidos hidratados que tienen como capa superficial agua adsorbida por hidratación. Los Silanoles (SiOH) presentes en materiales como vidrio y sílica son particularmente favorables para el enlace con Silanos, Aluminas hidratadas y Aluminio (debido a que siempre existe cierta oxidación en la superficie), tienen grupos AlOH superficiales.

Los agentes de acoplamiento, deben como primer paso, ser convertidos en Silanoles reactivos mediante una hidrólisis:

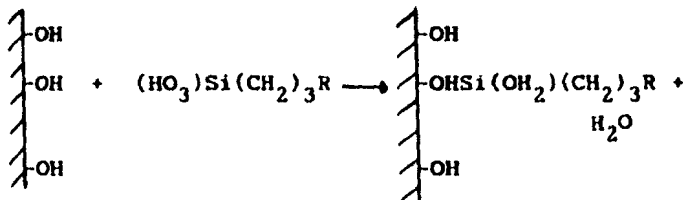


Donde el Silano puede ser, entre otros:



La hidrólisis se puede llevar a cabo en la superficie o se puede hacer en un paso anterior como preparación de una solución del agente de acoplamiento.

El Silanol reacciona entonces con los grupos hidróxilo de la superficie inorgánica:



Esta superficie es ahora mucho más reactiva hacia el polímero o resina debido a la organofuncionalidad de los grupos R.

4.5.1.2 Interacción con la Superficie Orgánica

La naturaleza de la interacción con la interfase orgánica es más fácil de explicar, ya que por su naturaleza orgánica se prevee la formación de enlaces químicos covalentes entre el grupo organofuncional del Silano y las especies reactivas del polímero. La selección apropiada del tipo de Silano a ser empleado es muy importante, ya que debe ser compatible con la funcionalidad de la fase orgánica.

Para que se lleve a cabo un acoplamiento efectivo se deben cumplir algunas condiciones, entre ellas se pueden mencionar las siguientes:

A) Debe haber grupos reactivos en el polímero. Esto a menudo representa un problema en los termoplásticos, ya que no existe un curado o reticulación.

B) Los grupos funcionales del Silano deben ser compatibles con la reactividad del polímero.

C) Los Silanos usados como aditivos en elastómeros, recubrimientos y selladores deben retener su movilidad hasta el curado, para que puedan migrar a la superficie inorgánica.

4.5.2 Plásticos Termofijos Reforzados con Fibras de Vidrio

Este tipo de materiales se han usado desde principios de los años 40. Aunque se desarrollaron un gran número de aplicaciones, no había un buen acoplamiento entre la carga y las resinas. A mediados de los años 50 se usaron Silanos aminofuncio-

nales en poliésteres, iniciando así, el uso de estos agentes de acoplamiento.

4.5.2.1 Poliésteres

Los poliésteres con distintos tipos de fibra de vidrio como refuerzo representan un gran volumen que va destinado a diferentes mercados. Algunas de las aplicaciones más comunes son:

A) Compuestos de Moldeo Laminados.- Este tipo de compuestos consisten de gránulos combinados con la resina base que son extruídos en forma de lámina. Se fabrican partes grandes, normalmente delgadas, para aplicaciones automotivas en forma económica.

B) Espreado.- En este caso, la resina, el catalizador y las cargas se combinan y alimentan en forma continua mediante espreado a los moldes que darán la forma de la pieza final. El curado se lleva a cabo a temperatura ambiente o con adición de calor.

Los agentes de acoplamiento afectan la rigidez (esfuerzo de flexión) y otras propiedades físicas que permiten espesores y pesos mínimos de la pieza terminada.

4.5.2.2 Resinas Epóxicas

En las resinas epóxicas, modificadas con fibra de vidrio en varias formas, se encuentra una de las principales aplicaciones de los agentes de acoplamiento. Las propiedades de estas resinas permiten que se encuentren entre los mejores plásticos re

forzados, en aplicaciones en la industria eléctrica, química y otras donde se requiere resistencia al medio ambiente, propiedades eléctricas y alta rigidez, La unión de este tipo de resinas a la fibra de vidrio es mucho mejor que en otros polímeros, sin embargo, el uso de Silanos epóxy o amino funcionales trae como beneficio una mayor resistencia al medio ambiente.

4.5.2.3 Resinas Vinílicas Insaturadas

Dependiendo del grado de insaturación de la resina, se pueden incorporar fibras de vidrio tratadas con Silanos metacrilato o vinil funcionales. Estas resinas se pueden curar - via peróxidos.

A) Resinas Alquídicas.- Estas tienen un amplio uso en la industria eléctrica donde se requieren propiedades eléctricas óptimas.

B) Resinas Ester-Vinilo.- Este tipo de materiales tienen una estructura similar a las resinas epóxicas pero, contienen una insaturación que permite un curado via radicales libres. Encuentran un amplio uso en filamentos y telas reforzadas en componentes de procesos químicos.

C) Resinas de Polibutadieno.- En la polimerización del polibutadieno quedan un gran número de grupos vinilo, que se pueden curar con peróxidos. La estructura hidrocarbonada imparte buenas propiedades eléctricas que permiten su uso como materiales encapsulantes en la industria eléctrica y electrónica.

4.5.2.4 Resinas de Condensación

Este tipo de resinas curan mediante la condensación de un grupo metilol con un hidrógeno activo, generando agua como subproducto. Los Silanos amino funcionales pueden participar directamente en la reacción de condensación, siendo el agente de acoplamiento más usado con este tipo de resinas.

A) Resinas Fenólicas y Melamínicas.- Este tipo de resinas se usan en laminados reforzados con fibra de vidrio para tableros de circuitos eléctricos en aplicaciones de alta temperatura.

B) Resinas Polimídicas.- Estos materiales tienen una excepcional resistencia a la temperatura. Desafortunadamente no se ha desarrollado un silano capaz de funcionar en forma apropiada. Los silanos disponibles mejoran la adhesión de estas resinas sólo a temperaturas moderadamente altas.

4.5.3 Termoplásticos Reforzados

En los últimos años, los termoplásticos cargados y reforzados han tenido un gran desarrollo. Su facilidad de fabricación y gran combinación de propiedades físicas y térmicas permiten su uso en aplicaciones antes reservadas a metales, termoplásticos de ingeniería o compuestos termofijos.

El uso de Silanos como agentes de acoplamiento ha sido fundamental para el desarrollo de este tipo de materiales, ya que para alcanzar las propiedades óptimas se requiere de una

buena unión interfacial entre las cargas y el polímero:

Este tipo de materiales ofrecen una serie de ventajas - entre las cuales se pueden mencionar las siguientes:

- Reducción de costos debido al uso de cargas de menor costo.

- Cargas minerales, como fibra de vidrio, propician mejores propiedades que permiten su uso en aplicaciones más severas.

- Se pueden trabajar por inyección, extrusión, soplado o termoformado con ciclos de trabajo más rápidos.

4.5.3.1 Nylon

El nylon se forma en una reacción reversible entre un ácido orgánico y una amina dando como producto una poliamida, que es a su vez reactiva con otras aminas en altas temperaturas. Un silano amino o cloropropil funcional en la superficie de una carga inorgánica ayuda al acoplamiento de nylon a vidrio, sílica, micas, etc. Las excelentes propiedades mecánicas de los distintos tipos de nylon, con o sin cargas permiten que estos productos sean usados en un gran número de aplicaciones.

4.5.3.2 Polibutilen-Tereftalato

Conocido como PBT, es intrínsecamente menos polar y menos reactivo que los nylon. Como consecuencia, los silanos son menos efectivos en su trabajo. Es decir, no mejoran en la misma

medida los esfuerzos físicos de los compuestos reforzados con cargas minerales. El Silano que ofrece mejores características a este tipo de materiales es un Epoxy funcional.

4.5.3.3 Polipropileno

El polipropileno isotáctico es un termoplástico muy valioso, ya que tiene buenas propiedades físicas y bajo precio. Usando mica, como carga, se incrementa en forma considerable el módulo de flexión con un efecto muy bajo en el esfuerzo de flexión. Esta mica es tratada con un silano amino funcional.

4.6 SILICONES COMO ADITIVOS EN LA INDUSTRIA DE CERAS Y PULIMENTOS

En esta industria se utilizan diferentes tipos de Silicones en la formulación de pulimento para madera, metal, piel, así como otras superficies.

Un pulimento o polish, como se conoce normalmente, es un agente químico que permite obtener superficies lisas, suaves y lustrosas mediante los siguientes métodos:

A) Agentes químicos que llenan, esconden o cubren imperfecciones de la superficie.

B) Abrasivos que remueven físicamente imperfecciones de la superficie.

C) Una combinación de los métodos anteriores.

Entre los beneficios que un pulimento ofrece se encuen-

tran la limpieza, embellecimiento y protección de la superficie. Ningún tipo de pulimento satisface las necesidades de cualquier sustrato , ya que algunos son fáciles de aplicar pero no tienen un buen brillo, otros ofrecen cierta dificultad en su aplicación pero ofrecen excelente durabilidad y brillo. (26)

4.6.1 Tipos de Pulimentos

Hay diferentes maneras de caracterizar a los pulimentos, estas pueden ser: forma física, técnica de dispersión, fuerza -- limpiadora y durabilidad.

Se encuentran tres formas físicas de pulimentos: pastas o sólidos, pastas presuavizadas o semisólidas y líquidas. Formu- laciones en aerosol son por lo general pulimentos líquidos apropiadamente formulados con un propelente para ser usados en aerosol.

La segunda manera de categorizarlos es por su técnica de dispersión. Estas técnicas son solvatación y emulsificación. Los productos base solventes son los más fáciles de formular con el inconveniente de que son caros e inflamables. Los productos base emulsión se encuentran en dos tipos, aquellos que contienen sol- vente y los que no lo tienen. Los productos base emulsión son el tipo más usado, ya que aunque requieren de un proceso de manufac- tura un poco más sofisticado tienen un costo más bajo.

La tercer clasificación es por su fuerza limpiadora. Pu- limentos que limpian contienen ya sea abrasivos, solventes y/o -

detergentes.

Los abrasivos se usan principalmente para limpiar superficies recubiertas por pinturas oxidadas y para remover anteriores películas de pulimentos.

Los solventes, aunque tienen otras funciones, se usan para disolver películas aceitosas. Los detergentes se utilizan para remover suciedad e insectos que se encuentran adheridos a la superficie. El mayor uso de los pulimentos limpiadores se encuentra en metales y automóviles, mientras que -- los no limpiadores, comúnmente llamados abrillantadores, se usan para mejorar el brillo de una superficie limpia.

Finalmente, el último método por el que se categorizan es por su durabilidad. Esta es difícil de medir, por lo que la durabilidad se cuantifica simplemente por su apariencia y repelencia al agua. (39)

4.6.2 Ingredientes

Los principales ingredientes que forman parte de los pulimentos son abrasivos, solventes, emulsificantes y detergentes, en pulimentos especializados se usan ceras y silicones. Cada uno de estos ingredientes cumple una función determinada.

Dentro del grupo de abrasivos se encuentran diferentes tipos químicos como silicas, tierras de diatomea, arcilla, etc., así como diferentes tamaños de partícula, forma y agresividad. Por lo general, los abrasivos se usan en puli

mentos para metales y automóviles.

A mayor tamaño y desuniformidad de las partículas el abrasivo es más agresivo, es decir, tiene un mayor poder limpiador y viceversa, partículas finas y uniformes son menos agresivas.

Los hidrocarburos alifáticos son los solventes utilizados en la formulación de pulimentos. Estos se incorporan por varias razones:

- A) Remueven de la superficie películas orgánicas y suciedad.
- B) Disuelven ingredientes activos, como ceras y silicones, en la formulación.
- C) Actúan como vehículo de los ingredientes activos.
- C) Colaboran en la formación de la película ayudando a la uniformidad de la misma.

Los puntos importantes que se deben tomar en cuenta al seleccionar el solvente más apropiado son los siguientes:

- 1) La velocidad de secado o evaporación del solvente
- 2) La flamabilidad del solvente
- 3) La compatibilidad con los demás ingredientes de la formulación y con el envase
- 4) Compatibilidad del solvente con los sustratos, con los cuales va a estar en contacto

En sistemas formados por líquidos o materiales no compatibles, los emulsificantes son un ingrediente indispensable en la formulación. Se encuentran tres tipos de emulsifi-

cantes que son:

A) Aniónicos.- Estos producen emulsiones que contienen partículas cargadas negativamente, que se forman por lo general mediante una saponificación de un ácido graso formando un jabón. Ejemplos de este tipo de emulsificantes son la morfolina y el ácido oléico.

B) No iónicos.- Estos emulsificantes producen emulsiones neutras. Entre estos se cuentan los alquifenoxipolióxietilen etanoles.

C) Catiónicos.- Producen emulsiones que contienen iones positivos. En este caso, se pueden mencionar los compuestos cuaternarios de alquilo.

Otro método de distinción de los emulsificantes es por el tipo de emulsión que forman. Si la fase orgánica (soluble en el solvente) se dispersa en la fase acuosa, la emulsión formada es una emulsión de aceite en agua (O/W). Si la fase acuosa se dispersa en la orgánica se conoce como una emulsión agua-aceite (W/O). El tipo más común de emulsiones usadas en la formulación de pulimentos es la de aceite en agua.

En la formulación de algunos pulimentos se utilizan ceras de distintos tipos. Las ceras difieren en pesos moleculares grupos funcionales y de esto depende su elección para una formulación determinada.

Se pueden usar ceras naturales como la cera de abejas o la de carnauba. También se pueden utilizar ceras sintéticas que ofrecen diferentes propiedades que las proporcionadas por

las orgánicas.

Las ceras se clasifican como duras o suaves. Las duras, como la de carnauba, tienen un alto punto de fusión lo que produce una película difícil de dispersar en la superficie con brillo y protección muy buenos. Las ceras suaves proporcionan una buena lubricación facilitando su aplicación, aunque tienen el inconveniente de que se obtiene un brillo menos intenso. Por lo general se usa una mezcla de éstas. La proporción de una o de otra se define por las propiedades buscadas. (26)

4.6.3 Tipos de Silicones

En la formulación de pulimentos se usan distintos tipos de compuestos de silicón. Estos materiales tienen distintos grados de reactividad, curado, configuración molecular y pesos moleculares. Los más comúnmente usados son polidimetilsiloxanos, fluidos amino funcionales y resinas.

4.6.3.1 Polidimetilsiloxano

Los polidimetilsiloxanos son fluidos de Silicón no reactivos. Estos se pueden utilizar en cualquier tipo de pulimentos excepto en aquellos usados para pisos. Se pueden trabajar distintos tipos de viscosidades; entre las más comunes están 350, 1 000, 12 500 y 30 000 cst. Los de baja viscosidad (50 a 1 000 cts.) ofrecen excelentes propiedades de lubricación que facilitan la aplicación del pulimento. Por el-

contrario, los fluidos de alta viscosidad (10 000 a 100 000 cts.) son más difíciles de aplicar pero se puede obtener un mayor brillo y protección.

Los polidimetilsiloxanos se usan en proporciones de una parte de fluido de alta viscosidad por tres de fluido de baja viscosidad. Esta proporción permite que se obtenga un brillo óptimo, facilidad de aplicación, secado rápido y resistencia al desgaste.

4.6.3.2 Fluidos Amino Funcionales

Este tipo de fluidos contienen grupos amino unidos a la cadena de siloxano. Los cuales se usan en formulaciones que se aplican en superficies duras (metales y automóviles) y en superficies suaves (hules y vinilos), pero no se usan en formulaciones para madera, ya que para removerlos después de varias aplicaciones es necesario utilizar un abrasivo que puede rayar la superficie.

Los fluidos amino funcionales ofrecen un excelente brillo y lubricación, siendo los ingredientes más durables en la industria de los pulimentos, ya que forman enlaces polares con los recubrimientos de la superficie (pinturas, esmaltes, lacas), lo cual permite dicha durabilidad.

4.6.3.3 Resinas

Las resinas de Silicón forman una película hidrofóbi-

ca sobre las superficies recubiertas por pinturas, lacas o esmaltes mejorando el brillo y la repelencia al agua. Estas resinas son mucho más durables que el polidimetilsiloxano, pero menos que los fluidos amino funcionales.

4.6.4 Formulaciones Básicas

Dentro de los pulimentos, el segmento más grande --- corresponde a los destinados para metales. Estos contienen un alto porcentaje de abrasivos para limpiar las superficies oxidadas.

Un pulimento líquido se compone por lo general de los siguientes ingredientes: 2-6% de Silicón, 0.5-4% de cera, -- 1-2% de emulsificante, 10-10% de abrasivo, 20-30% de solvente hasta completar el 100% con agua.

Las pastas presuavizadas por lo general contienen ceras y emulsificantes adicionales para darle una mayor consistencia al producto final, mientras que una pasta contiene -- poca o nada de agua.

Finalmente los pulimentos para superficies suaves contienen 10-30% de polidimetilsiloxano en forma de emulsión, - 1-5% de agentes estabilizantes y entre 70 y 90% de agua. Este tipo de formulaciones no contienen abrasivos ni solventes, - ya que las superficies pueden verse afectadas por estos.

4.7 POLIDIMETILSILOXANO COMO AGENTE REFRIGERANTE DE TRANSFORMADORES (11)

El polidimetilsiloxano es utilizado en transformadores como agentes aislantes con un alto rendimiento y alta seguridad, ya que es uno de los compuestos químicos menos peligrosos que existen en la actualidad; por lo que resulta el sustituto ideal de los aceites minerales e hidrocarburos clorados que se utilizan normalmente.

Es un refrigerante dieléctrico altamente estable y mucho más resistente al fuego que los materiales comúnmente usados, los cuales son muy inflamables. Tampoco presenta riesgos de contaminación como los askareles que son altamente nocivos.

El aceite de Silicón utilizado como refrigerante se trata especialmente para esta aplicación, ya que se elimina el contenido de humedad a niveles cercanos a 50 PPM y el de materiales volátiles a un valor menor de 0.5%.

Entre las grandes ventajas que ofrece el uso de aceite de Silicón como líquido refrigerante se encuentra su alta compatibilidad con los materiales que constituyen un transformador. Debido a que es un producto libre de solvente y químicamente inerte, no contribuye a la degradación de componentes críticos como sellos o aislamientos. Entre los materiales que se pueden mencionar están:

- Aislamiento.- Papel kraft, poliamidas, poliimididas,

asbesto, poliester, polipropileno y ---
polietileno.

- Sellos.- Hule natural, neopreno, viton, teflón y-
fluorosilicón.
- Metales.- Acero, cobre, aluminio, estaño.
- Barnices.- Amida-imida, poliester, amida.
- Resinas.- Epóxica, poliester, óxido de difenilo, -
Silicón.

La estabilidad térmica del polidimetilsiloxano es superior a la de los aceites minerales o askareles. No hay degradación ni subproductos que ataquen el aislamiento. Dicha estabilidad permite que una vez que el transformador se pone en servicio no requiera de un mantenimiento periódico como con otro tipo de refrigerantes.

Se recomienda que a intervalos regulares se tome una muestra del material para hacer algunas pruebas, como por -- ejemplo resistencia dieléctrica, contenido de humedad y factor de potencia.

Como este aceite es transparente permite que se realicen inspecciones visuales sin necesidad de vaciar el transformador.

4.8 OTRAS APLICACIONES

4.8.1 Como Adhesivos, Selladores y Materiales de Unión

En un gran número de industrias de manufactura, ensamble, construcción, transformación y otras más, donde se trabaja con temperaturas extremas y/o ambientes químicos agresivos, los Silicónes juegan un papel muy importante.

Entre los materiales que tienen una mayor importancia se encuentran adhesivos, selladores, compuestos, resinas y elastómeros. Estos productos se encuentran tanto para uso directo como para ser procesados antes de ser utilizados.

Los selladores de Silicón se presentan como pastas, que al ser aplicadas, curan para formar elastómeros flexibles que se unen en forma tenáz a un gran número de superficies como; metal, vidrio, cerámica, plásticos, etc. Estos tienen excelentes propiedades dieléctricas, alta resistencia a la intemperie (humedad, rayos ultravioleta, ozono). Los selladores de fluorosilicón presentan ventajas adicionales como resistencia a combustibles, aceites y solventes.

Los adhesivos sensitivos a la presión pueden unir casi cualquier superficie, manteniendo una fuerza de adhesión uniforme durante largo tiempo aún en temperaturas altas. Se usan en combinación con una amplia variedad de materiales base en la manufactura de cintas adhesivas y otros productos que ofrecen estabilidad térmica y excelentes propiedades

eléctricas.

Los compuestos selladores en forma de grasas mantienen sus propiedades en un amplio rango de temperaturas, siendo al mismo tiempo resistentes a la oxidación y ataque químico. Se usan como agentes selladores para plásticos, hules, vidrio y metales en aplicaciones estáticas o de baja fricción.

En la industria de los elastómeros, los hules de Silicón y Fluorosilicón, cubren los requerimientos para la manufactura de piezas que deben funcionar bajo rigurosas condiciones de operación, como son sellos mecánicos, juntas, empaques y otros. Estos elastómeros se pueden moldear, extruir o calandrar en piezas de distintos tamaños y formas que cubran las necesidades de la industria, resistiendo temperaturas extremas (-130 a 600°F), abrasión, humedad, vapores, aceites, etc.

Los elastómeros de fluorosilicón ofrecen, además de las características anteriores, resistencia a combustibles, solventes y productos químicos que otros elastómeros no resisten.

4.8.2 Como Materiales Encapsulantes

Resinas y geles de silicón se usan como materiales encapsulantes de productos y ensamblajes electrónicos, mejorando su comportamiento y confiabilidad, tanto durante el procesamiento como en sus propiedades finales.

Los elastómeros de Silicón son resistentes y fuertes.

Ofrecen excelente protección contra humedad, vibraciones y - muchos otros factores ambientales. Los circuitos encapsula-- dos son reparados sin pérdida de integridad dieléctrica al - reemplazar los componentes defectuosos y volviendo a encapsu lar.

Las resinas son fluidos libres de solvente y curan me diante reacciones de adición, lo cual permite un encapsula-- miento total. Una vez curados forman películas transparentes que tienen excelentes propiedades térmicas y eléctricas en - un amplio rango de temperaturas y frecuencias.

Se encuentra otro tipo de resina que es un gel que - al curar forma una masa gelatinosa transparente que retiene- su consistencia de -65 hasta 200°C.

4.8.3 Como Aislantes en la Industria Eléctrica

Los elastómeros y barnices de Silicón aseguran la in- tegridad de los sistemas aislantes en un gran número de apli- caciones eléctricas. Los equipos tienen una duración mayor, - trabajan a mayores capacidades y más eficientemente, al mis- mo tiempo que reducen los costos de mantenimiento .

Los fabricantes de cables usan los elastómeros de Si- licón como aislamiento de conductores eléctricos. Estos mate- riales retienen sus propiedades durante largo tiempo en con- diciones severas. Ofrecen alta resistencia dieléctrica que - se mantiene en temperaturas de -130 hasta 500°F, también re-

sisten radiaciones, humedad y agentes químicos. Cuando se --
quema forma cenizas de dióxido de silicio que mantiene la in-
tegridad del circuito.

Los barnices ofrecen excelentes propieda--
des aislantes en equipos eléctricos. Entre sus principales -
características se encuentran las siguientes: Alta resisten-
cia dieléctrica, bajas pérdidas dieléctricas y estabilidad -
térmica. Protegen embobinados contra humedad, sobre cargas y
otros factores externos.

Otros materiales dieléctricos de Silicón que se usan
en esta industria son fluidos, grasas, adhesivos y compues--
tos.

4.8.4 Como Recubrimientos Protectores

La resistencia al intemperismo, envejecimiento, repe-
lencia al agua, lubricación, propiedades aislantes y otras -
características, permiten que los silicones se usen como re-
cubrimientos, acabados y tratamientos en un gran número de -
aplicaciones.

Los fabricantes de pinturas ofrecen una amplia gama-
de recubrimientos, que contienen silicones como aditivos, --
para construcciones, barcos, mantenimiento industrial y ---
otras aplicaciones. Entre los silicones usados se encuentran
resinas y silanos que se formulan con resinas aliquidálicas,
acrílicas, poliésteres, fenólicas, epóxicas y otras resinas-

para producir pinturas que resistan la humedad y atmósferas corrosivas, retienen el calor y brillo superando las pinturas convencionales.

También se producen recubrimientos de Silicón, para aluminio y acero, que resisten subsecuentes operaciones de formado. Estas se usan en paneles, perfiles y otros productos de aluminio y acero.

En la industria peletera los silicones se usan como acabados que dan repelencia a una gran variedad de pieles.

Los tratamientos a base de resinas de Silicón permiten que los productos de piel mantengan sus propiedades originales. Aunque curan formando una película, permitiendo que la piel siga siendo permeable.

En la industria de la construcción se utilizan tratamientos de Silicón como acabados en paredes y fachadas.

Estos tratamientos se aplican tanto en estructuras nuevas como en aquellas que han sido construidas con anterioridad. La característica principal de estos acabados es la repelencia al agua y a la humedad del medio ambiente, reduciendo problemas como el filtrado y reblandecimiento de la construcción.

4.8.3 Como Lubrificantes Especializados

Los silicones como lubricantes se pueden dividir en dos grupos. El primero lo constituyen los aceites de Silicón

mientras que el segundo esta constituido por grasas y compuestos.

Los aceites de Silicón usados como lubricantes son: dimetil ó metil fenil polisiloxanos de baja viscosidad (20-100 cts.), que combinan altos puntos de inflamación, bajos puntos de congelación y estabilidad a temperaturas altas con un bajo cambio en viscosidad. Como en otras aplicaciones, son repelentes al agua y químicamente inertes, con una alta resistencia a la oxidación y degradación térmica. Estos lubricantes se usan en aplicaciones especializadas de servicio ligero. Se usan en relojes, manómetros y demás aparatos de precisión, también lubrican aparatos eléctricos, baleros de plástico, equipo fotográfico y en general, superficies plásticas o de hule.

En el segundo grupo de lubricantes se incluyen formulaciones que contienen disulfuro de molibdeno, fluorocarburos, grafito, metales en polvo y otros materiales lubricantes sólidos. Estas formulaciones se ofrecen como polvos, pastas, grasas y dispersiones, que se utilizan en aplicaciones, en las cuales los lubricantes minerales no cubren los requerimientos de lubricación. Entre las principales características de este grupo se cuenta su alta resistencia en trabajos pesados, así como su comportamiento en condiciones extremas de temperatura, previene el desgaste y el sellado entre piezas hechas del mismo metal.

Los lubricantes en polvo son partículas sólidas que-

cantes que son:

A) Aniónicos.- Estos producen emulsiones que contienen partículas cargadas negativamente, que se forman por lo general mediante una saponificación de un ácido graso formando un jabón. Ejemplos de este tipo de emulsificantes son la morfolina y el ácido oléico.

B) No iónicos.- Estos emulsificantes producen emulsiones neutras. Entre estos se cuentan los alquifenoxipolioxietilen etanoles.

C) Catiónicos.- Producen emulsiones que contienen iones positivos. En este caso, se pueden mencionar los compuestos cuaternarios de alquilo.

Otro método de distinción de los emulsificantes es por el tipo de emulsión que forman. Si la fase orgánica (soluble en el solvente) se dispersa en la fase acuosa, la emulsión formada es una emulsión de aceite en agua (O/W). Si la fase acuosa se dispersa en la orgánica se conoce como una emulsión agua-aceite (W/O). El tipo más común de emulsiones usadas en la formulación de pulimentos es la de aceite en agua.

En la formulación de algunos pulimentos se utilizan ceras de distintos tipos. Las ceras difieren en pesos moleculares grupos funcionales y de esto depende su elección para una formulación determinada.

Se pueden usar ceras naturales como la cera de abejas o la de carnauba. También se pueden utilizar ceras sintéticas que ofrecen diferentes propiedades que las proporcionadas por

bles, tienen alta retención de viscosidad, son no volátiles y resistentes a la oxidación. Por lo general, en altas temperaturas, los desmoldantes orgánicos forman depósitos carbonizados que provocan problemas como incrustaciones en las piezas moldeadas y dificultan el desmolde. Con el uso de desmoldantes de Silicón, estos problemas se eliminan.

Los silicones también se usan como recubrimientos -- para papel. Facilitando el empaque, manejo y procesamiento de materiales pegajosos como alimentos, dulces, hules y plásticos crudos, asfalto, adhesivos y otros más. Este tipo de recubrimientos son permanentes, no hay migración ni transferencia, por lo cual no hay contaminación de los materiales que entran en contacto con el recubrimiento.

4.8.7 Como Antiespumantes

Con el uso de antiespumantes de Silicón se asegura un efectivo control de la espuma en un gran número de procesos industriales y químicos. Dentro de estos materiales, se encuentran antiespumantes grado alimenticio que se utilizan en el procesamiento de alimentos y bebidas, también se fabrican antiespumantes grado médico para ser usados en aplicaciones farmacéuticas.

En el punto 4.5.1 de este capítulo se da una breve explicación del mecanismo mediante el cual los antiespumantes de Silicón controlan la espuma. Igual que en la industria

petroquímica, estos son efectivos en bajas concentraciones, -
son insolubles en el medio espumante y no reaccionan con los
materiales que son procesados. Como resultado de la adición-
de antiespumantes se reduce el desperdicio de materia prima-
y el tiempo de procesamiento. Aumentando la eficiencia, ya -
que los equipos pueden trabajar a mayores capacidades.

Entre los productos que se usan están los fluidos, -
compuestos y emulsiones a base de polidimetilsiloxano.

En este capítulo se concluye el estudio de las apli-
caciones de los silicones en la industria. Podríamos exten--
dernos mucho más, ya que como mencionamos en la introducción,
se han desarrollado un gran número de productos que también-
encuentran aplicación en otras muchas industrias. Aquí se --
han tratado las aplicaciones más importantes y que son repre-
sentativas de los usos que los silicones tienen en la indus-
tria mexicana.

CONCLUSIONES

Como se menciona en la Introducción, con este trabajo se ha intentado dar una visión sistemática desde los orígenes hasta las aplicaciones de los silicónes, pasando a través de su química, síntesis y clasificación.

Se hizo una revisión bibliográfica lo más extensa posible, seleccionando y resumiendo la información que se consideró más adecuada para cubrir los objetivos planteados para este trabajo.

Se ha intentado mediante un enfoque a nivel molecular de explicar el porqué de las propiedades y características de este tipo de materiales. Posteriormente se discuten los métodos de obtención que se usan a nivel industrial, para finalmente, terminar con sus principales aplicaciones en la industria.

Después de analizar el contenido de este trabajo se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- La industria de los silicónes tiene un gran futuro, ya que a diferencia de los hidrocarburos, sus fuentes de obtención son prácticamente inagotables. Dichas fuentes son los yacimientos naturales de cuarzo y cualquier otro depósito de arenas conformadas por SiO_2 .

- Debido a sus características físicas y químicas éstos materiales desempeñan funciones que otros materiales no-

son capaces de desarrollar.

- Actualmente la tendencia del mercado mundial es la de utilizar materiales derivados de hidrocarburos. Debido a que nos encontramos en una época en la cual se presenta un auge nunca antes dado para este tipo de productos, con volúmenes de producción muy altos. Sus costos son relativamente bajos al compararlos con los de materiales 100 % sintéticos. En este caso se encuentran los silicónes, que al ser 100 % sintéticos presentan altos costos de producción siendo desplazados de mercados donde otros materiales pueden desempeñar la misma función.

- Pensamos que los silicónes son una gran alternativa para la substitución de un gran número de petroquímicos que podrían ser usados en áreas donde serán realmente indispensables. Contribuyendo así a un uso más racionalizado de estos recursos que en un futuro cercano verán agotadas sus reservas.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Acton J. y Napoli M.J., "Rev. Gen. Coat. Elast.", 48, --
No. 7-8, (1971), pp 821-6
- 2.- Bane R.H., "Thermal and Oxidative Behavior of Silicones",
Brochure, Dow Corning Corp.
- 3.- Bass S.L., "Electrical Engineering", Abr. (1947), pp 1-5
- 4.- Bass S.L. y Leitheiser R.H., "Yale Scientific Magazine",
Nov. (1959)
- 5.- Brown L.H., "Treatise on Coating", 1, Parte III, Marcel-
Dekker Inc., New York, N.Y., (1972), pp 249-52
- 6.- Bryant R.M. y Stewart H.F., "Journal of Cellular Plastic",
9, No. 2, Mar.-Abr., (1973), pp 7-15, 35-42
- 7.- Campbel J.K. y Weber C.D., "Package Engineering", Sep. --
(1967)
- 8.- Crane E.J., "Chemical Eng. News", 24, (1946), pp 1233-36
- 9.- Currie C.C. y Ragbog W.H., "Ind. Eng. Ch.", 51, No. 5, --
May., (1959), pp 49-50
- 10.- Dow Corning Corp., "Silane Coupling Agents", Bulletin -
No. 23-012A-81.
- 11.- Dow Corning Corp., "Silicone Transformer Liquid", Bulle-
tin No. 22-846A-80.
- 12.- Elliot E.C., "The Journal of Elastoplastics", 1, Jul., -
(1969), pp 161-69
- 13.- Evans J.I. y Owen M.J., "Br. Polymer Journal", No. 7 --
(1975), pp 235-45

- 14.- Fey M.D. y Wilson J.D., "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", Van Nostrand Reinhold Company", -- New York, N.Y., (1982). pp 384-403
- 15.- Finzel W.A., "American Paint & Coating Journal", Ene. - (1981) pp 18-24, 51-53
- 16.- Forbath T.P., "Chem. Eng.", 64, No. 12, (1957). pp 228-31
- 17.- Gutoff R., "Ind. Eng. Ch.", 49, (1967) pp 1807-11
- 18.- Hunter M.J., et. al., "Ind. Eng. Ch.", 44, Sep., (1942)
- 19.- Hurd D.T. y Rochow E.G., "Journal of American Chemical-Society", 67, (1945). pp 1057-9
- 20.- Hyde J.F., et. al., "Modern Plastics", (1944)
- 21.- Hyde J.F., "Science", 147, No. 3660, Feb., (1965)
- 22.- Johannson D.K. y Lee C., "High Polimers", 26, (1972)
- 23.- Kapur S.L., "Paint Manufacture", 21, (1951) pp 323-4
- 24.- Kauppi T.A., "Modern Plastics Ecvyclopedia Issue", (1954)
- 25.- Kehrer G.P. y Hays W.R., "Fabricating with Liquid Silicone Rubber", presentación en University of Southern California, Jun., (1977)
- 26.- Kemerer B.K., "Soap, Cosmetics, Chemical Specialties", - Ago., (1983)
- 27.- Kolderman R.W., "Canadian Chemistry & Process Indus ---tries", Mar., (1945)
- 28.- Konkle G.M., "Rubber Age", 84, (1959). pp 959-63
- 29.- Lewis P.W., et. al., "Solventless Silicone Coating Short Course", Technical Association of the Pulp Paper Industry, Atlanta, GA. (1978)

- 30.- Mc Gregor R.R., "Silicones & their Uses", Mc Graw Hill, New York, NY, (1954)
- 31.- Miller D.C., "Canadian Chemistry and Process Industry". Sep.-Oct., (1949)
- 32.- Miller D.C., "The Engineer Journal", Oct., (1965)
- 33.- Owen M.J., "Chemtec", May., (1981). pp 288-92
- 34.- Owen M.J., "I & EC Product Research and Development", 19, Mar., (1980)
- 35.- Pape P.G., "Journal of Petroleum Industry", Mar., (1983)
- 36.- Polmanteer K.E., "Chemistry and Phisics of Silicone --- Elastomers", presentación en Wayne State University , - Jun., (1965)
- 37.- Post H.W., "Silicones and other Organic Silicone Com -- pounds", Reinhold Publ. Corp., (1949)
- 38.- Ranney M.W., "Silicones", 1-2, Noyes Data Corp., Park - Ridge, NJ, (1977)
- 39.- Reinhold Plastics Applications Series, "Silicones" , -- Reinhold Publ. Corp., Waterfold, NY, (1959)
- 40.- Rochow E.G., "Chemistry of the Silicones", Wiley, New - York, NY, (1946)
- 41.- Saver R.O., "Journal of Chemical Education", 21, (1944)
- 42.- Smith R.E., "Journal of the American Society of Lubri- cating Engineers", 31, No. 10, Oct., (1975)
- 43.- Speiler T.L. y Hunter M.J., "Intl. Science & Tech.", -- Mar., (1963)

- 44.- Plueddemann E.P., "Cationic Organofunctional Silane -- Coupling Agents", presentado en 27th Annual Technical -- Conference, The Society of the Plastics Industry, (1972)
- 45.- Warrick, et. al., "Rubber Chemistry and Technology", 52, No. 3, Ago., (1979). pp 438-503
- 46.- W. Linkert, "Silicone Chemistry", Curso impartido en Dow Corning Corp., Midland, MI., Abr., (1983)

SIMBOLOGIA

μ	Viscosidad
A	Angstrom
NM	Nanómetro
(°)	Grado
E_0	Energía Potencial
T_g	Temperatura de Transición cristalina
°K	Grados Kelvin
D	Torre de Destilación
DPL	Crudo del Proceso Directo
DPLB	Compuestos de Bajo Punto de Ebullición del Proceso Directo.
HB	Compuestos de Alto Punto de Ebullición
R	Reactor
MCDS	Clorometildisilano
LB	Compuestos de Bajo Punto de Ebullición
A	Torre de Absorción
R_1	Torre Regeneradora
TQ	Tanque de Coquizado
F'	Torre Fraccionadora
I	Punto de inyección de Silicón