



12 47

P.- 5857.-

Docket. 72238.-

179305

179305

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

12 AGO. 1947

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

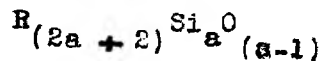
ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de INTERNATIONAL GENERAL ELECTRIC COMPANY INCORPORATED, entidad norteamericana, establecida en 570 Lexington Avenue, Nueva York, N.Y. ESTADOS UNIDOS DE AMERICA, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLISILOXANOS LIQUIDOS".-

Este invento se refiere a nuevos compuestos orgánicos de silicio, mezclas de los cuales son especialmente útiles como lubricantes, y a un procedimiento de preparar tales compuestos. El invento se refiere, de modo especial, y tiene como objeto primordial, la preparación de compuestos de órgano-polisiloxano, en cadena, oleosos, líquidos, con la fórmula general

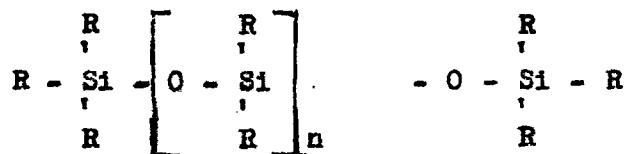




179305

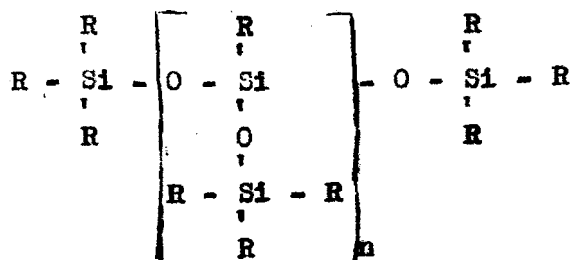
donde las diversas R representan los mismos o diferentes radicales de hidrocarburos monovalentes, inferiores, seleccionados de la clase consistente en radicales inferiores alcohílicos, arílicos, alcarílicos y aralcohílicos, ejemplos de los cuales son el metilo, el etilo, el propilo, el fenilo, el bencilo, el toliilo, el xililo, etc., y -a- es un número entero igual, al menos, a 3. Con preferencia, la mayoría de las R representan grupos metilo cuando los compuestos resultantes se usan como lubricantes.

El término "polisiloxano", según se emplea en esta memoria, se refiere al hecho de que los compuestos así designados tienen una estructura de esqueleto de átomos alternados de silicio y oxígeno. La estructura puede ser del tipo de cadena rectilínea o del de cadena ramificada. Una fórmula tipo para los compuestos de cadena rectilínea que caen dentro del objeto de este invento es



donde las diversas R tienen el mismo significado que se cita arriba, y -n- es un entero igual al menos a uno.

Un tipo de fórmula para el tipo de compuesto más simple de cadena ramificada es





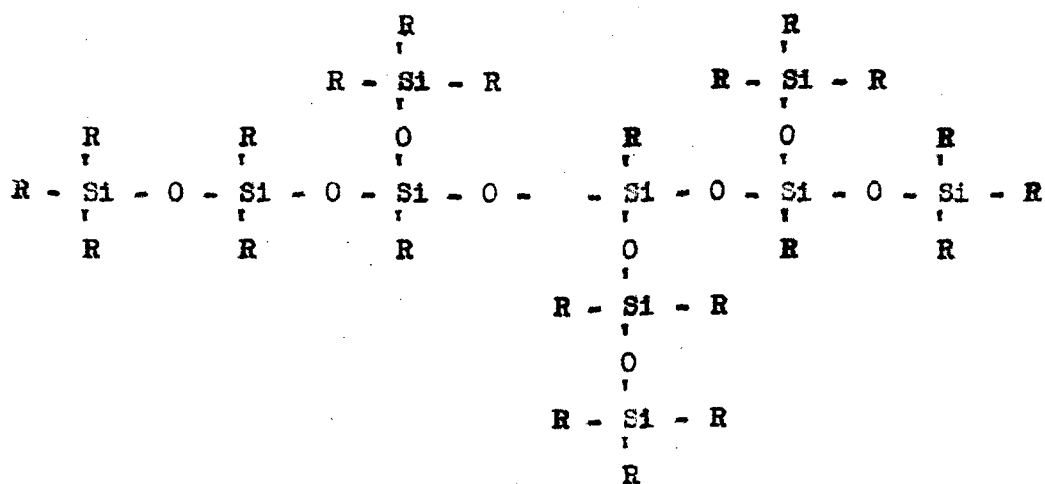
179305

donde R y -n- tienen los mismos significados que se han indicado arriba.

El siguiente se da como ejemplo del tipo más complejo de polisiloxano de cadena ramificada que cae dentro del marco de este invento:

5

10



15

La finalidad del invento está además y específicamente definida, y los compuestos que caen dentro de él se distinguen de los otros compuestos orgánicos del silicio, conocidos, por los criterios siguientes:

20

1.- Cada átomo de silicio está unido a, al menos, otro átomo de silicio por medio de un átomo de oxígeno.

2.- Los átomos de oxígeno se encuentran sólo entre átomos de silicio.

25

3.- La relación del número de grupos R al número de átomos de silicio es fija y es igual a $2a + 2$, donde -a- es el número de átomos de silicio.

4.- Cada átomo terminal de silicio de la estructura de esqueleto está unido directamente a tres grupos R.

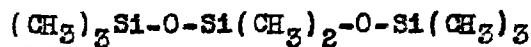


179305

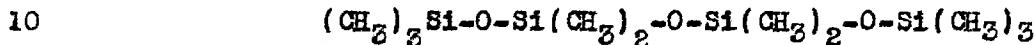
Se ve así que, aunque el número de compuestos individuales que caen dentro del alcance del invento es grande, la clase de los compuestos está rígidamente definida por estos 4 criterios.

5 Ejemplos de compuestos químicos específicos incluidos en esta clasificación son:

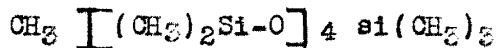
1.- Octametiltrisiloxano



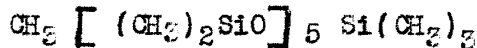
2.- Decametiltetrasiloxano



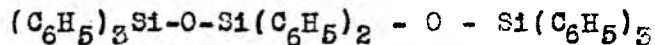
3.- Dodecametilpentasiloxano



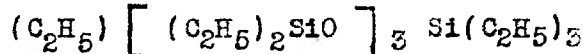
4.- Tetradecametilhexasiloxano



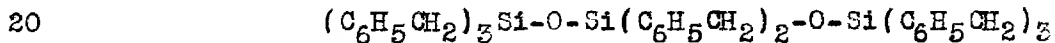
15 5.- Octafeniltrisiloxano



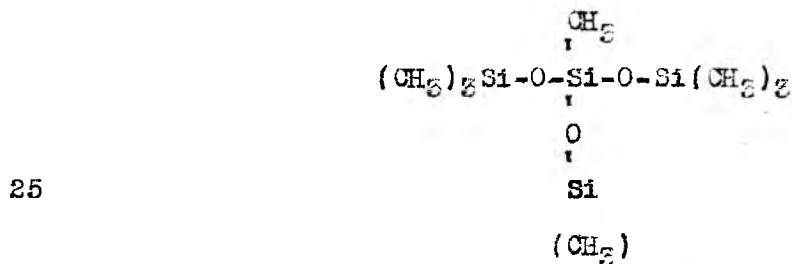
6.- Decaetiltetrasiloxano



7.- Octabenciltrisiloxano



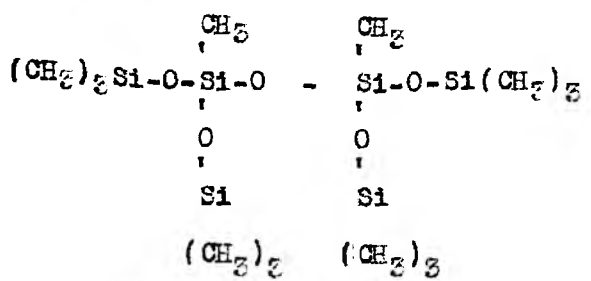
8.- Metil tri-(trimetilsiloxi) silano





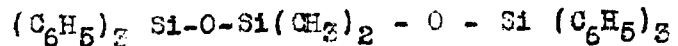
179305

9.- Dimetil tetra-(trimetilsiloxi) disiloxano

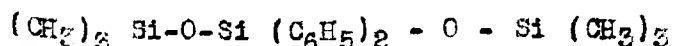


5

10.- 1,3-hexafenil-2-dimetiltrisiloxano simétrico

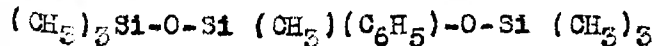


11.- 1,3-hexametil-2-difeniltrisiloxano simétrico



10

12.- 1,3-hexametil-2-metil-2-feniltrisiloxano



En el sistema de nomenclatura adoptado para nombrar los citados compuestos, los átomos de silicio individuales en la cadena Si-O-Si han sido designados por números, el grupo Si-O en el cual el oxígeno está unido a un segundo átomo de silicio ha sido llamado grupo "siloxi", y el compuesto que los contiene, un "siloxano". Sobre esta base, el compuesto $\text{H}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiH}_3$ se denomina disiloxano con el prefijo indicando el número de átomos de silicio en la cadena. El sistema se asemeja algo al sistema de Sinebra para la nomenclatura de compuestos orgánicos.

15

20

Los nuevos compuestos del invento son útiles para diversas finalidades. Por ejemplo, pueden usarse como productos intermedios en la preparación de otros compuestos complejos de silicio. También pueden emplearse como plastificadores o ablandadores para diversas resinas, con inclu-

25



179305

sión de las de silicona, tales como las que se describen y reivindican en las patentes norteamericanas No 2.258.218 - 222 expedidas a nombre de Eugene G. Rochow. Las mezclas líquidas de los varios compuestos representados por las fórmulas tipo pueden usarse asimismo como flúidos aislantes electricos, líquidos para amortiguadores, etc. Tales mezclas son especialmente útiles como lubricantes como luego se describirá con más detalle. Pueden prepararse compuestos más complejos o resinosos de silicio tratando los del invento en tal manera que se oxiden uno o más de los radicales de hidrocarburo para formar compuestos capaces de ulterior condensación entre sí. Los materiales más viscosos pueden usarse como agentes impermeables de impregnación aplicandolos desde una solución.

El proceso preferido empleado en la preparación de los nuevos derivados de polisiloxano comprende en pocas palabras tratar una mezcla de un organodisiloxano de la fórmula general $R_2Si-O-SiR_2$ y una silicona o polisiloxano de la fórmula general R_xSiO_{4-x} , donde -x- no es mayor de 2, con una pequeña cantidad de ácido sulfúrico concentrado a la temperatura ambiente, separar la capa de ácido y lavar con agua la capa restante de polisiloxano.

Un segundo procedimiento comprende la hidrólisis de mezclas de organo halógeno-silanos, un miembro de las cuales se representa por la fórmula R_2SiX , y los otros miembros de las cuales se eligen de la clase R_2SiX_2 , $RSiX_3$ y SiX_4 , donde R tiene el significado arriba descrito y X representa un átomo de halógeno. El producto de la hidrólisis se separa igualmente del ácido. En este método de pre-



179305

paración, la composición media de la mezcla de silanos hidrolizables debe corresponder a la fórmula $R_bSiX_{(4-b)}$, donde -b- es esencialmente mayor de 2, con preferencia mayor de, aproximadamente, 2,5, y es menor de 3. Para obtener rendimientos máximos de los compuestos en cadena, puede ser deseable hacer seguir este procedimiento de hidrólisis por tratamiento de la totalidad o de parte de los productos con ácido sulfúrico como brevemente se describió anteriormente.

Un tercer procedimiento general, especialmente adecuado para introducir grupos fenilo en la molécula, comprende tratar una mezcla de un órgano-disiloxano de la fórmula $R_2Si-O-SiR_2$ y un órgano silanodiol, tal como el silanodiol difenilico $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$, con una pequeña cantidad de ácido sulfúrico concentrado. Otros polisiloxanos, de los cuales es un ejemplo el octametilciclotetrasiloxano $[(CH_3)_2SiO]_4$, que hierve a $175^\circ C$, pueden añadirse a los materiales de partida. Estos ciclopolisiloxanos se describen con más detalle en la solicitud norteamericana presentada al mismo tiempo que la presente y transferida al mismo cesionario que el presente invento.

Un cuarto procedimiento general comprende juntar, con disolvente o sin el, un silanol del tipo R_3SiOH y un silano órgano-halógeno del tipo R_2SiX_2 . Un procedimiento alternativo es permitir que un silanodiol del tipo $R_2Si(OH)_2$ reaccione con un monohaluro del tipo R_3SiX . Otros silanoles más complejos en los cuales se observa la presencia de grupos-SiOH pero que son tan complejos como para desaliar la determinación de su estructura exacta, pueden análogamente hacerse reaccionar con haluros del tipo R_3SiX , o pueden hacerse reac-



179305

cionar con disiloxanos del tipo $R_2Si-O-SiR_2$.

Ha de notarse que la totalidad de estos cuatro procedimientos generales requieren, como parte del material de partida, un compuesto orgánico de silicio que contenga el grupo R_2Si- , que sale de la reacción como átomo terminal de silicio de la estructura de la cadena del esqueleto o de la estructura de cadena ramificada de la molécula. Dependiendo de los materiales de partida empleados, los productos del invento pueden o no comprender mezclas complejas de los diversos compuestos de cadena que no pueden separarse entre sí y que se identifican individualmente por los medios analíticos ordinarios. Por consiguiente, en la mayoría de los siguientes ejemplos específicos que ilustran la forma en que el invento puede llevarse a la práctica, y que describen los nuevos compuestos así producidos, se han elegido materiales de partida químicamente puros, relativamente simples que permiten una separación de los productos individuales de reacción entre sí. Ejemplos de tales materiales de partida simples, son el hexametildisilosano $(CH_3)_2Si-O-Si(CH_3)_3$, el octafenilciclotetrasiloxano $[(C_6H_5)_2SiO]_4$, difenilsilanodiol $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$, hexametilciclotrisiloxano, $[(CH_3)_2SiO]_3$, trimetilclorosilano $(CH_3)_3SiCl$, metiltriclorosilano CH_3SiCl_3 , tetracloruro de silicio $SiCl_4$, etc.

EJEMPLO 1.

Una mezcla equimolar de hexametildisilosano $(CH_3)_2Si-O-Si(CH_3)_3$ y de octametilciclotetrasiloxano $[(CH_3)_2SiO]_4$ se agitó con 10 % de su peso de ácido sulfúrico concentrado, a la temperatura ambiente, durante 4 horas.



12 47

179305

La capa inferior de ácido se separó y la capa superior de polisiloxanos se lavó con agua, para liberarla de ácido, se secó sobre carbonato potásico anhidro y se sometió a destilación fraccionada. Se separaron e identificaron los compuestos siguientes:

5

- 1.- Octametiltrisiloxano
- 2.- Decametiltetrasiloxano
- 3.- Dodecametilpentasiloxano
- 4.- Tetradecametilhexasiloxano

10

Las propiedades de estos compuestos se exponen en la tabla siguiente en la cual los compuestos se designan con los anteriores números de referencia:

Compuesto	P.e. °C	P.S.°C.	n _D ^{20°}	Peso molecular	
				Hallado	Teoria
1	150	-62	1.3848	230	236.4
2	194	-68	1.3895	302	310.5
3	229	-81	1.3925	384	384.6
4	142	-100	1.3948	462	458.7

(20 mm)

20

Los analisis representativos de estos compuestos

son:

Compuesto	Hallado			Teoria		
	%C	%H	%Si	%C	%H	%Si
1	40.46	10.65	75.85	40.63	10.23	75.61
4	26.16	9.15	37.0	26.63	9.23	36.70

25

Además de los compuestos mencionados, después de



12 1947

179305

la destilación fraccionada hasta un elevado punto de ebullición, quedó un residuo que se cree estaba formado por compuestos de la misma serie $\text{CH}_2 \left[(\text{CH}_2)_2 \text{SiO} \right]_n \text{Si}(\text{CH}_2)_2$ donde n es mayor que 5. Ha de observarse que nada del compuesto de partida octametilciclotetrasiloxano se encontró en los productos de la reacción. Aunque en el ejemplo citado se hizo uso de una mezcla equimolar de los dos reactivos, el invento no se limita en este sentido. Un aumento en la proporción del derivado de disiloxano usado se cree que favorece la formación de los compuestos inferiores de la cadena de polisiloxano, al paso que una disminución en la proporción del derivado de disiloxano da como resultado la formación de mayores cantidades de los productos de peso molecular más elevado que no se separan con facilidad entre sí por destilación.

El ejemplo siguiente ilustra un procedimiento alternativo para preparar compuestos de este invento y análogamente ilustra la preparación de derivados simples de cadena ramificada:

EJEMPLO 2.

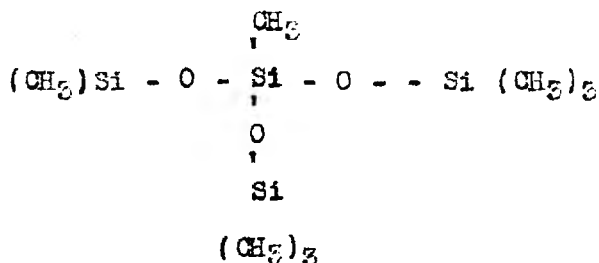
Una mezcla de metil triclorosilano y de trimetilmonoclorosilano en la relación de 0.67 moles del primero por 2.69 moles del último, se hidrolizó añadiéndola a 700 c.c. de agua violentamente agitada, enriada exteriormente de modo que la temperatura máxima de la mezcla de reacción era de 52°C. Se formaron dos capas líquidas. La capa acuosa inferior se desechó, y la superior se lavó con agua y se secó sobre carbonato potásico anhidro. Este líquido se dividió



179305

5 por destilación en tres porciones: (A) principalmente hexametildisiloxano, (B) una fracción de punto de ebullición hasta 200°C a 1 mm. de presión, y (C) un aceite no volátil. Las fracciones (A) y (C) se combinaron de nuevo y se agitaron con una pequeña cantidad de ácido sulfúrico. El aceite se lavó luego con agua para libertarlo de ácido, se secó y se destiló como antes, después de lo cual se obtuvo más cantidad de la fracción (B). Al someter a destilación fraccionada las porciones B, se aisló el compuesto:

10



15 metil tri-(trimetilsiloxi) silano, comprobándose que tenía las propiedades siguientes: Por ejemplo, 190°C; n_D^{20} 1.3880; d_{20}^{20} 0.8497 g/c.c.; p. mol. hallado 316, teórico 310.5. El análisis en cuanto a C, H y Si dió los resultados siguientes;

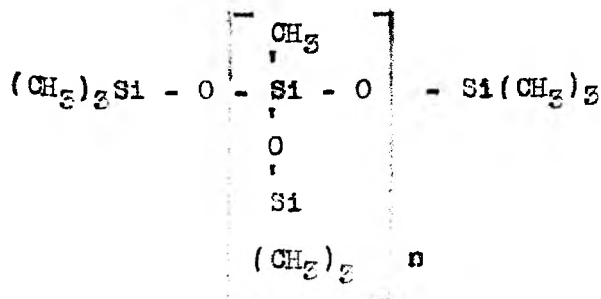
	Hallado	Teórico
20 %C	38.45	38.66
%H	9.65	9.74
%Si	35.85	36.15

25 Además del metil tri-(trimetilsiloxi) silano, se aisló algo de hexametildisiloxano, y quedó un aceite relativamente no volátil que contenía compuestos más complejos, los más simples de los cuales eran probablemente del tipo

12AG



179305



5

donde -n- es un entero mayor de 1.

El ejemplo siguiente ilustra un procedimiento para preparar compuestos de este invento, en los cuales las diversas R de la fórmula general están representadas por diferentes radicales de hidrocarburo, y en el cual como uno de los materiales de partida, se hace uso de un silanodiol del tipo $\text{R}_2\text{Si(OH)}_2$.

10

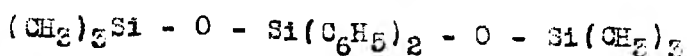
EJEMPLO 3.

Una mezcla de hexametildisiloxano y difenilsilanodiol en las proporciones de 41 gramos del primero por 54 gramos del segundo, se agitó con 30 gramos de ácido sulfúrico concentrado durante 10 minutos a la temperatura ambiente. El difenilsilanodiol cristalino es virtualmente insoluble en el hexametildisiloxano, pero al agitarlo con el ácido los dos materiales reaccionan para formar una sola fase líquida que es más ligera que el ácido. Se añadió al sistema de dos fases un volumen igual de agua, que luego se sometió a extracción con un volumen igual de éter. El extracto etéreo se secó sobre Na_2SO_4 anhidro, y el líquido se sometió a destilación fraccionada. Se aisló el compuesto 1,3-hexametil-2-difeniltrisiloxano simétrico, con la fórmula

15

20

25



Este compuesto tenía las propiedades siguientes: por ejemplo,

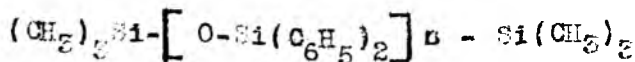


179305

172-173°C a 18 mm., d_{20} 0.9728 g/c.c.; n_D^{20} 1.4927; p. mol. hallado 560, teórico 560,4.

Análisis:	%H	%C	%Si
Hallado	7.70	58.25	23.45
Teórico	7.83	59.94	23.55

El residuo remanente en el matraz era un líquido viscoso a la temperatura ambiente y se supone que contenía compuestos complejos del tipo

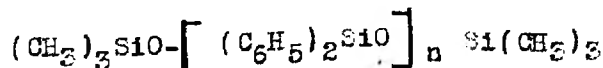


donde -n- es mayor de 1.

El ejemplo 4 ilustra otro método de preparar los nuevos compuestos de este invento, utilizando también difenilsilanol.

EJEMPLO 4.

25 g. de difenilsilanol disueltos en 225 c.c. de éter se añadieron gota a gota por debajo de la superficie de 25 g. de trimetilclorosilano disueltos en 100 c.c. de éter. La mezcla de reacción se agitó violentamente a través de toda la edición, que requirió un periodo de una hora. Después de eliminar el éter por destilación, el líquido restante se sometió a destilación fraccionada. Además de hexametildisiloxano, se obtuvo un rendimiento de 12% de 1,3-hexametil-2-difenil trisiloxano simétrico. El residuo en el matraz era un líquido de elevado punto de ebullición, viscoso, que se cree comprende una mezcla de compuestos del tipo



donde -n- es un entero mayor que 1.



179305.

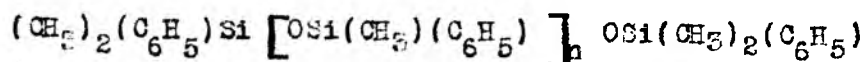
Las reacciones que tienen lugar durante la formación de los compuestos de este invento dependen, desde luego, de la naturaleza de los materiales de partida. Cuando ninguno de los reactivos es un haluro, sino que consiste principalmente de siloxanos, el papel del ácido sulfúrico concentrado es abrir el enlace Si-O-Si seguido por nueva combinación de los fragmentos así formados en nuevas posiciones, probablemente por la formación momentánea de ésteres de ácido sulfúrico seguido por hidrólisis de estos ésteres para formar nuevos compuestos. Esto queda indicado por el hecho de que la estructura química de los nuevos compuestos señala que los grupos R unidos a un átomo dado de silicio no están separados del mismo en ningún momento durante la reacción, sino que la rotura y nueva combinación de las partes de los materiales de partida tienen siempre lugar en un enlace Si-O-Si. Cuando ambos materiales de partida son halogenosilanos orgánicos en las proporciones adecuadas, y la reacción se lleva a cabo en agua. La reacción se cree que es hidrólisis del halogeno y condensación de cualesquiera silicoles formados, dando por resultado los polisiloxanos finales. Cualesquiera compuestos cíclicos formados durante la reacción y que contienen en enlace Si-O-Si se abren por tratamiento con ácido sulfúrico y se condensan de nuevo con fragmentos de otros compuestos que tienen grupos terminales R₂Si- para formar los deseados compuestos en cadena. Cuando uno de los materiales de partida es un haluro y el otro es un silanol o silanodiol, entonces la reacción se cree que es una separación por disociación de HCl con formación directa de un enlace de siloxano.



12

179305

Siempre que uno de los materiales de partida consiste en un compuesto en el cual dos radicales diferentes de hidrocarburo están unidos al mismo átomo de silicio, los átomos de silicio de los compuestos resultantes estarán situados similarmente. Una reacción representativa de este tipo sería la reacción entre difeniltetrametildisiloxano simétrico y un polímero cíclico de metilfenilsilano para formar compuestos de la fórmula



donde n es un número entero igual al menos a 1.

La totalidad de los compuestos de cadena que se han preparado de acuerdo con este invento son líquidos en su forma. Han de distinguirse de otros compuestos líquidos orgánicos de silicio que comprenden carbono, hidrógeno, silicio y oxígeno, por sus propiedades únicas. Por ejemplo, al paso que los ésteres del ácido silícico, tales como el silicato etílico, o los ésteres de ácidos silícicos órgano-substituidos, son análogamente líquidos que comprenden carbono, hidrógeno, silicio y oxígeno, son susceptibles de hidrolizarse por el agua, dando a menudo geles o resinas.

Los compuestos del presente invento son estables respecto al agua. Además, mientras que algunos de los productos de la hidrólisis de halógenosilanos orgánicos descritos en las patentes norteamericanas Nº 2.258.218 - 222, concedidas a Eugene G. Rochow, son de naturaleza líquida, se vuelven rápidamente resinosos al calentarlos debido, como se señaló en esas patentes, al hecho de que comprenden compuestos en los cuales la relación de radicales orgánicos a



179305

179305

átomos de silicio es menor de 2. Los líquidos viscosos del presente invento, en los cuales la relación es mayor de 2, no se convierten fácilmente en resinas al calentarlos sino que, por el contrario, mantienen su estado líquido durante largos períodos de caldeo, aumentando así su adaptabilidad como lubricantes o agentes de transferencia del calor. Los organodisiloxanos simples del tipo $R_2Si - O - SiR_2$, entre los cuales está el hexametildisiloxano, son compuestos relativamente fluidos de baja viscosidad y reducido punto de ebullición o, si el grupo R es muy grande, contienen una desproporcionada cantidad de carbono e hidrógeno a expensas del silicio y del oxígeno; mientras que los compuestos del presente invento, que tienen una relación de grupos R a átomos de silicio menor de 2, poseen las deseables propiedades del enlace siloxánico en mucho mayor grado.

Ciertos ciclopolisiloxanos substituidos de la fórmula general $[R_2SiO]_n$ que se describen en la solicitud antes mencionada, presentada con ésta, son también líquidos, pero difieren de los compuestos del presente invento en ciertas características importantes. Por ejemplo, el octametilciclotetrasiloxano y el decametiltetrasiloxano son similares en composición química por tener, respectivamente, las fórmulas $(CH_3)_8Si_4O_4$ y $(CH_3)_{10}Si_4O_2$, y hierven a 175°C y 194°C respectivamente. Sus puntos de solidificación, sin embargo, difieren mucho, siendo de 17.5°C y -68°C, indicando la superioridad del compuesto de cadena del presente invento en los usos en que un polisiloxano está sometido a



12 1947

179305

bajas temperaturas como, por ejemplo, como lubricante o fluido amortiguador. Una propiedad similar única de los compuestos del presente invento, por ejemplo, el tetraéca-
 5 metilhexasiloxano, reside en su relativamente pequeño cambio de viscosidad con la temperatura cuando se compara con el cambio de viscosidad, mucho mayor, que a la temperatura muestran los compuestos cíclicos similares. Esta diferencia en las propiedades se encuentra análogamente en las mez-
 10 cías complejas de los mismos tipos de materiales. En la tabla siguiente se exponen diversas diferencias entre ciertos polisiloxanos de cadena rectilínea del tipo aquí descrito y los correspondientes polidimetilsiloxanos cíclicos o anulares:

Propiedades de los polímeros cíclicos $[(CH_3)_2SiO]_n$

15

Nº de átomos de Si	P.de e.p. de S.		Viscosidad cps.		Rel. viscos.
	°C	°C	25°	75°	25°/75°
4	175	17.5	2.20	0.96	2.29
5	210	-37	5.88	1.56	2.45
6	245	-2	6.88	2.54	2.71

20 Propiedades de los polímeros $CH_3[(CH_3)_2SiO]_nSi(CH_3)_3$

25

Nº de átomos de Si	P.de e.p. de S.		Viscosidad cps.		Rel. viscos.
	°C	°C	25°	75°	25°/75°
4	194	-68	1.31	0.69	1.90
5	229	-81	1.83	0.93	1.97
6	142	-100	2.37	1.17	2.04

(20 mm.)



179305

Se ve así que los compuestos en cadena hierven a temperatura más elevada, se solidifican a temperatura más baja, tienen viscosidades más reducidas y tienen menores cambios en la viscosidad por la temperatura que los correspondientes compuestos cíclicos que contienen el mismo número de átomos de silicio. El índice de viscosidad más favorable de los compuestos de cadena es incluso más pronunciado cuando se examinan sobre un gráfico logarítmico viscosidad-temperatura recíproca. Estas diferencias indican la superioridad de los compuestos de cadena sobre los compuestos cíclicos como lubricantes, especialmente a bajas temperaturas. Debido a la imposibilidad práctica de separar los compuestos puros individuales entre sí cuando el valor de n es mayor de 8 o 10, no se dispone de datos comparativos acerca de los compuestos de viscosidad mayor, pero por un examen de las tendencias se cree que, como antes se ha dicho, la comparación hecha más arriba es válida en toda la serie de compuestos.

EJEMPLO 5.

Las siguientes mezclas de hexametildisiloxano (A), octametilciclotetrasiloxano (B), éter dietílico y ácido sulfúrico concentrado se agitaron juntas a la temperatura ambiente durante periodos de tiempo mayores de cuatro horas. El ácido se expulsó luego por lavado con agua, el éter se eliminó por destilación y el aceite restante se calentó hasta 300°C, para expulsar por destilación los componentes de bajo punto de ebullición, dejando residuos de aceites de viscosidades variables:



127 179305

Preparado nº A - c.c. B - c.c. éter c.c. H₂SO₄ - c.c. destilado
por debajo
de 200°C.
c.c.

	I	0	52	50	9.6	11
	II	21	52	25	10	16
5	III	10	52	25	10	5
	IV	10	52	0	10	4
	V	4	52	0	10	1
	VI	2	52	0	10	1

10 El más viscoso de todos los aceites fue el prepara-
do I que no contenía grupos (CH₂)_xSi. Los aceites de este tipo
se describen con más detalle y se reivindican en la solicitud
presentada al mismo tiempo que la presente y transferida al
mismo cesionario que el presente invento. Como se describe
15 en dicha solicitud, tales productos consisten primordialmente
en dimetil silanonas polímeras cíclicas de la fórmula $[(CH_2)_xSiO]_x$,
donde -x- es un entero mayor de 10. Este material apenas
fluirá justamente a la temperatura ambiente. El más fluido
de todos era el preparado II, que contenía el mayor número de
grupos (CH₂)_xSi y que tenía una viscosidad de unos 4 cps.
20 Los otros aumentaban en viscosidad a medida que disminuía la
proporción de (A), hasta el VI, que tenía aproximadamente la
viscosidad de un aceite para motores de calidad media. Cuan-
do se mantenían a la temperatura del anhídrido carbónico sólido
(-80°C) durante un día, la muestra II era muy fluida, las
25 muestras III y IV eran menos fluidas, pero fluirían todavía,
al paso que el resto de los aceites eran más o menos cristali-
nos o sólidos.



179305

5 Este ejemplo ilustra el efecto del cambio en la proporción de hexametildisiloxano en el material de partida. Ha de observarse que, aunque ambos materiales de partida hierven por debajo de 200°C, reaccionan para formar aceites esencialmente no volátiles a 300°C y que fluirán a -80°C. También es de notar que a medida que las proporciones de (A) aumentaban, los productos finales contenían mayores proporciones de compuestos en cadena y menores proporciones de los antes mencionados compuestos cíclicos que dan como resultado una disminución de los puntos de fluidez y de las viscosidades de los productos oleosos.

10 El ejemplo siguiente ilustra un método de preparación de un aceite que posee, aproximadamente, la viscosidad de un aceite ligero para motores.

15 EJEMPLO 6.

98 g. de hexametildisiloxano, 598 g. de octametil-ciclotetrasiloxano y 120 c.c. de ácido sulfúrico concentrado se agitaron juntos a la temperatura ambiente durante 20 horas. La capa inferior de ácido se retiró mediante un embudo de separación y la capa oleosa superior se lavó con agua para libertarla de ácido, se filtró y se secó sobre carbonato potásico anhidro. Una muestra del aceite ligero así obtenido se colocó en un fraccionador junto con una pieza de hierro y otra de cobre, a una temperatura de 150°C. Después de haber estado expuesto continuamente al aire a esta elevada temperatura durante un periodo de seis semanas, el aceite seguía siendo transparente e incoloro, no depositó lodos ni desarrolló acidez, y los trozos de metal no estaban



179305

corroidos. En las mismas circunstancias un aceite de petróleo se hubiera deteriorado malamente.

Durante este período de tiempo, se evaporó de 1/4 a 1/3 del aceite. Con el fin de evitar esta evaporación, la masa del aceite se colocó en un matraz, y 1/5 de él se expulsó por destilación al vacío. El residuo era algo más viscoso que el destilado, teniendo las viscosidades siguientes a las temperaturas que se indican;

A 100°C tenía una viscosidad de 6.7 cps, que se aumentó a 24 cps. al enfriar a 20°C, un incremento de triple a cuádruple. Un aceite de petróleo de viscosidad similar, hubiera aumentado en viscosidad desde 4 centistokes a 100°C. a unos 10 centistokes a 20°C, un incremento séptuple a óctuple. Esta comparación muestra asimismo la superioridad de los aceites de polisiloxano sobre los de petróleo.

Los aceites de metilpolisiloxano descritos por este invento son especialmente adecuados para la lubricación en condiciones oxidantes a temperaturas elevadas, a temperaturas muy bajas y en localidades en que se experimentan fluctuaciones notables de temperatura. Deben ser especialmente convenientes para la lubricación de soportes de instrumentos en virtud de su incapacidad para la formación de gomas. Análogamente, serán especialmente útiles en lugares en que es inconveniente añadir continuamente lubricante a un soporte o en que no es conveniente limpiarlo.

Su mantenimiento de la transparencia incluso en condiciones de extrema oxidación y de exposición a la luz

←
MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



1947

179305

solar hace que estos compuestos sean particularmente adecuados para ablandadores o plastificantes para resinas o películas incoloras o de color claro.

5 Su estabilidad respecto a la oxidación y a la decoloración en presencia de cobre, así como el hecho de estar exentos de tendencia a la formación de ácidos, los hacen muy convenientes para flúidos aislantes.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 29 de octubre de 1942, bajo el número 465814, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

- N O T A -

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta patente de Invención en España, por VEINTIDOS años, son los siguientes:

20 1º.- Un procedimiento para preparar polisiloxanos líquidos, caracterizado por mezclar al menos un compuesto que contiene y/o que es capaz de formar radicales o unidades de la fórmula R_3Si- , con al menos un compuesto que contiene y/o que es capaz de formar radicales o unidades de la fórmula $-R_2SiO-$, donde cada R representa un radical de hidrocarburo monovalente inferior, y permitir la condensación y/o la polimerización de tales radicales o unidades de la mezcla.



1947

179305

29.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 19, caracterizado por formar una mezcla de organosiloxanos de la fórmula general $R_2SiOSiR_2$, y polisiloxanos orgánicos polímeros correspondientes en esencia a la fórmula $[R_2SiO]_x$, donde los sustituyentes R representan radicales de hidrocarburo-monovalentes inferiores, tales como radicales alcohólicos, arílicos, alcarílicos y aralcohólicos inferiores, y -x- es un número entero igual al menos a 3, tratando dicha mezcla con un ácido enérgico, tal como ácido sulfúrico concentrado.

30.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 29, en el cual una mezcla de un organosiloxano de la fórmula $R_2Si-O-SiR_2$ con un polímero cíclico organosilícico de la fórmula $[R_2SiO]_x$ se trata con ácido sulfúrico concentrado a la temperatura ambiente.

40.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 19, caracterizado por hidrolizar una mezcla que contiene al menos un compuesto de la fórmula R_bSiX y al menos un compuesto de la fórmula R_2SiX_2 , $RSiX_3$ o SiX_4 , donde los sustituyentes R representan radicales de hidrocarburos monovalentes inferiores, tales como radicales alcohólicos, arílicos, alcarílicos y aralcohólicos inferiores, y X representa un átomo de halógeno, y la composición media de la mezcla a hidrolizar corresponde a la fórmula $R_bSiX_{(4-b)}$, donde -b- es esencialmente mayor de 2 y menor que 3, lavar lavar los productos de la hidrólisis con agua y, si se desea, secar los productos lavados y tratar los productos secos con ácido sulfúrico.



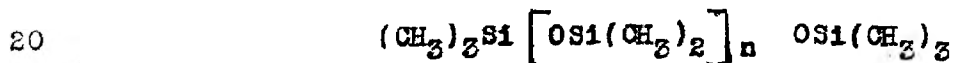
179305

59.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 19, caracterizado por tratar una mezcla de un órgano-disiloxano de la fórmula $R_2Si-O-SiR_2$ y un órgano-silenciol de la fórmula $R_2Si(OH)_2$ con ácido sulfúrico concentrado y, si se desea, añadir otro polisiloxano a los materiales de partida.

60.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 19, caracterizado por usar, como material de partida, una mezcla de un compuesto del tipo $R_2Si(OH)_2$ con un compuesto del tipo R_2SiX_2 o una mezcla de un compuesto del tipo $R_2Si(OH)_2$ con un compuesto del tipo R_2SiX , en presencia o en ausencia de un disolvente, donde R tiene el significado definido en el punto 19, y X representa un halógeno.

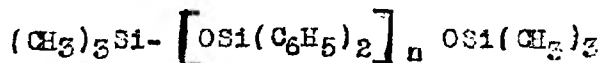
70.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 19, caracterizado por hacer reaccionar un silanol complejo que contiene un grupo $-SiOH$ con haluros del tipo R_2SiX o disiloxanos del tipo $R_2Si-O-SiR_2$, donde R tiene el significado definido en el punto 19, y X representa un halógeno.

80.- Un procedimiento para preparar compuestos líquidos de silicona metílica de la fórmula



donde -n- es un número entero y es igual a, al menos, uno, caracterizado por tratar una mezcla de hexametildisiloxano y un polímero cíclico de silanona dimetílica con ácido sulfúrico concentrado.

90.- Un procedimiento de preparar siloxanos metil fenílicos líquidos, con la fórmula



donde -n- es un número entero y es igual al menos a uno, ca-



179305

caracterizado por tratar una mezcla de hexametildisiloxano y difenilsilano diol con ácido sulfúrico.

10: Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado por tratar una mezcla de hexa-
5 metildisiloxano y una silicona dimetánica líquida polímera con un ácido enérgico.

11:.- Un procedimiento para preparar polisilo-
xanos líquidos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
10 antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 4 6 ABR. 1948

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder