



190998

Solicitud de PATENTE DE INVENCION

190998

## Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ORGANO-POLISILOXANOS".

a favor de

Unión Chimique Belge, S.A., residente en Bruselas (Bélgica)

Prioridad: ----- 000 -----

5 - Para la preparación de compuestos órgano-silícicos poli-  
merizados del tipo de los órgano-polisiloxanos, se suele em-  
plear el principio consistente en someter los derivados orgá-  
nicos del silano que contengan uno o varios átomos de halóge-  
no o bien uno o varios grupos de alcoiloxy o ariloxy, unidos  
directamente al Si, en una hidrólisis y llevar los compuestos  
hidroxilados así formados a una reacción de condensación con  
liberación de agua.

10 - En las patentes belgas Nº 476.174y478.117, se ha descrito  
ya un procedimiento de preparación de órgano-polisiloxanos en  
el cual la necesidad de pasar por una hidrólisis determinada  
se evita haciendo actuar, en presencia de un cloruro metálico  
que hace las veces de catalizador, una molécula de un compues-  
to órgano-silícico que contenga al menos un átomo de halógeno



10098

con una molécula de un compuesto organo-silícico que contenga como mínimo un grupo de alcoxiloy o de ariloy con desprendimiento de halogenuro de alcohol o de arilo.

5 - El presente invento hace referencia igualmente a un procedimiento de preparación de organo-polisiloxanos, partiendo del hecho ya conocido de que ciertos silanoles al-  
coilicos y arilicos representan individualidades químicas sólidas bien definidas que se encuentran en el estado mono-  
nómeros o polímeros con escaso peso molecular y que pue-  
10 - <sup>ser</sup>den/fácilmente obtenidos al estado de pureza deseado. De acuerdo con el presente invento, los siloles de este tipo se someten en reacción con halógeno-silanos alcoilados o arilados, la relación entre el número de los grupos de alcoilos y arilos por átomo de Si (indicado por  $\frac{R}{Si}$ ) debe ser elegida entre 1 y 3. En estas condiciones se produce una polimerización con formación de puentes -Si-O-Si-,  
15 - acompañada de una eliminación de HCl.

Esta reacción no necesita la presencia de catalizadores; comienza ya a la temperatura ambiente, aunque su velocidad es mayor a una temperatura más elevada. La mejor  
20 - temperatura depende, de una parte, de la naturaleza de los grupos de alcoilos y arilos elegidos y, de otra, de las propiedades de los organo-polisiloxanos que hayan de prepararse deben poseer. En general se procura efectuar la  
25 - condensación a la temperatura mas baja posible a fin de evitar la condensación de los silanoles entre sí. El límite superior de la temperatura al final de la reacción no sobrepasa por lo general los 130°C. La reacción se efectúa con preferencia en presencia de un solvente inerte. En  
30 - ciertos casos, este puede ser escogido de tal suerte que



190998

se realice con el calentamiento en reflujo la temperatura óptima desde el punto de vista de la velocidad de reacción.

- Según las propiedades de los organo-polisiloxanos a obtener, se escogen como materias de partida compuestos orgánicosilícicos que contengan uno solo o diferentes géneros de radicales orgánicos, bien únicamente grupos de alcohol o grupos de arilo o que contengan a la vez grupos de alcohol y arilo determinados. En todos los casos, el número de los grupos OH empleados debe corresponder de una manera general al número de los átomos de halógeno presentes, pero no es indispensable que el número de las moléculas de silanos sea igual al número de las moléculas de halógeno-silanos alcoholados y/o arilados. Así se podría hacer reaccionar una molécula de silano-diol con dos moléculas de monohalógeno-silano.

- Cuando la preparación de los organo-polisiloxanos se hace por un procedimiento en el cual la hidrólisis y la polimerización comienzan y siguen casi simultáneamente, la misma no presenta desde el punto de vista químico, sino una formación de  $H_2O$  a expensas de dos grupos OH, el oxígeno que queda sirve para formar el puente  $-Si-O-Si-$ . Ahora bien, en caso de empleo de materias de partida que contengan grupos de alcoholes y de arilos, por ejemplo una mezcla de  $(CH_3)_2SiCl_2$  y de  $(C_6H_5)_2SiCl_2$ , se forman bajo el efecto de la hidrólisis unos compuestos hidroxilados  $R_2Si(OH)_2$ . Es difícil, si no imposible, dirigir la polimerización de tal forma que el polímero tenga una estructura relativamente uniforme, por ejemplo, una serie regular de grupos de Si dimetilados y de grupos de Si difenilados. La formación de  $H_2O$  puede así tener lugar entre diferentes gru-



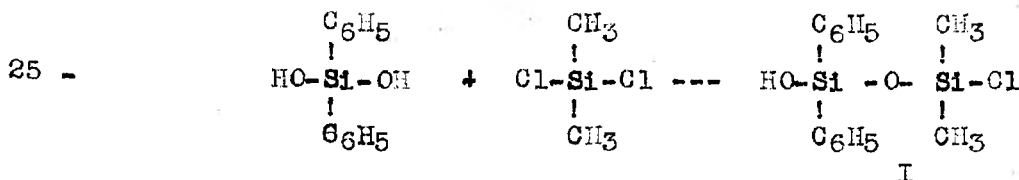
pos de Si difenilados respectivamente entre diferentes grupos dimetilados, tanto más cuando que la velocidad de condensación de estos diferentes grupos no es la misma.

5 - Resulta de ello una mezcla de sustancias polimerizadas de composiciones diferentes que contienen polímeros formados por grupos de Si difenilado y de grupos de Si dimetilado que alternan con polímeros que contienen principalmente grupos de Si difenilado respectivamente y grupos de Si dimetilado.

10 - En el procedimiento objeto del presente invento, el producto de polimerización es más uniforme y su constitución puede ser mejor provista. La mezcla de partida contiene una parte de los derivados órgano-silícico hidrometilados de composición determinada, como ya se ha indicado

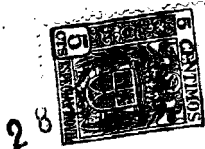
15 - anteriormente, y de otra parte unos compuestos órgano-silícicos halogenados. Si se realizan las condiciones deseadas, la reacción principal entre estos compuestos es acompañada

de un desprendimiento de HCl. La misma conduce necesariamente a la formación de polímeros en los cuales los diferentes grupos de Si alternan regularmente. Al elegir a título de ejemplo como materia de partida el difenilsilano-diol y el dicloro-dimetilsilano, se obtiene en un primer estadio de reacción el compuesto I



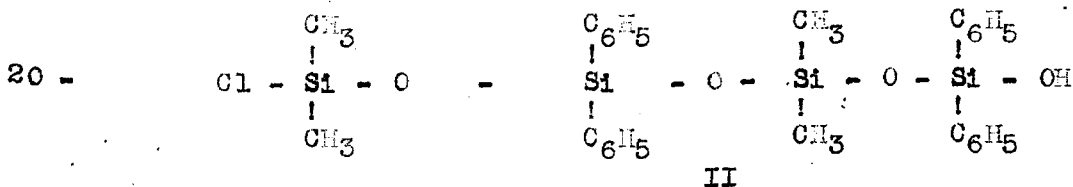
Podría preverse que las moléculas de difenilsilano-diol reacciones también o de modo principal entre si con liberación de agua y formación de hexafenil-ciclotrisiloxano según la reacción descrita por BURKHARD (J. Am.chem. Soc. 67

30 -



(1945)2173-74). Si éste fuera el caso, se debería comprobar entonces tras la eliminación del solvente la formación de un depósito sólido cristalino. Ahora bien, la experiencia nos demuestra que en las condiciones del presente invento se obtienen únicamente unos productos resinosos puros. De otra parte, una reacción entre diferentes moléculas de Si dimetilado no tienen lugar sino en una medida muy reducida, como lo prueba el hecho de que después de efectuada la destilación de los productos de reacción no se encuentran sino unos pocos productos ligeros.

Resulta de todo lo dicho que el procedimiento objeto del presente invento pasa a un primer estado de reacción principalmente por un compuesto correspondiente a I y que los estadios ulteriores consisten sobre todo en reacciones entre el grupo OH de I y un átomo de cloro de I y un grupo OH del difenilsilano-diol. Estas reacciones conducen a la formación de un compuesto correspondiente a II, compuesto que no representa el estadio final.



Se puede comprobar que se obtiene una cadena en la cual los grupos de Si dimetilados y de Si difenilados alternan de modo regular.

Es evidente que el nuevo procedimiento es interesante también en el caso de una reacción entre un organosilanol y una halógeno-organosilano en las cuales todos los grupos orgánicos son idénticos, pues aún en este caso, la polimerización es más fácil de conducir en una dirección deseada y la formación de polímeros indeseables es así menos impor-



tanto. Además, la experiencia ha demostrado que la ciclización es menos pronunciada.

Ha de entenderse bien que el presente invento no está limitado al empleo de compuestos organosilícicos que contengan grupos de fenilo y de metilo, ni al empleo de compuestos con la ecuación  $\frac{R}{Si} = 2$ . sino que se extiende a todos los silanes alcoólicos o arílicos que pueden ser aislados al estado de monómeros o de polímeros con reducido peso molecular, así como a todos los halógenos-organo-silanos susceptibles de intervenir en la formación de organopolisiloxanos que tengan propiedades técnicas interesantes, y la ecuación  $\frac{R}{Si}$  puede ser escogida entre 1 y 3 según la naturaleza del producto que se desee obtener.

El procedimiento anteriormente descrito que prevé la reacción entre una molécula de un compuesto organosilícico que contenga como mínimo un átomo de halógeno y una molécula de un compuesto organosilícico que contenga al menos un grupo alcoiloxy o ariloxy con formación de halogenuro de alcoilo o de arilo permite ya dirigir la polimerización de manera parecida a la que acaba de describirse para el presente invento. Esta última ofrece, no obstante, la ventaja de permitir la obtención de productos de un grado de polimerización conveniente sin exigir la presencia de catalizadores cuyos compuestos polimerizados deben ser liberados.

Bien entendido, el procedimiento descrito en la presente memoria podría así ser efectuado en presencia de cloruros metálicos, pero se obtendrían organopolisiloxanos de un grado de polimerización más elevado.

30 - EJEMPLO I.-



190998

5 - En un balón de 2 litros con cuatro tubulares, provisto de un agitador, un termómetro y un refrigerador de reflujo, y seguido de dispositivos de absorción que contienen sosa dosificada, se introducen 65 g. de dicloro-dimetilsilano, destilado entre los 68 y 72° C. Se disuelven con 500 cm<sup>3</sup> de tolueno y 100 cm<sup>3</sup> de éter y se añaden 108 g de difenilsilanol sólido.

Este último se disuelve lentamente en la mezcla que se encuentra en el balón.

10 - La reacción entre  $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$  y  $(CH_3)_2SiCl_2$  comienza a producirse a la temperatura ordinaria con desprendimiento de HCl. Se calienta progresivamente. A 80° C la mayor parte del HCl correspondiente al cloro de  $(CH_3)_2SiCl_2$  es eliminado. Se continúa calentando y se termina haciendo hervir en reflujo durante unos 20 minutos. El contenido de cloro hidrolizable desciende por bajo de 1% del cloro primitivo. La operación en total dura, aproximadamente, hora y media.

20 - Los polisiloxanos formados son lavados con agua a fin de eliminar los restos de cloro que puedan aun quedar, seguidamente se destila el disolvente en el vacío.

25 - Se obtienen 115 g de una resina fenilica-metilica de lenta polimerización, soluble en el xilol y que da, tras evaporación de este solvente, y cocción en los 100 y 250°C, unas películas lisas bien resistentes a la acción del calor.

EJEMPLO 2.-

Los elementos empleados son los mismos descritos en el ejemplo anterior. El balón de reacción lleva en este caso un embudo con llave de paso.

30 - Se introducen en el balón 67,5 g de una mezcla de mo-



nometiltricloro-silano y de dicloro-dimetilsilano, siendo la proporción total de  $\frac{\text{Cl}}{\text{Si}}$  de esta mezcla de 1,70. Se disuelve la mezcla por 500 cm<sup>3</sup> de tolueno anhidro.

5 - Se disuelven por otra parte en una solución toluénica de dioxano a 20%, 122 g de difenilsilanol. Se hace hervir el clorosilano con reflujo y a ello se añade, gota a gota, la solución de los fenilsilanoles.

10 - El desprendimiento de HCl es inmediato y constante. Una vez que se ha introducido todo el silanol, se continúa calentando en reflujo durante 30 minutos.

Se deja enfriar seguidamente. El contenido del producto en cloro hidrolizable es inferior a 1/2 % del contenido primitivo en cloro empleado en forma de clorosilano.

15 - Se añade una cucharada de carbonato de sosa anhidro en polvo al objeto de neutralizar la acidez restante; se filtra y se eliminan los solventes por destilación en vacío. Se obtienen 120 g de una resina sumamente viscosa que, tras la correspondiente disolución, en un solvente adecuado, da un barniz de polimerización rápida.

20 - EJEMPLO 3.-

25 - En el dispositivo descrito, se introducen 65 g de dicloro-dimetilsilano destilado entre los 68 y 72° C. Se disuelven por 500 cm<sup>3</sup> de tolueno. Se hace hervir con reflujo y se añaden, gota a gota, 122 g de dibenzilsilanol disuelto en una mezcla de 50% de dioxano y tolueno.

El desprendimiento de HCl es regular. Tras la introducción del dibenzilsilanol, se calienta durante una hora en reflujo. La cantidad de cloro que quede es inferior a 1% del cloro primitivo.

30 - Se neutraliza la acidez por medio de unas gotas de



190998

NaOH n/10; se lava con agua y se elimina el solvente en vacío.

Se obtienen 128 g de una resina bastante oscura y densa que puede servir, por ejemplo, como barniz de protección para los metales.

5 -

N O T A

En resumen; la presente patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

10 -

1a.- Procedimiento para la preparación de organopolisiloxanos, caracterizado por el hecho de que se hacen reaccionar unos silanoles alcohólicos o arílicos que pueden ser aislados al estado de monómeros o al estado de polímeros, con reducido peso molecular, con halógenosilanos alcoylados

15 -

o arilados; la relación  $\frac{R}{Si}$  de estos compuestos está comprendido entre 1 y 3, y la reacción de polimerización se hace por formación de puentes -Si-O-Si-, acompañada de una eliminación del HCl.

2a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ORGANOPOLISILOXANOS."

Según se describe en la presente memoria que consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 28 de Diciembre de 1.949