



195001

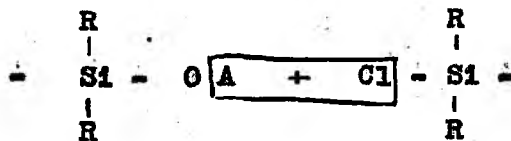
MEMORIA DESCRIPTIVA
DE UN SEGUNDO CERTIFICADO DE ADICION A FAVOR DE LA UNION
CHIMIQUE BELGE SOCIETE ANONYME, DE NACIONALIDAD BELGA, RESI-
DENTE EN BRUSELAS (BELGICA)

s o b r e :

"PERFECCIONMIENTOS INTRODUCIDOS EN LA PATENTE PRINCIPAL
Nº 185.190" por "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPUESTOS
ORGANO-SILICIOS POLIMERIZADOS"

-----oO-----

La patente principal nº 185.190 reivindica la obten-
ción de compuestos órgano-silíceos polimerizados, particu-
larmente polisiloxanos, por reacción entre un compuesto ór-
gano-silíceo que contiene al menos un átomo de cloro o de
5 otro halógeno y una molécula de un compuesto órgano-sili-
cico que contenga como mínimo un grupo de alcoyloxi o de
arilosí según el cuadro siguiente



195001



5 en el cual OA designa un grupo alcoholilo o arilo y R un grupo alcoholilo, arilo o aralcoilo. Se forman compuestos que contienen grupos - Si - O - Si - en condiciones que excluyen toda necesidad de intervención de un efecto de hidrólisis cualquiera sobre el cual se basan siempre los procedimientos anteriormente descritos.

10 Ya se ha especificado en la Patente n° 185.190 que la reacción debe ejecutarse preferentemente en caliente y de modo ventajoso en presencia de un solvente y de un catalizador (cloruros de hierro, de cinc o de calcio), aunque la posibilidad de ejecutarla en otras condiciones diferentes de temperatura o de presión, sin o con solvente o catalizador, forma parte del invento tal como ha sido descrito en dicha Patente.

15 Una primera Patente de perfeccionamiento, la n° 185.203, da un ejemplo de ejecución de la reacción en presencia de cloruro de aluminio como catalizador.

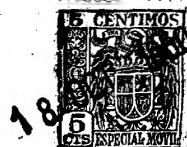
20 El presente perfeccionamiento hace referencia a la ejecución de la reacción en ausencia de un solvente. Se ha podido demostrar que en este caso las reacciones secundarias son más restringidas y que la polimerización es más homogénea, lo que indudablemente tiende a aumentar el rendimiento en productos técnicamente utilizables y en alogeniuros de alcoholilo respectivamente de arilo recuperables.

25 Como catalizador, se utiliza cualquiera de los cloruros metálicos anteriormente indicados. El cloruro de aluminio permite obtener con certidumbre resinas de barniz de rápida polimerización, casi incoloras o muy ligeramente amarillentas. Con otros catalizadores, especialmente con el cloruro férrico, se obtienen para la misma relación R unos produc-

30

Si

195001



tos de polimerización más lenta. Estos están fuertemente co-
loreados, lo que hace que su empleo en ciertos barnices sea
menos indicado, por ejemplo en los barnices decorativos. Pa-
ra otra cantidad igual de catalizador, la reacción es gene-
ralmente más lenta con el cloruro de aluminio que con el
5 cloruro férrico, pero ha podido observarse que para la pre-
paración de polisiloxanos utilizables como barnices, se lle-
ga a ejecutar la reacción en un tiempo razonable y a obte-
ner productos que tengan un grado de polimerización deseada,
10 al emplear, con relación a los alogenosilanos utilizados, de
1 a 6% de cloruro de aluminio. En ciertos casos, por ejemplo
para la preparación de polisiloxanos que contengan sobre to-
do radicales alcoholos con un pequeño número de átomos de
carbono, la cantidad de cloruro de aluminio puede sobrepasa-
15 rar el límite indicado, con el fin de provocar la reacción
a una temperatura suficientemente baja.

Los ejemplos siguientes muestran las posibilidades de
ejecución del presente invento sin limitarle por ello de
modo alguno.

20 EJEMPLO. I

En un balón de 250 cm³ provisto de un agitador, de una
columna de reflujo, de un termómetro y de un embudo de bro-
mo, se introducen 49 gs., de dimetildiclorosilano y 43 gs.
de metiltriclorosilano. Se añaden, gota a gota y bajo una
25 continua agitación, 74,6 gs. de alcohol etílico anhidro puro
o conveniente desnaturalizado (por ejemplo con benceno). Se
observa un desprendimiento inmediato de HCl. Cuando todo el
alcohol ha sido introducido, se calienta a reflujo hasta
conseguir que cese el desprendimiento de HCl. Seguidamente
30 se hace pasar a través del aparato una corriente lenta de

195001



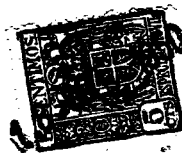
nitrógeno seco. Aproximadamente un 10% de ácido clorhídrico queda disuelto en los metiletosilanos así obtenidos. Se añade seguidamente y de modo lento una mezcla de 95 gs. de difenildiclorosilano y 59,6 gs. de feniltriclorosilano. Puede observarse un débil desprendimiento de HCl disuelto que cesa rápidamente. Se introducen en el balón 6 gs. de $AlCl_3$ anhidro y se calienta lentamente, produciéndose un desprendimiento continuo de cloruro de etilo.

Quando tras 5 o 6 horas de calentamiento se llega a los 170°C en el líquido, la cantidad de cloro desprendido en forma de cloruro de etilo representa un 75% del cloro total. Se hace pasar por la resina durante 15 minutos una ligera corriente de nitrógeno, mientras se continúa calentando. Se deja enfriar y se trata la resina viscosa con el benceno. Se encuentra que la cantidad de cloro que resta en la resina es de 4,3% en tanto que la recogida en forma de cloruro de etilo es de 76,6% y la desprendida como HCl alcanza casi un 19%. Se lava con agua al objeto de eliminar el catalizador y en vacío se evapora el benceno (150°C, 20 mm Hg). Se recogen 154 gs. de una resina casi incolora de polimerización rápida, que tras la cocción da unas películas duras, brillantes y compactas.

EJEMPLO.2

Se introducen en el balón del dispositivo anteriormente descrito, en el ejemplo 1, 129 gs. de dimetildiclorosilano, dejándose caer sobre los mismos, gota a gota, 96 gs. de alcohol etílico absolutamente puro o convenientemente desnaturado (por ejemplo con benceno). Cuando todo el alcohol ha sido introducido, se calienta en reflujo durante 2 horas. En el dimetil-dietosisilano formado queda una cierta cantidad de HCl disuelto (aproximadamente un 15%). Se añaden entonces

195001



5 lentamente 256 gs de difenildiclorosilano y 11,5 gs. de cloruro de Al y se calienta de modo progresivo. Hay un desprendimiento de una cierta cantidad de HCl y hacia los 110°C comienza a formarse el cloruro de etilo. Se calienta en forma progresiva y al cabo de 6 horas se llega a una temperatura de líquido de 140°C. Se mantiene a esta temperatura durante un espacio de 2 horas (reflujo). El contenido de la mezcla en cloro de los cloro y etosisilanos es en este momento de 14% del Cl inicial y la cantidad de cloruro de etilo recogido es de 72% de la cantidad teórica. Se añade tolueno con el fin de hacer que la masa sea menos viscosa, se lava con agua y se elimina el solvente calentando en vacío (170°C, 25 mm Hg).

15 Se recogen 240 gs. de una resina amarilla clara de polimerización sumamente lenta, la cual, tras la cocción a 250°C, da unas películas relativamente tiernas aunque brillantes y continuas.

N O T A

20 En resumen; el presente certificado de adición recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

25 1ª.- Perfeccionamientos introducidos en la patente principal No. 185.190, por procedimiento de obtención de compuestos organo silícicos polimerizados, por reacción en presencia de un catalizador entre una molécula de un compuesto organo-silícico conteniendo, al menos, un átomo de cloro o de cualquiera otro halógeno, y una molécula de un compuesto organo-silícico conteniendo, al menos, un grupo de alcoyloxi o de ariloxi, efectuándose la reacción en ausencia de disolventes.

30 2ª.- "PERFECCIONMIENTOS INTRODUCIDOS EN LA PATENTE

195001



PRINCIPAL N^o 185.190 por "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COM-
PUESTOS ORGANO-SILICICOS POLIMERIZADOS."

Según se describe en la presente memoria que consta de
seis hojas escritas a máquina. "Entre líneas" (Vale).

Madrid, 18 de Octubre de 1.950