

257219



PATENTE DE INVENCION

Ref. I.C.I. Case nº N. 14.083
=====

257219

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de fabricación de metilpolisiloxano".

=====

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank, LONDRES,
Inglaterra.

=====

Esta invención se relaciona con com-
puestos organosilícicos y más particularmente con un
método de preparación de organopolisiloxanos a partir
de tetraalquilsilanos.

5. Los organopolisiloxanos pueden prepararse



257219

mediante una diversidad de métodos. Normalmente se preparan mediante hidrólisis y condensación de uno o más organohalógenosilanos. Estos organohalógenosilanos se preparan mediante varios métodos, tales como, por

5. ejemplo, reacción directa de un haluro de alquilo con sílice bajo condiciones adecuadas, el uso de reactivos de Grignard con tetrahaluros de silicio, ésteres silícicos o sílice; alquilando tetrahaluros de silicio con un haluro aluminico alquílico y poniendo en reacción
10. un silano con una olefina. Sin embargo, ninguno de los métodos hasta ahora empleados o propuestos produce los deseados organohalógenosilanos en las proporciones más convenientes y, de hecho, en algunos de éstos métodos uno de los productos obtenidos y no deseados es
15. un tetraalquilsilano. Los tetraalquilsilanos que carecen de grupo hidrolizable son de un valor nulo para la directa producción de organopolisiloxanos mediante hidrólisis y condensación, por lo que han de separarse antes de proseguir la elaboración de los organohalógenosilanos.
- 20.

Sabido es que pueden separarse grupos metilos de silanos que contengan hasta tres de tales grupos cuando el cuarto sustitutivo es un grupo alquilo con un enlace no saturado o sustitutivo electronegativo mediante la acción de ácido sulfúrico concentrado seguido de hidrólisis con agua. En esta reacción se

25. forma primeramente un sulfato ácido intermedio en el que el grupo sulfato ácido ha sustituido un grupo metilo, dando la hidrólisis del compuesto intermedio

257219



siloxanos.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para la producción de metilpolisiloxanos. Otro objeto consiste en proporcionar composiciones que comprendan metilpolisiloxanos.

5.

Seguidamente se pondrán de manifiesto otros objetos.

De acuerdo con la presente invención, estos objetos se consiguen mediante la reacción de tetrametilsilano con ácido sulfúrico y ulterior hidrólisis del producto de la reacción.

10.

El producto obtenido dependerá de la proporción de los reactivos, del tiempo de la reacción y de la temperatura a que ésta se lleva a cabo. La proporción molecular entre ácido sulfúrico y tetrametilsilano puede variar desde 1:1 para arriba. Sin embargo, son preferibles concentraciones comprendidas entre 4:1 y 20:1:

15.

La preferida temperatura de la reacción dependerá también del grado en que se desee llevar a cabo aquélla. Así, si se desea separar solamente un grupo metilo, serán adecuadas temperaturas del orden de hasta 120°C, mientras que si se desea llevar la reacción hasta una fase ulterior se precisarán temperaturas más elevadas; por ejemplo, para la completa separación del segundo grupo, se requerirán temperaturas de 120 a 200°C y para la separación de la totalidad o parte del tercer grupo metilo, temperaturas de igual orden o superiores.

20.

25.

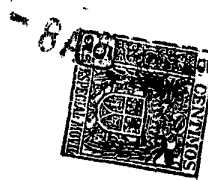
257219



- En un método de realización de la reacción, se calientan conjuntamente tetrametilsilano y el ácido sulfúrico en una vasija adaptada a la destilación y condensación del destilado y dotada preferiblemente también de un dispositivo de recogida de gases que permita la recuperación del metano desprendido. O bien puede pasarse una mezcla de tetrametilsilano y ácido sulfúrico descendientemente a través de una columna empacada y calentada, disponiéndose un adecuado dispositivo para la recogida de producto líquido y otro para la de metano. Una vez que se ha desprendido la deseada cantidad de metano, se diluye la mezcla de la reacción con agua, bien sea en la misma vasija o en otra diferente. El resultante siloxano puede separarse directamente de la fase acuosa o extraerse por medio de un disolvente adecuado, que seguidamente se puede separar por destilación.
- 5.
- 10.
- 15.

- La separación de los grupos metilos segundo y tercero puede efectuarse al mismo tiempo que la del primer grupo metilo. Sin embargo, si se desea, después de la separación del primer grupo metilo puede tratarse el producto de la hidrólisis, es decir el exametildisiloxano, según el proceso de la invención, que reaccionará de igual manera a como lo haría si no se hubiese interpuesto la fase de hidrólisis. Análogamente, los dimetilpolisiloxanos obtenidos efectuando la reacción hasta la segunda fase pueden tratarse con ácido sulfúrico para obtener una ulterior separación de grupos metilos.
- 20.
- 25.

257219



Nuestra invención será complementariamente ilustrada mediante los siguientes ejemplos, en los que todas las partes y porcentajes son por peso.

Ejemplo 1

5. Se agitaron 11,1 partes de tetrametilsilano y 13,5 partes de ácido sulfúrico concentrado (peso específico 1,84) a 20°C en una vasija provista de un orificio de salida enlazado a un condensador refrigerado con agua a unos 10°C. Este condensador estaba conectado a un receptor, enfriado a -70°C, que a su vez estaba conectado a una unidad de recogida de gases. Durante la reacción destilaron cantidades de tetrametilsilano y se recogieron en el condensador y en el receptor enfriado, siendo devueltas a la vasija de la reacción. Después de una reacción de 24 horas se habían recogido 1,3 partes de metano. Luego se diluyó la mezcla de la reacción con agua y se extractó con éter. Tras la separación del éter del extracto por destilación, se obtuvieron 4 partes de exametil-disiloxano (p.e. 96 a 99°C).
- 10.
- 15.
- 20.

Ejemplo 2

- Se calentaron 10 partes de exametil-disiloxano y 12,8 partes de ácido sulfúrico concentrado a 125 - 130°C durante 5,5 horas en una vasija o matraz para reacciones similares a la utilizada en el Ejemplo 1. Durante este período de tiempo se recogieron 1,98 partes de metano. Después de su enfriado, se añadió gradualmente la mezcla de la reacción a un exceso de agua. Luego se extractó la mezcla con éter
- 25.

257219



separándose éste por destilación. Esto produjo 4,55 partes de un dimetilpolisiloxano de una viscosidad de 28 centipoises a 21°C.

Ejemplo 3

5. Se pusieron en reacción 10 partes de exametildisiloxano y 25,8 partes de ácido sulfúrico de igual manera que en el Ejemplo 2 hasta que se hubieron recogido 1,98 partes de metano. Esto exigió un período de 4 horas. Después de un tratamiento similar al
10. del Ejemplo 2, se obtuvieron 6,6 partes de un dimetilpolisiloxano de una viscosidad de 36 cp. a 21°C.

Ejemplo 4

15. Se pusieron en reacción 10 partes de exametildisiloxano con 74 partes de ácido sulfúrico concentrado en la forma descrita en el Ejemplo 2, hasta que se hubieron liberado 1,98 partes de metano. En esto se invirtieron 3,25 horas. Después del tratamiento en la forma descrita en el Ejemplo 2, se obtuvieron 7,74 partes de un dimetilpolisiloxano de una vis-
20. cosidad de 17 cp. a 21°C.

Ejemplo 5

25. Se pusieron en reacción 10 partes de exametildisiloxano y 147 partes de ácido sulfúrico concentrado en la forma descrita en el Ejemplo 2 hasta que fueron liberadas 1,98 partes de metano. En esto se emplearon 3,5 horas. Después del tratamiento en la forma descrita en el Ejemplo 2, se obtuvieron 7 partes de un dimetilpolisiloxano de una viscosidad de 32 cp. a 21°C. Este dimetilpolisiloxano fué equilibrado mediante

257219



- calentamiento a 180 - 200°C, durante 2 horas en presencia de una pequeña proporción de una solución acuosa de hidróxido potásico, seguido de una neutralización con bicarbonato sódico. Esto produjo un dimetilpolisiloxano
5. de una viscosidad de 1,180 cp. a 21°C.

Ejemplo 6

- Se pusieron en reacción 10 partes de exametildisiloxano y 200 partes de ácido sulfúrico concentrado en la forma descrita en el Ejemplo 2 hasta
10. que se hubieron liberado 1,97 partes de metano. Después del tratamiento en la forma descrita en el Ejemplo 2, se obtuvieron 6,63 partes de un dimetilpolisiloxano de una viscosidad de 34 cp. a 21°C. El equilibrado de este material en la forma descrita en el Ejemplo 5
15. produjo un dimetilpolisiloxano de una viscosidad de 177 cp. a 21°C.

Ejemplo 7

- Se pasaron 26,4 partes de tetrametilsilano y 106 partes de ácido sulfúrico concentrado descendientemente por una columna de 2 pies de longitud
20. y 2 pulgadas de diámetro, empacada con anillas de porcelana de 1/8 de pulgada de diámetro, durante un período de dos horas, manteniéndose la columna a una temperatura de 125°C. Durante este tiempo se habían
25. recogido 115,5 partes de una solución de ácido sulfúrico en un receptor al pie de la columna, habiéndose formado y recogido también gas metano. La adición de tetrametilsilano fué interrumpida al cabo de este tiempo, pero se prosiguió la adición de ácido sulfúrico en

257219



las mismas proporciones que anteriormente hasta que se recogieron 108 partes más de solución de ácido sulfúrico. En ese momento se habían liberado 5,7 partes de metano en total . Las dos soluciones de ácido sulfúrico fueron combinadas e hidrolizadas, vertiéndolas en un exceso de agua, separándose 12,3 partes de un polisiloxano de una viscosidad de 23 cp. a 21°C.

5.

Ejemplo 8

Se pasaron descendientemente por la columna empleada en el Ejemplo 7, a una temperatura de 130°C y durante un período de once horas , 15,4 partes de tetrametilsilano y 44 partes de ácido sulfúrico concentrado. Seguidamente se hizo pasar en el mismo sentido por la columna ácido sulfúrico concentrado a igual ritmo y durante otras 17 horas. Al cabo de este tiempo se había recogido un total de 130,6 partes de solución de ácido sulfúrico en el receptor y 5,3 partes de metano. La hidrólisis de la solución de ácido sulfúrico produjo 4,8 partes de polisiloxano de una viscosidad de 20cp. a 21°C. El equilibrado de este material en la forma descrita en el Ejemplo 5 produjo un elastómero con consistencia de caucho.

10.

15.

20.

Ejemplo 9

Se pasaron en sentido descendente por una columna de 2 pies de longitud y 1,1 pulgadas de diámetro por espacio de 6 horas 31,8 partes de tetrametilsilano y 200 partes de ácido sulfúrico concentrado . La columna, que se hallaba empacada con anillas de porcelana de 1/8 de pulgada de diámetro, se mantuvo

25.

257219



a 80°C. La solución de ácido sulfúrico, que se recogió al pie de la columna, fué diluida con un volumen igual de agua, como resultado de la cual se separaron 25,8 partes de exametildisiloxano conteniendo aproximadamente un 2% de exametilciclotrisiloxano.

Ejemplo 10

Se pasaron en sentido descendente por la columna empleada en el Ejemplo 9 y por espacio de 7 horas, 44,9 partes de tetrametilsilano y 700 partes de ácido sulfúrico concentrado. La dilución de la solución de ácido sulfúrico con un volumen igual de agua produjo la separación de 38,1 partes de exametildisiloxano conteniendo un 1% de exametilciclotrisiloxano.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que este invento se refiere a una solicitud de Patente presentada en Inglaterra, con fecha 27 de Abril de 1.959, nº 14253/59, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE METILPOLISILOXANO"; caracterizándose por lo siguiente:

8 ABR



- 1ª.- Procedimiento de fabricación de metilpolisiloxano, que se caracteriza porque comprende la reacción de tetrametilsilano con ácido sulfúrico y ulterior hidrolización del producto de la reacción.
5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, que se caracteriza porque el ácido sulfúrico y el tetrametilsilano se usan en la proporción molecular de 4:1 a 20:1:
10. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 ó 2, que se caracteriza porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura no superior a 120° C.
15. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, que se caracteriza porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 120 y 200°C.
20. 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, que se caracteriza porque la reacción se lleva a cabo en un aparato adaptado para la destilación y condensación del resultante destilado.
25. 6ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza porque se pasa una mezcla de tetrametilsilano y ácido sulfúrico, en sentido descendente, a través de una columna empacada y calentada.
- 7ª.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, que se caracteriza porque el metilpolisiloxano es extraído de la mezcla

257219



de la hidrólisis mediante el empleo de un disolvente.

8ª.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, que se caracterizan porque la reacción se lleva a cabo para producir primeramente exametildisiloxano que, seguidamente, se

5. somete al proceso objeto de las reivindicaciones anteriores.

9ª.- Procedimiento de fabricación de metilpolisiloxano; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de once hojas escritas a máquina por una sóla cara.

10.

Madrid,

8 ABR 1947

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y MODET