

PATENTE DE INVENCION

SC. 2464

309011



Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos que contienen a la vez titanio y estaño."

Solicitante: RHONE-POULENC, S.A., entidad francesa, residente en 22 Avenue Montaigne, Paris-8e, Francia.

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos derivados orgánicos de titanio y de estaño y a su empleo como catalizadores de vulcanización de diorganopolisiloxanos lineales que actúan a la temperatura ambiente.

5.



309011

Ya se han empleado para aplicaciones industriales varias, numerosos compuestos orgánicos de titanio, más particularmente los ésteres ortotitánicos e sus productos de policondensación. Entre estos últimos, se pueden citar la obtención de enlucidos ya sea en frío, ya sea por calentamiento, la preparación de composiciones hidrofugantes, en particular en asociación con silicinas.

10. Fuera de estas utilizaciones en la industria, los ésteres titánicos se han propuesto igualmente unidos a agentes de reticulación tales como silicatos de alcohilos, para efectuar la transformación de polímeros siloxánicos lineales en sólidos elásticos. En estas composiciones, los ésteres titánicos actúan como catalizadores. Esta transformación que se efectúa desde la temperatura ambiente permite obtener enlucidos, moldeados, calafateados, sobre soportes variados, pero en tiempos, desgraciadamente, bastante largos, del orden de algunas horas.

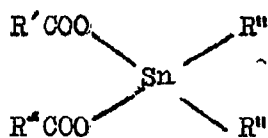
15. Por otra parte ya se conoce vulcanizar diorganopolisiloxanos- α , ω /hidroxilados por medio de silicatos o polisilicatos de alcohilos catalizando la reacción con ayuda de compuestos orgánicos de estaño. La reacción de vulcanización con tales mezclas es así mismo bastante lenta.

20. Además, para numerosas aplicaciones, en particular las que se efectúan al exterior (trabajos públicos, edificios, construcciones navales), las condiciones de trabajo excluyen, por regla general, el empleo de productos que se solidifican a baja temperatura.



5. tura relativamente (del orden de 0^o, por ejemplo) que hacen difícil su utilización. Este es el caso, en particular, de los catalizadores de estaño tales como el dilaurato de dibutil estaño que se ha propuesto frecuentemente para acelerar el fraguado de los diorganopolisiloxanos.

10. Se ha descubierto ahora, y esto es lo que constituye el objeto del presente invento, que si se hace reaccionar a una temperatura comprendida entre 50 y 150^o, de preferencia entre 100 y 120^o, un éster titánico de fórmula $Ti(OR)_4$ con un compuesto organostánico de fórmula:



15. se obtiene un producto cuya actividad catalítica para la transformación de los diorganopolisiloxanos en sólidos elásticos es superior a la de los catalizadores descritos hasta ahora.

20. En las fórmulas precedentes R representa un radical alcohilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, eventualmente sustituido por un grupo amino, o representa un radical arilo tal como fenilo o aralcohilo tal como bencilo, R' representa un radical alcohilo o alcenilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o un radical fenilo o fenilo sustituido por radicales alcohilos inferiores, pudiendo los dos simbolos
25. R' representar además juntos un radical hidrocarbonado divalente saturado o que tiene una o varias unio

309011

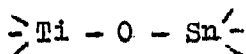
5 FEB 1954



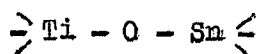
- nes dobles, contando de 1 a 18 átomos de carbono, R^m representa un radical alcohilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o un radical arilo o aralcohilo, en particular un radical fenilo o fenilalcohilo o un radical bencilo. Los compuestos organostánicos utilizados como materia prima pueden ser así diacetatos, dipropionatos, dibutiratos, dioctanoatos, dilauratos, dibenzoatos, succinatos, glutaratos, adipatos, maleatos, fumaratos de dietilestaño, dibutilestaño, dioctilestaño.

- Se pueden hacer reaccionar los reactivos, éster titánico y sal carboxílica de organoestaño, ya sea en ausencia total de diluyente, o ya sea en el seno de diluyentes orgánicos líquidos e inertes en las condiciones operatorias. En caso de que se desée utilizar un diluyente, se pueden tomar productos como los hidrocarburos bencénicos, los éteres óxidos, los éteres de petróleo.

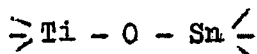
- Por esta reacción se forman productos que, sean cualesquiera las proporciones de reactivos, presentan motivos de la fórmula



- así como un éster de fórmula R'COOR en la que los símbolos tienen los significados dados anteriormente. La estructura misma de los productos que poseen el enlace anterior puede variar según las proporciones de reactivos y hasta en la práctica, tienen por regla general mezclas de productos de estructuras diferentes, pero siempre caracterizadas por uno o varios enlaces:



- Se pueden utilizar proporciones equimoleculares de reactivos o de proporciones que puedan llegar hasta 2 moléculas de uno de los reactivos por 1 molécula del otro. En ciertos casos, hasta puede estar indicado, emplear proporciones que se separen aun más de las proporciones equimoleculares. Para cualquier proporción de reactivos que corresponde a menos de 2 moléculas de dicarboxilato de diorganoestaño por 1 molécula de éster ortotitánico se obtienen compuestos de enlace:
- 5.
- 10.



desprovistos de radicales aciloxi R'COO.

- La invención comprende igualmente los productos de reacción de un dicarboxilato de diórganoestaño con un producto de policondensación de éster ortotitánico. Tampoco se sale del invento si, en lugar de hacer reaccionar un éster ortotitánico dado con un dicarboxilato de diorganoestaño, se pone en reacción una mezcla de ésteres ortotitánicos con una mezcla de dicarboxilatos de órganoestaño.
- 15.

- El éster de fórmula R'COOR que se genera en la reacción puede eliminarse, por ejemplo, por destilación, a medida que se vá formando. Pero también se le puede dejar en el medio desde el instante que su presencia no es susceptible de perjudicar las aplicaciones ulteriores del producto.
- 20.
- 25.

Los nuevos compuestos según el invento pueden utilizarse como catalizadores en las composicio-

309011



- nes vulcanizables a base de diorganopolisilosanos- α , ω hidroxilados. Se les puede emplear muy es-
pecialmente en las composiciones en que el agente
reticulante del diorganopolisiloxano- α , ω hi-
droxilado es un éster ortosilícico o un policonden-
sado de tal éster, un compuesto del tipo organotriacil-
cohiloxisilano, tal como por ejemplo metil- ó etil-
trietoxisilano o un organotriaciloxisilano, tal como
por ejemplo metiltriacetoxisilano y sus homólogos.
- 5.
10. Todos los diorganopolisiloxanos- α , ω -
hidroxilados habitualmente empleados en las compo-
siciones vulcanizables pueden beneficiar el emplec de
los nuevos catalizadores. No es preciso pues exten-
darse más en la descripción de estos productos que son
bien conocidos. Se sobrentiende asimismo que los nue-
vos catalizadores de vulcanización de los diorgano-
polisiloxanos son compatibles con las cargas tales
como sílices diversas, cuarzo triturado, alumina,
óxido de titanio, carbonato de calcio, grafito, ne-
gro de carbono, polvo de corcho, cloruro de polivi-
nilo, los diluyentes orgánicos líquidos y pigmentos
diversos, habitualmente empleados en las composicio-
nes vulcanizables de los tipos precitados.
- 15.
- 20.
- Para la preparación y la aplicación de los
compuestos vulcanizables donde entran los nuevos ca-
talizadores, se pueden emplear todas las técnicas en
uso para casos análogos. El catalizador se añade a
lo último, ya sea tal cual es o ya sea en forma de
solución, en un disolvente orgánico inerte, o bajo to-
da otra forma que se quiera desde el instante que el
- 25.
- 30.



309011

modo operatorio adoptado no corre el riesgo de dar lugar a una vulcanización prematura.

Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, ilustran el invento y demuestran como el mismo puede ejecutarse en la práctica.

5.

EJEMPLO 1 -

En un recipiente provisto de un refrigerante ascendente y de una funda o envoltura termométrica se carga una mezcla de 315 g de dilaurato de dibutil-estaño y 170 g de ortotitanato de butilo, luego se calienta durante 2 horas a 110-120°. Se obtiene un líquido límpido, de viscosidad a 25° = 17 cst, se solidifican a -14 grados. Se calientan 386,5 g a 0,1 mm hasta 150° en la masa. Se destilan así 198 g de líquido que se identifica como siendo Laurato de butilo (Eb 0,1 mm = 90-95°). El producto restante es tá constituido por un líquido que tiene las características siguientes: viscosidad a 25° = 1950 cst. El análisis centesimal muestra que se trata de un producto de fórmula bruta $C_{16}H_{36}O_4SnTi$ y su espectro infrarrojo muestra una ancha banda de absorción situada entre 12 y 13 μ atribuible a la unión Sn-O-Ti.

10.

15.

20.

EJEMPLO 2 -

Se calienta durante cuatro horas a 120°, una mezcla de 86,5 g de dilaurato de dibutilestaño y de 23,5 g de titanato de butilo. Una parte del líquido homogéneo obtenido se calienta en vacío como en el ejemplo 1 y el destilado se identifica como siendo Laurato de butilo. El producto restante es un

25.

30.

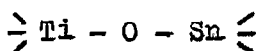
300011



líquido límpido, de viscosidad a 25°C = 270 est.

EJEMPLO 3-

- 5. 5 g de producto bruto de reacción preparado como en el ejemplo 1 y conteniendo 2,45 g de compuesto con enlace



- 10. se añaden a una mezcla de 100 g de un aceite dimetilpolisiloxánico- α , ω hidroxilado de viscosidad 5.000 est a 25°C y de 5 g de polisilicato de etilo (que corresponden a una proporción de SiO₂ de 40%). la mezcla se coloca en un vasito donde se forma una masa de 1 cm de espesor. Al cabo de ocho minutos la masa está totalmente solidificada y puede retirarse del molde fácilmente.

- 15. Si se reemplaza el producto obtenido en el ejemplo 1 por un peso igual de uno de los productos siguientes, se observan las duraciones de fraguado indicadas a continuación:

	Duración del fraguado
20. 1º titanato de butilo	5 días
2º dilaurato de dibutilestaño	22 horas
3º simple mezcla efectuada en frío de los reactivos en las proporciones del ejemplo 1	19 horas

- 25. Los resultados antedichos indican que los derivados titanio-estaño tienen en relación con una mezcla de aceite siloxánico y de polisilicato de etilo, una actividad catalítica más elevada que las de los catalizadores empleados hasta ahora para este uso.
- 30.

309011



EJEMPLO 4 -

5. Se prepara una mezcla análoga a la mezcla del ejemplo 3, pero reemplazando los 5 g de producto bruto obtenido según el ejemplo 1, por 2,5 g de producto desvolatilizado obtenido según el ejemplo 1. La mezcla obtenida se solidifica tan rápidamente como con el catalizador bruto no desvolatilizado.

EJEMPLO 5 -

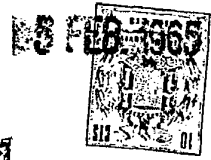
10. En un recipiente de 250 cm³ equipado con una agitación, con un termómetro, con un refrigerante a reflujo unido a un tubo de desecación y con una ampolla de "colada" se cargan 14,3 g (0,03 mole) de titanato de bencilo que se licúa por calentamiento ;
15. se añaden después 37,9 g (0,06 mole) de dilaurato de dibutilestaño. Se mantiene la mezcla a una temperatura de $115^{\circ} \pm 5^{\circ}$ durante 3 horas después se deja enfriar. El producto bruto obtenido puede utilizarse tal cual es.

EJEMPLO 6 -

20. En la misma instalación que la que se ha descrito en el Ejemplo 5, se cargan 92,75 g de dilaurato de dibutilestaño y 50 g de titanato de trietanolamina. Se calientan estos dos reactivos durante 3 horas a $115^{\circ} \pm 5^{\circ}$. Los 50 g de titanato contienen
25. 0,0735 átomo/g de titanio y los 92,75 g de dilaurato de dibutilestaño encierran 0,147 átomo/g de estaño. El producto bruto obtenido puede utilizarse tal cual es.

EJEMPLO 7 -

30. Del mismo modo que anteriormente, se calientan



309011

ta durante 3 horas a 110-120° una mezcla constituida por 28 g (0,1 mole) de titanato de glicol hexilénico $Ti(O_2C_6H_{12})_2$ y 126,2 g (0,2 mole) de dilaurato de dibutilestaño, y luego se deja enfriar. El producto obtenido puede utilizarse tal cual es.

5.

EJEMPLO 8 -

En un recipiente de 1 litro, equipado como se ha dicho en el ejemplo 5, se cargan 340 g de ortotitanato de butilo (1 mole) y 351 g de diacetato de dibutilestaño (1 mole). La mezcla se calienta a 120° durante 3 horas con agitación y luego se enfría en atmósfera inerte.

10.

Se obtiene un líquido límpido de color amarillo paja, que tiene un punto de solidificación inferior a - 30° de densidad $d_{20} = 1,1365$, de índice $n_D^{20} = 1,4773$ y de viscosidad a 20° igual a 9,25 cst.

15.

EJEMPLO 9 -

Se prepara una composición organosilícica con los constituyentes siguientes tomados en las proporciones ponderales indicadas a continuación:

20.

- aceite dimetilpolisiloxánico- α , ω dihidroxilado conteniendo 0,2 % de grupos OH terminales y de viscosidad 5.000 cst a 25° 70 %
- 25. - carbonato de cal activado, precipitado 27,9%
- polisilicato de etilo con título 40 % en SiO_2 2,1%

Se colocan 25 g de esta composición en una placa de vidrio y se incorpora en ella, agitando rápidamente con una espátula, 0,125 g (o sea 0,5 % en

30.

300011



peso de la composición) de uno de los catalizadores indicados en la primera columna del cuadro que viene a continuación. La mezcla así preparada se coloca en un pequeño recipiente, o vasito, de modo que forme una masa homogénea de 1 cm de espesor. Se hace un ensayo análogo para cada uno de los catalizadores del cuadro y se obtienen, según la naturaleza del catalizador, los resultados siguientes:

Catalizador	Tiempo necesario - antes del desmoldeo	Dureza Shore	
		1 hora después del desmoldeo.	24 horas después del desmoldeo.
Dilaurato de dibutilestano	7 h 45mn	7	42
Producto bruto ejemplo 1	30 mn	27	41
Producto bruto ejemplo 2	50 mn	-	43
Producto ejemplo 5	50 mn	24	44
Producto ejemplo 6	1 h 50mn	18	43
Producto ejemplo 7	2 h 50mn	12	43
Producto ejemplo 8	45 mn	27	40
Mezcla ejemplo 1 antes de la reacción	5 h 30mn	5	35
Mezcla ejemplo 2 antes de la reacción	6 h	6	38

10. Como en el caso de la composición sin carga del ejemplo 3, también se encuentra en este caso, una diferencia de resultado según que se empleó una sal de estaño de tipo conocido, como el dilaurato de dibutilo estaño, un producto según el invento, o una

3000148



simple mezcla sal estaño titanato de alcoholo

EJEMPLO 10 -

5. Se preparan mezclas análogas a las del Ejemplo 9, pero utilizando como catalizadores los compuestos obtenidos por desvolatilización de los productos de los ejemplos 2 y 8, a razón de 0,065 g para cada catalizador y por mezcla.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Catalizadores	Tiempo necesario antes del desmoldeo.	Dureza Shore	
		1 hora después del desmoldeo.	24 horas después del desmoldeo.
Producto desvolatilizado Ejemplo 2	45 mn	30	44
Producto desvolatilizado Ejemplo 8	25 mn	33	43

10. Vuelven a hallarse pues, sensiblemente, los buenos resultados obtenidos con los catalizadores brutos.

N O T A

15. 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 el invento

309011

5 FEB



5. corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia con fecha 5 de febrero de 1.964 nº PV.962.735 acogiéndose, por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS ORGANICOS QUE CONTIENEN A LA VEZ TITANIO Y ESTAÑO"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos, que contienen a la vez titanio y estaño y que presentan uno o varios enlaces, caracterizado porque se hace reaccionar ésteres ortotitánicos con derivados carboxílicos de diorganoestaño, eventualmente en el seno de un diluyente orgánico - inerte en las condiciones operatorias.

15. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a temperatura comprendida entre 50 y 150 º, preferentemente entre 100 y 120º.

20. 3ª.- Procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos que contienen a la vez titanio y estaño, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 5 FEB. 1965
RHONE-POULENC, S.A.

J. GOMEZ ACEBO Y MODER
E. E.