



315448

PATENTE DE INVENCION
=====

SC. 2537.

MEMORIA DESCRIPTIVA

s o b r e

"Procedimiento para la preparación de compuestos
organopolisiloxánicos"

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

315448

17



El presente invento se refiere a la preparación de copolímeros formados de motivos diorgano-polisiloxano y polioxialcoileno.

Se ha propuesto ya condensar éteres de polialcoileno-glicoles con polisiloxanos variados, efectuándose la reacción generalmente en presencia de catalizadores fuertemente ácidos o básicos. Entre los primeros procedimientos utilizados figura la condensación de un polialcoxi-polisiloxano con un monoéter de polialcoileno-glicol en medio disolvente y en presencia de un catalizador tal como el ácido trifluoroacético. Los polialcoxipolisiloxanos utilizados se obtenían de por sí por redistribución de un organotrialcóxidosilano con un diorganopolisiloxano, en presencia de un catalizador alcalino, lo que conducía a polímeros ramificados constituidos por cadenas polisiloxánicas unidas a un mismo átomo de silicio. La condensación posterior con el polialcoileno-glicol no modificaba la estructura del producto, ya que este glicol contribuía simplemente a alargar las cadenas polisiloxánicas.

Más tarde, otros autores prepararon productos que poseían igualmente motivos siloxanos y polioxialcoileno pero en los cuales los átomos de silicio estaban unidos a las cadenas polioxialcoileno por intermedio de enlaces Si-C. Estos productos se obtienen por reacción de organopolisiloxanos lineales que poseen enlaces silicio-hidrógeno con éteres de polialcoileno-glicoles que llevan en un extremo de la cadena un doble



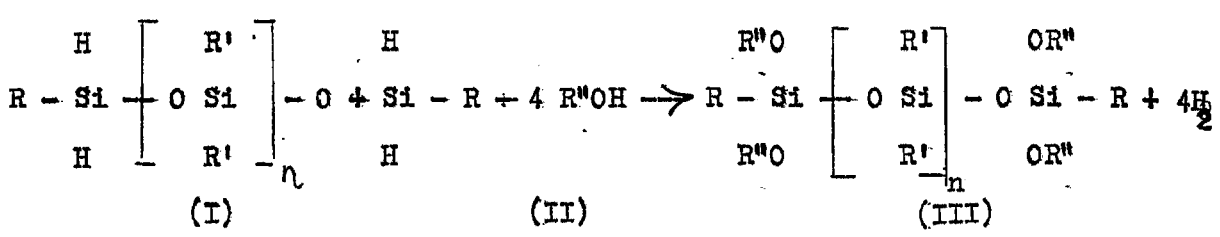
315448

enlace.

Estos dos tipos de productos poseen propiedades comunes en lo que respecta al poder tenso-activo o el poder lubricante; su estabilidad a la hidrólisis es por contra bastante diferente.

Parece pues que la estructura de las moléculas que comprenden motivos siloxanos y polialcoileno condiciona las propiedades de los productos obtenidos.

Se han encontrado ahora productos de un tipo nuevo que se obtiene haciendo reaccionar diorgano-polisiloxanos de estructura lineal, que poseen a cada extremo de la cadena encadenamientos del tipo RSiH_2 , sobre monoéteres de polialcoileno-glicoles o sobre mezclas de monoéteres de alcoileno-glicoles y de monoéteres de polialcoileno-glicoles. La reacción, que tiene lugar con eliminación de hidrógeno, puede esquematizarse por la fórmula siguiente:



En éstas fórmulas $-\text{R}$ y $-\text{R}'$, idénticas o diferentes, representan radicales hidrocarbonados monovalentes, alifáticos o cicloalifáticos, saturados o no, aromáticos o arilalifáticos, n representa un número ente-



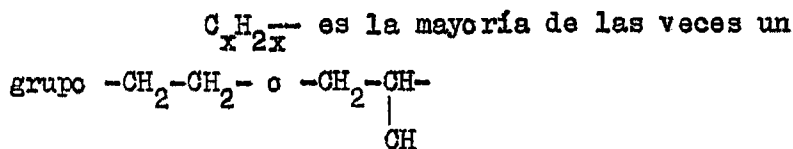
315448

ro comprendido entre 2 y 700, con preferencia entre 2 y 50, y RⁿO- representa un radical de fórmula general:



en la cual -R^{n'} representa un radical hidrocarbonado monovalente, x un número entero al menos igual a 2 y a los sumo igual a 4 e y un número entero al menos igual a 1, pudiendo los grupos (C_xH_{2x}O) ser idénticos o diferentes cuando y es superior a 1.

-R y -R' pueden ser muy especialmente radicales alcoilos con 1 a 4 átomos de carbono, radicales alquénilos, en particular vinilo o alilo, radicales alicíclicos saturados o no, de 5 o 6 átomos de carbono por ciclo, tales como ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, radicales fenilo, radicales fenilo, radicales fenilo substituidos por agrupaciones alcoiles inferiores, tales como toliilo, xililo, cumenilo, radicales fenilalcoilos tales como bencilo y feniletilo. En una misma molécula de compuesto (I) los dos radicales -R pueden ser idénticos o diferentes; del mismo modo los radicales -R' de una misma molécula pueden ser idénticos o diferentes.



-R^{n'} puede ser más particularmente un radical alcoilo con 1 a 4 átomos de carbono.

315448 17



Las moléculas de compuestos (I) pueden ser idénticas o diferentes; puede ser lo mismo para las moléculas de compuestos (II), con la reserva sin embargo de que el compuesto orgánico hidroxilado (II) no está jamás formado exclusivamente por moléculas de monoéter de alcoileno-glicol ($y = 1$ en la fórmula IV). El empleo de monoéteres de alcoileno-glicoles en mezcla con monoéteres de polialcoileno-glicoles permite obtener compuestos de fórmula (III) de viscosidades muy variadas sin afectar las propiedades tenso-activas de estos compuestos. Cuando se hace intervenir un monoéter de alcoileno-glicol, éste se utiliza generalmente a razón de 0,1 a 0,5 mol por mol de monoéter de polialcoileno-glicol aplicado. Cuando en la reacción descrita interviene cierta proporción de un monoéter de alcoileno-glicol se obtiene una mezcla de compuestos de fórmula (III); la relación del número de radicales $R''-O-C_xH_{2x}-O-$ facilitados por el éter de alcoileno-glicol al número de radicales correspondientes facilitados por el éter de polialcoileno-glicol varía de una molécula a otra y no es más que por término medio que ésta relación es igual a la proporción molecular de monoéteres de alcoileno-glicol cargado.

La reacción entre el tetrahidrógeno-polisiloxano y el monoéter de alcoileno-glicol o de polialcoileno-glicol se efectúa con preferencia en presencia de catalizadores tales como una dialcoilhídru



315448

xilamina, el octoato estannoso, el dilaurato de dibutil-estaño, que son productos prácticamente neutros. Se efectúa generalmente en el seno de un disolvente que, en las condiciones operatorias, no ejerce acción sobre los reactivos puestos en juego, y a temperatura ambiente o a una temperatura próxima a la temperatura ambiente, 0 a 50° por ejemplo.

Quede entendido que puede apartarse de estas condiciones operatorias, principalmente trabajando por ejemplo de 50 a 150°, pero generalmente éste no es necesario. El disolvente y el catalizador aplicados pueden eliminarse cómodamente al final de operación por cualquier medio conocido tal como destilación o extracción.

Los organopolisiloxanos tetrahidrogenados de fórmula (I) pueden obtenerse por reacción de un diorganopolisiloxano lineal ---Si---Si--- dihidroxilado sobre un dihidrogenosilano hidrolizable de fórmula RSiH_2X en la cual R representa un radical hidrocarbónico tal como se define anteriormente y X representa un átomo o una agrupación hidrolizable monovalente que proporciona un compuesto HX ácido o básico. Como compuesto RSiH_2X se utilizan muy particularmente los organoclorosilanos RSiH_2Cl , compuestos que pueden prepararse por ejemplo por dismutación, en presencia de catalizadores, dicloromonohidrogenosilanos, a su vez obtenidos por la acción de los cloruros de alcoilo sobre el silicio.



315448

La reacción del compuesto RSiH_2X sobre el diorganopolisiloxano lineal α/ω dihidroxilado se efectúa con preferencia en el seno de un disolvente inerte en las condiciones operatorias (benceno, tolueno, xileno, monoclorobenceno, éteres de petróleo, éteres óxidos alifáticos como el óxido de etilo, los óxidos de propilo, de butilo).

Cuando el compuesto X representa un átomo de halógeno o un radical acilo, se efectúa la condensación de RSiH_2X sobre el diorganopolisiloxano α/ω dihidroxilado en presencia de un agente susceptible de neutralizar el compuesto HX formado; con este fin se utiliza con preferencia una amina terciaria.

Esta preparación de los tetrahidrogenopolisiloxanos (I) puede hacerse a temperatura ambiente (20°C) o incluso calentando o por el contrario enfriando, al menos al comienzo de la operación, en particular teniendo en cuenta la volatilidad del compuesto RSiH_2X aplicado.

En cuanto a los éteres de mono- y de polialcoileno-glicoles de fórmula (II), son productos bien conocidos. La preparación de los éteres de polialcoileno-glicoles [y superior a 1 en la fórmula (IV)] se describe en particular en las patentes americanas N° 2448 664 y 2425 755. En el procedimiento que es objeto del presente invento se ha recurrido más especialmente a los monoéteres de polietileno-glicol.



315448

17 JUL 1955

a los monoéteres de polipropileno-glicoles y a los monoéteres de los glicoles correspondientes a los policondensados mixtos de etileno- y de propileno-glicol. Estos diversos éteres pueden prepararse por adición de óxido de etileno y/o de propileno sobre un monoalcohol. En la práctica, los compuestos que se prefiere utilizar son líquidos de peso molecular comprendido entre 250 y 25.000.

Los nuevos organopolisiloxanos de fórmula (III) son solubles en agua y alcohol; son particularmente interesantes bajo la relación de su estabilidad en medio acuoso y de su eficacia en cuanto a agentes tenso-activos. Su estabilidad en solución acuosa es tal que pueden conservarse durante varias semanas en solución acuosa, lo que resulta sorprendente si se tiene en cuenta la presencia de enlaces Si-O-C en su molécula.

Por otra parte, su actividad en cuanto a agentes tenso-activos, para la obtención de espuma de poliuretano por ejemplo, es más elevada que la de productos similares preparados a partir de polisiloxanos lineales terminados por agrupaciones triorganosililes y que poseen en sus cadenas la misma proporción de enlaces Si-H.

Para esta última aplicación, bastan para obtener el efecto tenso-activo buscado proporciones de 0,25 a 5% de copolímeros según el invento, con relación al peso de policoles utilizados para la espu-

315448



ma de poliuretano.

Los ejemplos siguientes, facilitados a título indicativo, ilustran el invento y muestran cómo puede ponerse en práctica.

EJEMPLO 1 -

En un matraz de 500 cm³ dotado de una agitación, de una ampolla de colada y de una columna de destilar, se cargan 50 g de un éter monobutílico de polietileno-polipropileno-glicol, que corresponde a la fórmula media siguiente: $C_4H_9O(C_2H_4O)_{18,6}(CHO)_{14,2}H$ y 150 cm³ de tolueno. La solución toluénica es deshidratada llevándola a la ebullición y enfriándola después.

Se prepara por otra parte una solución de 8,6 g de un tetrahidrogenopolisiloxano de fórmula media $CH_3Si(H_2)O[Si(CH_3)_2O]_{14,4}Si(H_2)CH_3$ en 17 cm³ de tolueno seco. La solución de este producto se añade en 2 horas a 23°C a la solución de monoéter butílico de polietileno-propileno-glicol a la cual se ha añadido previamente 0,5 g de dietilhidroxilamina como catalizador. Se produce un desprendimiento de hidrógeno que se mide.

Cuando cesa el desprendimiento de hidrógeno, se lleva el líquido obtenido a 45°C durante 2 horas. La cantidad de hidrógeno recogida en total representa entonces 97% de la teoría.

A continuación se elimina el tolueno, primero por barrido con nitrógeno; después a un vacío de 100 mm de mercurio sin sobrepasar la tempera-

315448



tura de 125° en la masa. Queda en el fondo del recipiente un aceite límpido ligeramente amarillo, con una viscosidad de 1665 est a 25°. Este aceite es soluble en agua a temperatura ordinaria.

El aceite obtenido se utiliza en la preparación de una espuma de poliuretano según el procedimiento antedicho.

Se incorpora, agitando, 48,4 g de toluilenediisocianato en una mezcla de 100 g de polialcoilenetriol de peso molecular 3500, 0,20 g de trietilenediamina, 0,4 g de octoato estannoso, 4 g de agua y 1,2 g del copolímero siloxánico preparado anteriormente. Cuando comienza a formarse la espuma, se vierte la mezcla en un molde y se obtiene rápidamente un producto alveolar de estructura fina muy regular cuya densidad es de 25 g/litro.

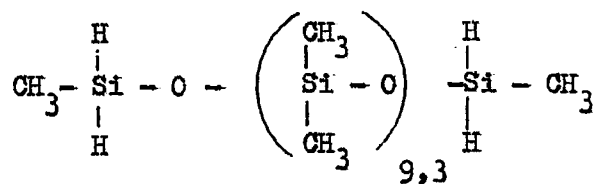
El tetrahidrogenopolisiloxano utilizado como materia prima ha sido preparado por reacción de 148 g de monometil monoclorosilano sobre 500 g de dimetilpolisiloxano lineal \sphericalangle W dihidroxilado de viscosidad 27 est a 25°C, en medio éter en presencia de 177 g. de trietilamina, después separación del clorhidrato de trietilamina formado y eliminación del disolvente. A continuación se desvolutiliza el aceite residual a vacío de 0,3 mm de mercurio y calentando progresivamente hasta 148°C.



315448,17.11.1977

EJEMPLO 2 -

Operando de la misma forma que en Ejemplo 1, se prepara una solución anhidro de 100 g del polialcoileno-glicol descrito en este ejemplo en 150 cm³ de tolueno, se la hace después reaccionar con 10,5 g de un siloxano tetrahidrogenado que responda a la fórmula media:



Este siloxano se utiliza en forma de solución en tolueno seco. Se añade 1,3 g de octoato estannoso como catalizador

Después de la reacción, y a continuación eliminación del tolueno, se obtiene un aceite limpio con una viscosidad de 1560 cst a 25°, ligeramente amarillo y soluble en agua.

El tetrahidrogenopolisiloxano utilizado en este ejemplo ha sido preparado como el del ejemplo 1, pero con un aceite dimetilpolisiloxánico de viscosidad 32 cst a 25°C.

EJEMPLO 3 -

Operando de la misma forma que en el ejemplo 1, se hace reaccionar: 55 g de un éster de polialcoileno-glicol que responde a la fórmula media:



315448

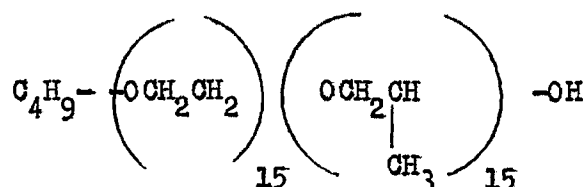
17. III. 1966

$C_4H_9-O-(C_3H_6O)_{11,9}H$ con 17,6 g de un siloxano hidrogenado que responde a la fórmula media

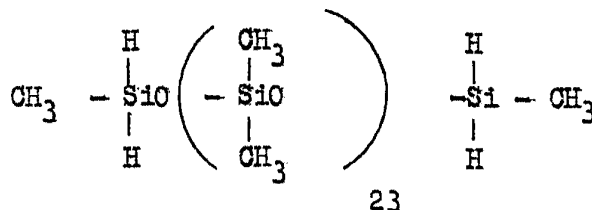
$CH_3-SiH_2(O-Si(CH_3)_2)_{13,2}O-SiH_2CH_3$ en presencia de 0,55 g de dietilhidroxilamina. Después de la reacción, y a continuación eliminación del tolueno, se obtiene un aceite limpio, ligeramente amarillo, con una viscosidad de 350 cts a 25°C. Este aceite es soluble en cualquier proporción en alcohol etílico de 80° alcohólicos Gay-Lussac de 20°C.

EJEMPLO 4 -

En un matraz de l,l equipado como se describe en el ejemplo 1, se carga: 150 g de éter monobutílico de polietilenopolipropileno-glicol de fórmula media:



y 350 cm³ de tolueno. Se seca por azeótropo y se añade 1,5 g de dietilhidroxilamina y después una solución de 38 g de un tetrahidrogenopolisiloxano de fórmula media:



315448



en 80 cm³ de tolueno anhidro, haciéndose la adición de esta solución en un periodo de 6 h 20 m, a una temperatura de 26-29°, y con agitación. La expulsión de hidrógeno se prosigue durante 21 h después del fin de la colada, manteniéndose la agitación. Se recoge 99% del hidrógeno teórico; el aspecto de la solución es entonces homogéneo y limpio. El disolvente se elimina por destilación al vacío calentando progresivamente hasta 130° bajo una presión absoluta de 40 mm de mercurio.

El aceite obtenido tiene una viscosidad de 10 600 est a 25°. Se le utiliza en la preparación de una espuma de poliuretano según la forma operatoria del ejemplo 1. Se incorporan 38,3 g de toluileno diisocianato, agitando, en una mezcla que comprende:

- 100 g de un polipropileno-triol de peso molecular 3 500
- 0,2 g de trietilenodiamina
- 0,35 g de octoato estannoso
- 3 g de agua y
- 1 g del aceite preparado anteriormente.

El producto obtenido después de reticulación es una espuma fina y muy regular de densidad 29 g/l.

EJEMPLO 5 -

38 g de tetrahidrogenopolisiloxano, semejante al del ejemplo 4, son cargados en el matraz

315448



de 1,1 con 304 cm³ de tolueno anhidro. Al contenido de este matraz se le añade en 5 horas una solución que comprende:

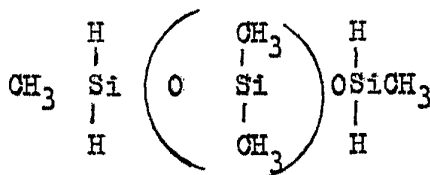
- 150 g de poliéter semejante al utilizado según el ejemplo 4
- 66 g de tolueno anhidro
- 1,5 g de dietilhidroxilamina

La primera mitad de esta adición se hace a una temperatura de 25-26° en la masa reaccional; durante la adición de la segunda mitad se calienta el matraz de forma que alcance 48° al fin de colada. Se deja a continuación agitar durante 4 h a reflujo. Se recoge en total la cantidad de hidrógeno teórica. Se elimina el tolueno por destilación al vacío y se obtiene un aceite de viscosidad 13 500 cst a 25°C.

1 g de este aceite empleado en la composición descrita en el ejemplo 4 permite la realización de una espuma de poliuretano de estructura regular de densidad 29,7 g/l.

EJEMPLO 6 -

En un matraz de 1 litro se carga:
50 g de un tetrahidrogenopolisiloxano de fórmula media:



315448



y 310 cm³ de tolueno anhidro; después se añade, en un período de 1 h 50 mn, una mezcla formada por 244 g del poliéster del ejemplo 4, 111 g de tolueno anhidro y 2 g de dietilhidroxilamina.

Los dos tercios de la mezcla se añaden a temperatura ambiente (25°C); durante la adición del último tercio se calienta el contenido del matraz progresivamente para alcanzar 55-60° al fin de colada.

Después, siempre hacia 55-60°, se vierte en el matraz, en 20 minutos, 3,3 g de monoéster metílico de etileno glicol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

La mezcla se calienta finalmente a reflujo durante 2 h 30 m, se elimina a continuación el tolueno y se recoge un aceite de viscosidad 2000 cst a 25°.

1 g de este aceite utilizado en la composición para espumas de poliuretano del ejemplo 4 permite la obtención de una espuma de densidad 29 g/l.

N O T A

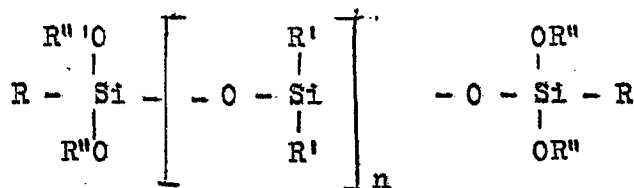
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente



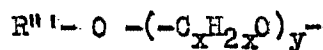
315448 JUL. 1965

presentada en Francia nº PV. 982.100 de 17 de julio de 1.964 acogiéndose, por lo 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 ORGANOPOLISILOXANICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª - Procedimiento para la preparación de compuestos organopolisiloxánicos de fórmula general



en la cual -R y -R', son idénticos o diferentes, representan radicales hidrocarbonados monovalentes, alifáticos o cicloalifáticos, saturados o no, aromáticos o arilalifáticos, n representa un número entero comprendido entre 2 y 700, y R''O- representa un radical de fórmula general:



en la cual -R'' representa un radical hidrocarbonado monovalente, x un número entero al menos igual a 2 y a lo sumo igual a 4 e y un número entero al menos igual a 1 pudiendo los grupos (C_xH_{2x}O) ser idénticos

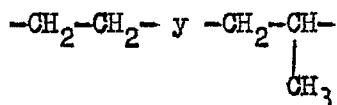


315448

17 JUL 1965

o diferentes cuando γ es superior a 1, caracterizado porque se hace reaccionar un diorganopolisiloxano lineal cuyos extremos son dos radicales SiH R, en presencia de un catalizador neutro o ligeramente ácido o débilmente básico, sobre un monoéter de polialcoileno-glicol o sobre una mezcla de monoéter de polialcoileno-glicol y de monoéter de alcoileno-glicol, utilizándose éste último en la proporción de 0,1 a 0,5 mol para 1 mol de monoéter de polialcoileno-glicol.

2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque -R' representa el radical metilo, R'' representa un radical butilo y $-C_xH_{2x}$ está comprendido en el grupo constituido por



3ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el cual el catalizador empleado es la dietilhidroxilamina.

4ª - Procedimiento para la preparación de compuestos organopolisiloxánicos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 17 JUL 1965

RHONE-POULENC S.A.,

J. GOMEZ ACEBO Y MODER
S. R.