



en la que R y R' representan radicales orgánicos a continuación definidos; tiene también por objeto su preparación y sus empleos.

5. Se conocen ya distintos compuestos organopolisiloxánicos formados principalmente de moléculas polisiloxánicas lineales, que tienen, en cada extremo de la cadena, dos grupos organoxi, por ejemplo, alcoholoxi, unidos a un átomo de silicio, pero en estos compuestos conocidos, el número de grupos
10. $-(R)_2Si O-$ es relativamente elevado. Dichos compuestos, se transforman en sólidos elásticos, bajo la acción del agua, en presencia de catalizadores. En la Patente francesa Nº 1.330.623, por ejemplo, se hallan descritos compuestos de esta naturaleza.
15. Se sabe también que las mezclas de goma diorganopolisiloxánicas y de sílice muy dividida cuyas partículas tienen dimensiones del orden de 10 a 30 μ , utilizadas para la preparación de elastómeros siliconados de buenas propiedades mecánicas, tienen
20. el inconveniente de ser difíciles de trabajar y de preparar. Es sabido que puede atenuarse notablemente el retesamiento de dichas composiciones, por adición de compuestos, denominados plastificantes o agentes antiestructura; en especial, pueden utilizarse, para
25. este fin, compuestos de fórmula general



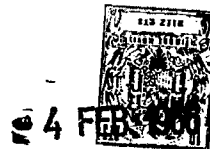
en la que A representa un radical hidrocarburado y A' un grupo funcional tal como, por ejemplo, -OH, -OA. Se sabe también que los productos (II) pueden usarse

322609

- 5 -



- la reacción se realiza ventajosamente añadiendo el alcohol ROH a la mezcla de compuesto (VI) y de catalizador, a fin de poder controlar más fácilmente el desprendimiento de hidrógeno y la temperatura del medio.
5. La proporción de catalizador puede estar comprendida entre 0,1 y 10% del peso de compuesto (VI); generalmente es muy satisfactoria una proporción comprendida entre 1 y 5%. En general se trabaja a temperatura relativamente baja, por ejemplo, entre -5°C y $+25^{\circ}\text{C}$;
10. puede sin embargo realizarse la condensación calentando moderadamente, si es preciso. La reacción puede llevarse a cabo con o sin diluyente orgánico líquido. Las proporciones de reactivos, con preferencia, son de alrededor de 4 moles de alcohol ROH para 1 mol de compuesto (VI); sin embargo, puede usarse un ligero exceso del compuesto ROH. Este procedimiento es muy ventajoso ya que por ser muy suaves las condiciones de trabajo, prácticamente no se desarrollan reacciones secundarias.
15. El tetrahidrogenopolisiloxano (VI) puede prepararse, como se indica en la Patente francesa Nº 1.404.561, por acción de un monoorganomonohalogenosilano de fórmula $\text{R}'\text{SiH}_2\text{Hal}$, en la que R' se define como antes y Hal representa un átomo de halógeno, especialmente un átomo de cloro, sobre el difenilsilano-
20. diol en presencia de un agente de neutralización, con preferencia en el seno de un diluyente orgánico líquido inerte en las condiciones de trabajo, operando a una temperatura compatible con la volatilidad del
25. metilclorosilano; es posible, por ejemplo, añadir
- 30.



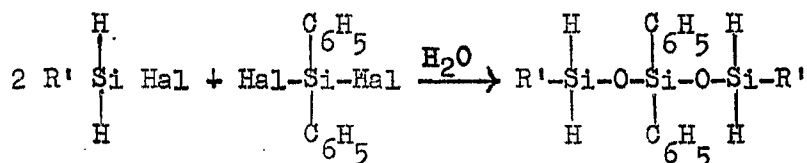
monometilclorosilano enfriado a -10°C , a una solución orgánica de difenilsilanodiol enfriada a 0°C . El compuesto (VI) aislado después de la reacción, es un compuesto líquido, incoloro, que hierve a unos $108-109^{\circ}\text{C}$.

5. bajo 1 mm de mercurio,

$$n_{\text{D}}^{20} = 1,5140, \quad d_4^{20} = 1,021.$$

El tetrahidrogenosiloxano de fórmula (VI) puede prepararse igualmente por hidrólisis de una mezcla de difenildihalogenosilano y de organomonohalogenosilano de fórmula $\text{R}'\text{SiH}_2\text{Hal}$, especialmente de una mezcla de difenildiclorosilano y de organomonoclorosilano:

10.



15.

Con preferencia se añade agua a una mezcla de los reactivos en solución en un diluyente orgánico inerte en las condiciones de trabajo, éter por ejemplo. Después de la hidrólisis que se realiza a baja temperatura o a la temperatura ambiente, y puede terminarse por un ligero caldeo, se decanta, se lava y se seca la capa orgánica, y luego se elimina el diluyente; así queda el derivado tetrahidrógeno. (VI).

20.

En la aplicación del procedimiento que acaba de describirse, conviene trabajar con reactivos

322609



- 7 -

completamente secos, en ausencia de humedad y bajo una corriente de nitrógeno seco. En presencia de humedad, pueden desarrollarse reacciones secundarias de hidrólisis, en especial de hidrólisis de producto

5. (I) con formación de productos condensados tales como (V). Sin embargo puede tolerarse en el producto final, la presencia de pequeñas proporciones de dichos productos secundarios, fortuitamente formados.

En todos los casos en que se procede en el

10. seno de diluyentes orgánicos líquidos, pueden emplearse productos tales como: hidrocarburos benceánicos y sus derivados halógenos, como benceno, tolueno, xileno, monoclorobenceno; éteres de petróleo, trementina mineral; hidrocarburos alifáticos saturados; eteróxidos

15. alifáticos como el óxido de etilo, los óxidos de propilo, los óxidos de butilo. Puede emplearse un único diluyente, o una mezcla de diluyentes.

Al terminar la reacción, basta eliminar el diluyente si se desea obtener el producto (I) como

20. tal.

Cuando se quieran preparar productos (I) con radicales R distintos, basta utilizar mezclas de alcoholes ROH.

Los nuevos siloxanos de acuerdo con este

25. invento son compuestos muy reactivos que pueden utilizarse como agentes de reticulación en las composiciones a base de diorganopolisiloxanos- α, ω dihidroxilados vulcanizables en frío o que pueden copolimerizarse con otros distintos monómeros órgano silíceos para dar aceites o resinas variadas. Además, los

30.



4 FEB 1966

- siloxanos de acuerdo con este invento pueden utilizarse ventajosamente como plastificantes en las composiciones vulcanizables en caliente a base de gomas diorganopolisiloxánicas. Los distintos empleos de estos compuestos (I) constituyen también otro objeto de este invento.

Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, aclaran este invento e indican de que modo puede aplicarse a la práctica.

10. EJEMPLO 1 -

Tetrametoxi-1,1,5,5 dimetil-1,5 difenil-3,3 trisiloxano.

15. Durante todo el transcurso de esta operación, se trabaja bajo atmósfera de nitrógeno anhidro y con reactivos secos.

En un matraz de 3 tubulares, de 500 cc, equipado con agitador, refrigerante y ampollita de vertido, se cargan 200 g de tetrahidrógeno-1,1,5,5 dimetil-1,5 difenil-3,3 trisiloxano $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OSiH}_2(\text{CH}_3)$, y 2 g de dietilhidroxilamina.

20. Mientras se enfría exteriormente el matraz por un baño de agua y de hielo, con objeto de mantener la mezcla de reacción a unos 5°C , se añaden, en 30 minutos y con agitación, 125 g de metanol. Después de introducir el metanol en el matraz, se desprende hidrógeno. Se prosigue la agitación hasta que cesa el desprendimiento de hidrógeno, o sea durante 2 horas 30 minutos después de finalizar la adición del alcohol.
25. Se comprueba a continuación, por dosificado, la desaparición total de las uniones Si-H.
- 30.

322609



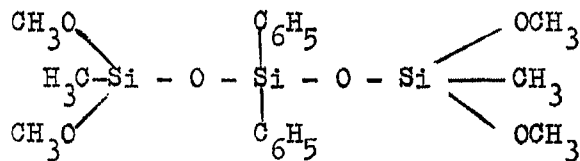
- 9 -

Se elimina en vacío el exceso de metanol y la dietilhidroxilamina, y luego se rectifica el residuo. Así se recogen 207 g de un líquido que hierve a 153°C bajo 0,8 mm de mercurio y tiene las características siguientes:

5.

$$d_{4}^{20} = 1,1148 \qquad n_{D}^{20} = 1,4890$$

El análisis de este producto corresponde a la fórmula,



El tetrahidrógeno-1,1,5,5 dimetil-1,5 difenil-3,3 trisiloxano utilizado como materia prima, se prepara del modo siguiente:

10.

En un matraz de 2 litros provisto de agitador, ampollita de vertido, de refrigerante enfriado por una corriente de salmuera, y de termómetro, se cargan:

15.

- 253 g de difenildiclorosilano, o sea 1 mol
- 241,5 g de metilclorosilano, o sea, 3 moles
- 500 g de éter

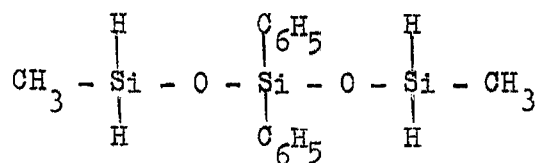
20.

Se enfría el matraz a -5° por medio de un baño de salmuera, luego se añaden, con agitación, entre -5° y + 5°, en 1 hora 15 minutos, 500 g de agua. A continuación se deja recuperar la temperatura ambiente (20°C), y luego se calienta a reflujo (40°C aproximadamente) durante 30 minutos. Se decanta la



- solución clorhídrica acuosa, se lava la capa etérea hasta su neutralización, durante 3 veces con 250 cc de agua, y se la seca sobre sulfato sódico. El éter se elimina a continuación a presión ordinaria y se procede inmediatamente a una rectificación, en vacío, del residuo.

Así se obtienen 232 g de,



que pasan a 106-107° bajo 1 mm de mercurio.

$$n_{\text{D}}^{20} = 1,5140$$

$$d_4^{20} = 1,021$$

- El rendimiento con respecto al difenildiclorosilano de partida es de 76%.

EJEMPLO 2 -

En mezcladores de cilindros, se preparan mezclas que contengan:

- | | | |
|-----|--|-----------------|
| 15. | - goma diorganopolisiloxánica, de viscosidad a 25°, 20 millones de centipoises | 100 g |
| 20. | - sílice de combustión de gran superficie específica (300 m ² /g), tratada por el octametilciclotetrasiloxano | 56 g |
| | - tetrametoxi-1,1,5,5 dimetil-1,5 difenil-3,3 trisiloxano (Ejemplo 1) | 0 ó 2 ó 3 ó 4 g |

- Se dejan en reposo estas mezclas durante 15 días. A continuación se replastifican y se les incorpora peróxido de dicloro-2,4 benzoilo, que se utiliza en forma de pasta al 50% en un aceite de silicona, a

322609



- 11 -

razón de 1,25 partes de solución por 100 partes de mezcla. Después de la replastificación y adición del peróxido, se vulcanizan las mezclas en moldes de 2 mm de profundidad, por caldeo a 125°C durante 10 minutos y luego se recuece una parte de los productos obtenidos, por caldeo durante 16 horas en una estufa ventilada, de aire caliente a 250°C. En las distintas placas procedentes de estos varios tratamientos, se realizan las medidas mecánicas siguientes:

- 10. - Dureza Shore A (Norma ASTM D 676 - 59 T)
- Resistencia a la rotura (RR) [Norma AFNOR T 46002 (halteres H 3)] 7
- Elongación % (A) [Norma AFNOR T 46002 (halteres H 3)] 7
- 15. - Resistencia al desgarre (RD) [Norma ASTM D 624 - 54 T (probeta -A-)] 7

Estos ensayos proporcionan los resultados siguientes:

Cantidad de placas de replastificante	Tiempo de replastificación	Propiedades mecánicas							
		Después de la vulcanización				Después del recocido			
		Dureza Shore A	RR kg/cm ²	A %	RD kg/cm	Dureza Shore A	RR kg/cm ²	A %	RD kg/cm
0	2 minutos	65	85	330	18	73	65	195	13
2	45 segundos	57	87	455	27	72	83	285	18,5
3	40 -	60	83	472	24	72	83	305	19,5
4	30 -	62	80	495	25	75	82	305	20



- La goma diorganopolisiloxánica utilizada, puede prepararse por polimerización de una mezcla constituida por 99,67% en peso de octametilciclotetrasiloxano, 0,23% de tetrametiltetравинилciclotetrasiloxano y 0,1% de un limitador de cadena del tipo hexametildisiloxano, realizándose la polimerización en presencia de potasa, y ulterior estabilización con una pequeña cantidad de sílice de combustión, seguida de una desvolatilización.

10. EJEMPLO 3 -

- Se procede como en el Ejemplo 1, pero substituyendo el metano por 180 g de etanol anhidro (teoría 120,8 g). Así se obtienen, después de eliminar el etanol en exceso y la dietilhidroxilamina, y después de rectificación, 246 g de producto que destila a 145°C bajo 0,2 mm de mercurio,

$$d_{4}^{20} = 1,040 \quad n_{D}^{20} = 1,4720$$

Este producto se identifica como tetraetoxi-1,1,5,5 dimetil-1,5 difenil-3,3 trisiloxano.

Del mismo modo se prepara:

20. - el tetraetoxi-1,1,5,5 dietil-1,5 difenil-3,3 trisiloxano
 - el tetraetoxi-1,1,5,5 dietil-1,5 difenil-3,3 trisiloxano
 - el tetraetoxi-1,1,5,5 tetrafenil-1,3,3,5 trisiloxano.

25. EJEMPLO 4 -

Se preparan mezclas como las del Ejemplo 2, pero substituyendo el producto del Ejemplo 1, por tetraetoxi-1,1,5,5 dimetil-1,5 difenil-3,3 trisiloxano.

322609

- 13 -



Después de conservarse durante 15 días, se replastifica, se añade el peróxido, se vulcaniza y se recuece como en el Ejemplo 1. Luego se realizan las medidas mecánicas corrientes, se obtienen los resultados

5. del cuadro siguiente:

Cantidad de plastificante	Tiempo de replastificación	Propiedades mecánicas							
		Después de la vulcanización				Después del recocido			
		Dureza Shore A	RR kg/cm ²	A %	RD kg/cm	Dureza Shore A	RR kg/cm ²	A %	RD kg/cm
0	2 minutos	65	85	330	18	73	65	195	13
2	1 mn 15"	60	79	415	26	71	84	315	22
3	55"	60	76	450	26	72	80	300	20
4	40"	58	72,5	485	28	74	81,5	295	17

NOTA

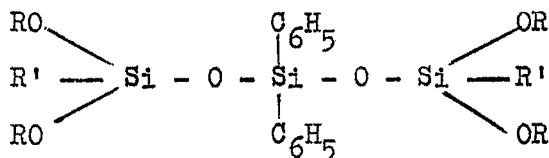
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha y número siguientes: 4 de febrero de 1965, número 4428, 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

10.

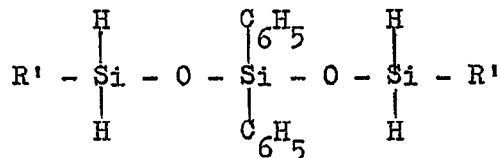
15.

de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DIFENIL SILOXANICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para ^{la}preparación de derivados difenil siloxánicos, formados esencialmente por moléculas de fórmula general:



10. en la que R y R', iguales o distintos, representan un radical alcohilo, de 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo R' representar además el radical fenilo, caracterizado porque se condensa un alcohol de fórmula ROH, con un tetrahidrógeno siloxano, de fórmula general:



en presencia de hidroxilamina o de hidroxilamina sustituida, especialmente en presencia de dietilhidroxilaminas como agente catalizador.

15. 2ª.-"Procedimiento para la preparación de derivados difenil siloxánicos"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

322609



- 15 -

- 4 FEB 1961

Esta memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 FEB 1961

RHONE-POULENC, S.A.-

J. GONZALEZ Y MODET
p. p. Firmado: E. Hernández Rula