



PATENTE DE INVENCION

SC 2623/2835.

322610

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"Procedimiento para la obtención de  
compuestos órganossilícicos".

=.=.=.=.=.=.=.=

*Solicitante:* RHONE-POULENC, S.A., entidad francesa, residente  
en: 22 Avenue Montaigne, PARIS 8è, Francia.

=.=.=.=.=.=.=.=

La presente invención se refiere a un pro-  
cedimiento de preparación de órgano-polisiloxanos,  
por reacción entre compuestos organossilícicos con  
enlaces silicio-hidrógeno y compuestos organossilíci-  
cos dotados de grupos hidroxilo directamente unidos

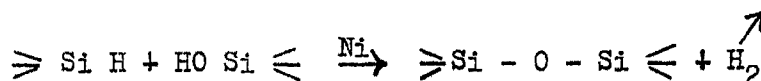
5.



a átomos de silicio.

Es actual el condensar organosilanos que contengan enlaces Si-H con compuestos organosilícicos dotados de una o varias funciones silanol, procediendo en presencia de níquel coloidal. Esta deshidrocondensación catalítica, puede esquematizarse del modo siguiente:

5.

10. (Orlov y Dolgov. Proceed. Acad. Sc. USSR. 125 266 (1959))

Este procedimiento es completamente satisfactorio cuando se trata de la preparación de organosiloxanos relativamente ligeros, que pueden purificarse, por ejemplo, por una sencilla destilación.

15. El procedimiento no conviene, por el contrario, cuando se trata de preparar organopolisiloxanos de peso molecular más elevado, tales como aceites, gomas, elastómeros o resinas, ya que se hace muy difícil, si no imposible, eliminar el metal de los productos viscosos o sólidos obtenidos, y la presencia de este catalizador puede entonces perjudicar la estabilidad de los productos o su transformación ulterior.

20.

Se ha comprobado que la deshidrocondensación entre moléculas organosilícicas que contengan grupos Si-H y moléculas organosilícicas con grupos Si-OH, puede catalizarse también por la hidroxilamina o una hidroxilamina substituída sobre el grupo -NH<sub>2</sub>. El procedimiento puede realizarse con los compuestos organosilícicos más diversos que contengan dichos grupos.

25.

30. Pueden utilizarse así compuestos organosilí-



- cicos que contengan uno o más enlaces silicio-hidrógeno, y estos compuestos pueden ser monosilanos, polisilanos, polisililalcanos, polisiloxanos, y organo ciclopolisiloxanos. Los grupos hidrocarbурados fi-
5. jos a los átomos de silicio de estos distintos organosilícicos, pueden ser muy diferentes; pueden elegirse en especial en el grupo constituido por los radicales alcoholos que tengan de 1 a 4 átomos de carbono, los radicales alcoholos de un solo enlace doble que tengan de 2 a 4 átomos de carbono, en especial los radica
10. les vinilo y alilo, los radicales alicíclicos saturados o monoetilénicos de 5 ó 6 átomos de carbono, como ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, los radicales arílicos, en especial los radicales fenilo y fenilos substituídos por grupos alcoholos inferiores, tales como tolilo, xililo, cumenilo, los radicales aralcoholos, en especial los radicales fenilalcoholos, tales como bencilo y feniletilo. Los átomos de silicio de los compuestos organosilícicos utilizables en el
15. procedimiento de este invento, pueden también llevar grupos hidrocarbурados substituídos por átomos de halógeno o por grupos funcionales; los átomos de silicio pueden también llevar por sí mismos, grupos funcionales, tales como los grupos alcoholoxi, ariloxi.
20. Son estos diversos componentes los que pueden representar los símbolos -R y -R' en los párrafos siguientes:
25. A título indicativo y sin intención de limitar de ningún modo el campo de aplicación del procedimiento a que este invento se refiere, entre los compuestos organosilícicos utilizables pueden citarse los
- 30.

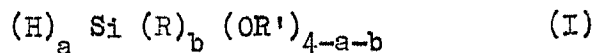
322610

- 4 -



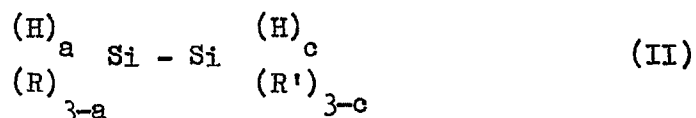
compuestos siguientes:

1) hidrogenosilanos de fórmula general:



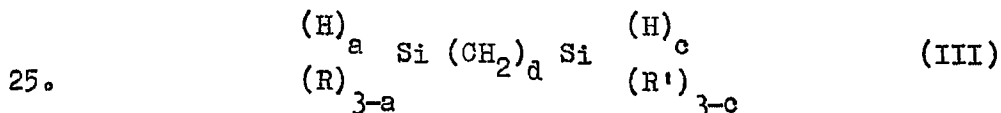
5. en la que R y R' representan grupos elegidos entre los distintos grupos antes citados; a es igual a 1, 2 ó 3 y b es igual a 0, 1, 2 ó 3; a + b, como máximo es igual a 4. Entre estos compuestos pueden citarse en especial los alcoholhidrogenosilanos, los alcoholoxihidrogenosilanos, los alcoholalcoholoxihidrogenosilanos, más especialmente todavía, pueden utilizarse  
10. compuestos como trimetilsilano, trietilsilano, metildifenilsilano, metildimetoxisilano, metildietoxisilano, etildimetoxisilano, fenildietoxisilano, trietoxisilano.

15. 2) disilanos, tales como, por ejemplo los compuestos de fórmula:



20. en la que R y R' se definen como anteriormente y a y c pueden ser, cada uno, iguales a 1, 2 ó 3.

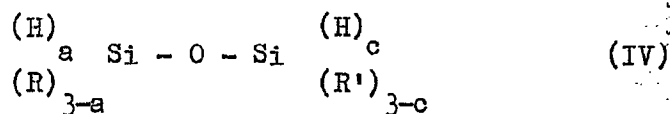
3) polisililalcanos, tales como los de fórmula:



25. en la que los símbolos a y c se definen como anteriormente, y d representa un número entero.

4) polisiloxanos lineales:

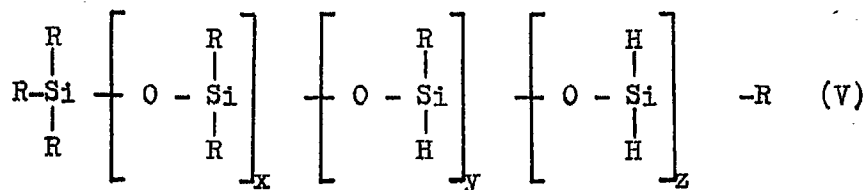
30. a) bien de bajo peso molecular, como los productos de fórmula:



en la que los símbolos se definen como anteriormente.

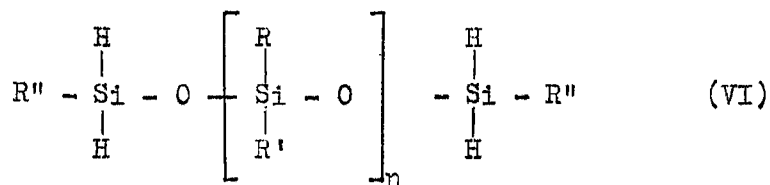
5. b) bien de peso molecular medio o elevado, entre los cuales pueden citarse más especialmente:

- los compuestos de fórmula general:



10. en la que los símbolos R, idénticos o distintos, representan grupos hidrocarbурados, tales como los definidos anteriormente, y  $x$ ,  $y$  y  $z$  representan números enteros; uno de los índices  $y$  o  $z$  pueden también ser nulo, y las distintas cadenas siloxánicas se distribuyen al azar en el encadenamiento lineal;

- y los compuestos de fórmula general:



15. en la que los símbolos R, R' y R'', idénticos o distintos, representan radicales hidrocarbурados monovalentes, eventualmente substituídos, tales como los antes mencionados, y  $n$  representa un número entero. Estos compuestos pueden prepararse como se indica en la
20. Patente Francesa Nº 1.404.561, solicitada el 20 de Mayo de 1964.

322610



- 6 -

5) poliorganopolisiloxanos cíclicos tales como, por ejemplo, el trimetil-1,3,5 trihidrogeno-ciclo-trisiloxano, el tetrametil-1,3,5,7 tetrahidrogeno-ciclo-tetrasiloxano, el pentametil-1,3,5,7,9 pentahidrogeno-ciclo-pentasiloxano, y el trifeniltrihidrogeno-1,3,5, ciclo-trisiloxano.

6) polisiloxanos ramificados que pueden ser homopolímeros o copolímeros que contengan enlaces Si-H. Estos pueden ser, por ejemplo, hidrolizados de silanos trifuncionales, o cohidrolizados de silenos tri-funcionales y de silenos difuncionales.

Los compuestos organosilícicos con grupos hidroxilos directamente unidos a átomos de silicio, susceptibles de utilizarse de acuerdo con el nuevo procedimiento, pueden tener uno o varios enlaces hidroxilo-silicio que interesen a un mismo átomo de silicio o a átomos de silicio diferentes. Por otra parte, cuando los compuestos considerados contienen varios átomos de silicio, pueden ser derivados de polisilanos, de polisililalcanos o de polisiloxanos.

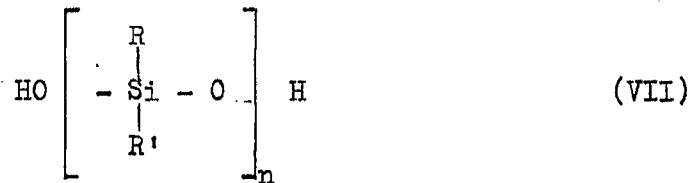
A título no limitativo, pueden citarse, por ejemplo:

- silanoles, tales como el trimetilsilanol, el diclorometildimetilsilanol, el trietilsilanol, el tripropilsilanol, el triciclohexilsilanol, el trifenilsilanol, el metildifenilsilanol, el trinaftilsilanol, el trifenilsilildifenilsilanol;
- silanodiolos, tales como el difenilsilanodiol, el metilfenilsilanodiol, el dimetilsilanodiol, el dietilsilanodiol, el dialilsilanodiol, el diciticlohexilsilanodiol, el vinilbencilsilanodiol,



el bis(trimetilsililmetil)silanodiol, el fenil-silanotriol;

5. - disiloxanos dioles como el tetrametildisiloxano-diol simétrico, el dimetildiciclohexildisiloxano-diol simétrico;
- polisiloxanos-  $\alpha$ ,  $\omega$  dihidroxilados, tales como los de fórmula general:

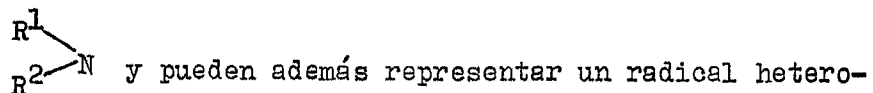


10. en la que los símbolos R y R' idénticos o distintos representan radicales hidrocarburoados monovalentes, tales como los antes enumerados, y  $n$  representa un número entero; algunos de los radicales R y R' pueden también representar un átomo de hidrógeno, a reserva, sin embargo en este caso, de que la proporción de átomos de hidrógeno con respecto al número total de radicales R y R' sea menor, en general inferior a 10%.
- 15.

Como catalizador, puede utilizarse una hidroxilamina de fórmula general:



20. en la que los símbolos  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$ , idénticos o diferentes, representan átomos o radicales elegidos en el grupo constituido por los átomos de hidrógeno y los radicales hidrocarburoados monovalentes :



322610



- 8 -

cíclico. Está especialmente indicado el empleo, como catalizador, de la verdadera hidroxilamina, o una N-alcohol hidroxilamina, o una N,N-dialcoholhidroxilamina, y entre éstas alcoholhidroxilaminas, muy especialmente, las alcoholhidroxilaminas con grupos alcoholos inferiores, tales como metilo, etilo, propilo.

5. Para llevar a cabo la reacción, se mezclan los reactivos y el catalizador y se eleva a la temperatura conveniente. Si uno de los reactivos es demasiado volátil, es preciso enfriar y, con preferencia, añadir uno de los reactivos progresivamente en el otro reactivo que contiene el catalizador.

10. De acuerdo con la reactividad de los compuestos y su volatilidad, podrá trabajarse sin introducción de calorías con los reactivos tomados a la temperatura ambiente (20°C) o enfriando, por lo menos al principio, o calentando, por el contrario, por lo menos al final de la reacción. Las condiciones de trabajo óptimas para cada caso particular podrán encontrarse fácilmente. De un modo general, la zona de temperatura óptima adecuada para cada caso específico, se sitúa en el intervalo comprendido entre -10°C y 150°C.

15. La proporción de catalizador empleada para realizar la reacción, está generalmente comprendida entre 0,05 y 10% del peso total de los compuestos organosilícicos empleados; los porcentajes preferidos están, sin embargo, comprendidos entre 0,1 y 5%.

20. La reacción puede llevarse a cabo con o sin diluyente; la presencia de éste último está especialmente destinada a modificar el punto de ebullición o

30.



la homogeneidad del medio. En este orden de ideas, convienen de modo especial éteres-óxidos o hidrocarburos alifáticos o aromáticos, halogenados o no.

- En cuanto a las proporciones de los distintos compuestos organosilícicos a poner en juego, dependen del resultado deseado. Es posible emplear cantidades de compuestos organosilícicos, tales que el número de grupos -OH enlazados a átomos de silicio, y el número de enlaces silicio-hidrógeno se correspondan exactamente. Puede también utilizarse uno de los reactivos en cantidad tal que aparezca un exceso de enlaces silicio-hidrógeno o, por el contrario, un exceso de grupos hidroxilo-silicio, si se desea un producto final que contenga bien enlaces silicio-hidrógeno, o bien grupos hidroxilo-silicio.
- 5.
- 10.
- 15.

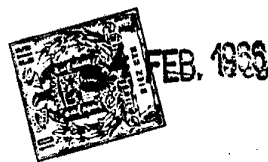
- Dado que la reacción está solamente acompañada por un desprendimiento de hidrógeno, el único producto que haya de separarse del medio de reacción es la hidroxilamina utilizada que puede eliminarse fácilmente calentando en vacío el producto obtenido. Sin embargo, la presencia de una pequeña cantidad de este último cuerpo es generalmente poco molesta para los usos a los que se destina el compuesto silícico obtenido; de ello se desprende que este último, a menudo se emplea tal como se obtiene.
- 20.
- 25.

El procedimiento de acuerdo con este invento, permite preparar compuestos organosilícicos de estructuras muy distintas.

- Permite, por ejemplo, preparar aceites y gomas polisiloxánicos cuya longitud de cadena se ha
- 30.

322610

- 10 -



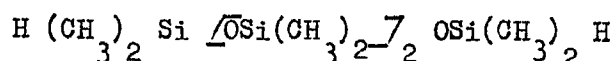
- fijado previamente. Resulta especialmente interesante para la preparación de aceites y gomas polisiloxánicas  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihidroxisiloxanos de los que se ha fijado previamente la masa molecular en un intervalo muy reducido. De acuerdo con este procedimiento, es posible
5. llevar a cabo una policondensación entre un organopolisiloxano  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihidroxisiloxano de bajo peso molecular, que contenga menos de 25 átomos de silicio, por ejemplo, con un dihidrógeno-polisiloxano, en proporciones determinadas por la masa molecular del polisiloxano que se desea preparar. Los organopolisiloxanos  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihidroxisiloxanos de bajo peso molecular, pueden prepararse fácilmente partiendo de organodiaciloxisilanos, por ejemplo.
- 10.
15. El procedimiento de acuerdo con este invento, permite también preparar elastómeros organosilícicos dotados de buenas propiedades mecánicas, partiendo de aceites o de gomas organopolisiloxánicas  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihidroxisiloxanos y de un agente de reticulación que contenga enlaces Si-H. Como agente de reticulación, puede emplearse, por ejemplo, un compuesto tetrahidrogenado, tal como uno de los compuestos de fórmula (II), (III), (IV) o (VI).
- 20.
25. Debe entenderse que las aplicaciones citadas en los párrafos anteriores, figuran a título aclaratorio y que el procedimiento de acuerdo con este invento es susceptible de utilizaciones muy diversas en otros campos de la química organosilícica, tales como el de las resinas.
30. Los ejemplos siguientes dados a título no



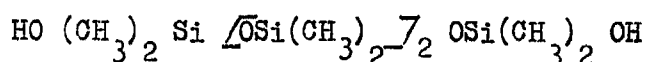
limitativo, aclaran este invento y representan cómo puede aplicarse en la práctica.

EJEMPLO 1 -

5. En un matraz de 500 cc, provisto de un sistema de agitación y de una ampollita de vertido, se introducen 130 g. de tolueno anhidro y 81 g. de polisiloxano de fórmula:



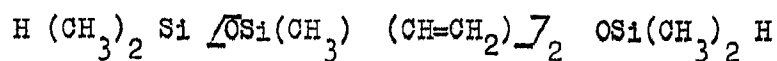
10. Se eleva esta solución a 50°C y luego se introduce en ella, con agitación, en 2 horas, una solución que contenga 100 g. de aceite dimetilpolisiloxánico  $\alpha, \omega$ -dihidroxilado, de fórmula:



15. y 5 g. de dietilhidroxilamina en 50 g. de tolueno. Cuando cesa el desprendimiento de hidrógeno, se comprueba que no quedan enlaces Si-H en la mezcla, luego se elimina el tolueno y los productos volátiles, por caldeo de la mezcla hasta 160°C a presión reducida (5 mm. de mercurio); quedan entonces 140 g. de aceite hidroxilado, que contienen 0,25% en peso de grupo hidroxilo y con una viscosidad, a 20°C, de 617 centi-stokes
- 20.

EJEMPLO 2 -

25. En un matraz de 250 cc. se introducen 100 g. de aceite dimetilpolisiloxánico  $\alpha, \omega$ -dihidroxilado que contienen 0,35% en peso de grupos hidroxilo, y de una viscosidad, a 20°C de 600 centistokes; 3 g. de polisiloxano, de fórmula:



50 g. de tolueno anhidro, y 3 g. de dietilhidroxilamina.

322610



- 12 -

Se calienta a reflujo hasta que cesa el desprendimiento de hidrógeno.

- Después de eliminar el disolvente y los productos volátiles, se obtiene una goma de viscosidad igual a 4 millones de centipoises a 25°C y reticulable en elastómero, por los peróxidos orgánicos.
- 5.

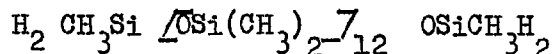
EJEMPLO 3 -

- Se procede como en el Ejemplo 2, con los productos siguientes: 200 g. de aceite dimetilpolisiloxánico  $\alpha, \omega$ -dihidroxiado con una viscosidad, a 20°C de 3200 centistokes y que contiene en peso, 0,2% de grupos hidroxilo; 3,5 g. de dihidrógeno polisiloxano análogo al del Ejemplo 2; 100 g. de tolueno y 2 g. de dietilhidroxilamina.
- 10.

- Se obtiene finalmente una goma de una viscosidad de 6 millones de centipoises a 25°C, reticulable en elastómero por los peróxidos orgánicos.
- 15.

EJEMPLO 4 -

- En un mezclador de dos cilindros, se mezclan íntimamente: 100 g. de aceite dimetilpolisiloxánico  $\alpha, \omega$ -dihidroxiado, con una viscosidad de 1 millón de centistokes a 20°C; 0,8 g. de tetrahidrógeno-polisiloxano de fórmula:
- 20.



- que contenga 0,4% en peso de grupos hidrógeno y tenga una viscosidad de 33 centistokes a 20°C; 62,5 g. de sílice de combustión de gran superficie específica, cuya superficie previamente ha fijado grupos organosilícicos, por tratamiento en caliente con octametilciclotetrasiloxano, y 0,1 g. de dietilhidroxilamina.
- 25.
- 30.



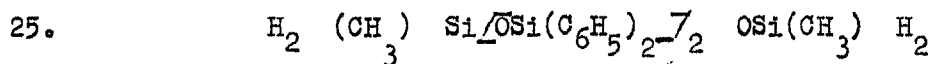
- La mezcla se distribuye inmediatamente en moldes dándole un espesor de 2 mm. y se eleva durante 10 minutos a 125°C sometida a 50 bares, y luego las placas obtenidas se calientan inmediatamente durante 3 horas, a 150°C en estufa ventilada, y luego 16 horas a 250°C.

El elastómero obtenido después de esta serie de tratamientos, tiene las propiedades químicas siguientes:

10.	Dureza Shore A	Resistencia a la rotura kg/cm <sup>2</sup> .	Alargamiento %	Resistencia al desgarre kg/cm.
15. Después de 3 horas a 150°C	65	36,5	415	26
Después de 16 horas a 250°C	67	41	450	23

EJEMPLO 5 -

20. En un mezclador de dos cilindros, se malaxan: 100 g. de goma dimetilpolisiloxánica  $\alpha, \omega$ -dihidroxilada de una viscosidad de 11,200,000 centipoises a 25°C y que contiene 0,05% en peso de grupos hidroxilo; 0,4 g. de tetrahidrógeno polisiloxano, de fórmula:



62,5 g. de sílice de combustión de gran superficie específica, análoga a la del Ejemplo 4 y 0,1 g. de dietilhidroxilamina.

322610

- 14 -



Esta mezcla se moldea y trata como en el Ejemplo 4 y se obtiene un elastómero cuyas propiedades mecánicas son las siguientes:

	Dureza Shore A	Resistencia a la rotura kg/cm <sup>2</sup> .	Alargamiento %	Resistencia al desgarre kg/cm
5. Después de 3 horas a 150°	73	70	465	37
10. Después de 16 horas a 250°	74	63	300	22

EJEMPLO 6 -

En el mismo dispositivo experimental que se ha descrito en el Ejemplo 1, y procediendo con los mismos cuidados de ese Ejemplo, se cargan 73,5 g. de  $\text{CH}_3\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  y se añade en 1 hora, con agitación y en refrigeración por una mezcla de agua-hielo, una solución constituida por 54 g. de difenilsilanodiol, 2 g. de dietilhidroxilamina y 350 cc de éter anhidro. Se continúa la agitación hasta el final del desprendimiento de hidrógeno, o sea, 3 horas, y se comprueba por dosificación, que no quedan ya enlaces Si-H en el medio de reacción.

Después de eliminar el disolvente, la dietilhidroxilamina y el exceso de  $\text{CH}_3\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , se rectifican en vacío y se recogen, a 145°C bajo 0,2 mm. de mercurio, 75 g. de producto líquido que tiene por características:

$$d_{40} = 1,040$$

$$n_D^{20} = 1,4720$$

322610

- 15 -



y que se identifica como tetraetoxi-1,1,5,5 dimetil-1,5 difenil-3,3 trisiloxano.

De igual modo:

5. - Partiendo de metil dimetoxisilano, se preparan tetrametoxi-1,1,5,5, dimetil-1,5 difenil-3,3 trisiloxano.
- Partiendo de etil dimetoxisilano, puede prepararse el tetrametoxi-1,1,5,5 dietil-1,5 difenil-3,3 trisiloxano.
10. - Partiendo de fenil dietoxisilano, se prepara el tetraetoxi-1,1,5,5 tetrafenil-1,3,3,5 trisiloxano.

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 dos solicitudes de patente presentadas en Francia, con fechas 4 de Febrero de 1965 y 12 de Enero de 1966, bajo los números 4428 y 45.711, respectivamente, 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 OBTENCIÓN DE COMPUESTOS ORGANOSILICICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
  - 20.
  - 25.

30. 1ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos organosilícicos por reacción entre un com-

322610.4



- 16 -

5. puesto organosilícico que tiene uno o más enlaces silicio-hidrógeno y otro compuesto organosilícico con uno o varios enlaces hidroxilosilicio, caracterizado porque se realiza la reacción en presencia de una hidroxilamina, substituída o no, utilizada en proporción catalítica.

10. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador es la hidroxilamina, una N-alcohilhidroxilamina, o una N,N-dialcohilhidroxilamina.

15. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador es una N-alcohilhidroxilamina, o una N,N-dialcohilhidroxilamina, y los grupos alcohilo son metilo, etilo o propilo.

15. 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque la proporción ponderal de catalizador varía de 0,1 a 5% con respecto al peso del compuesto organosilícico.

20. 5ª.- "Procedimiento para la obtención de compuestos organosilícicos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

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

Madrid, - 4 FEB. 1966  
RHONE-POULENC, S.A.-

J. GOMEZ ACIBO Y MODET  
p. p. Firmados: A. GARCIA BRAYO