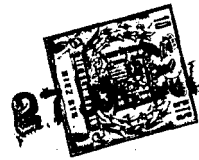


342354



PATENTE DE INVENCION

SC 2942.

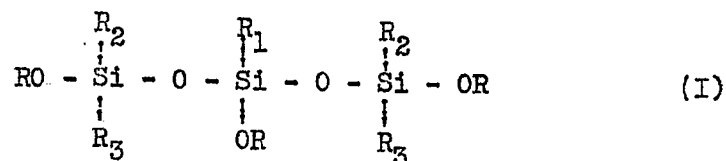
Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ORGANOTRISILOXANOS".-

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

El presente invento se refiere a un procedimiento de preparación de polisiloxanos constituidos principalmente por trisiloxanos de fórmula general:



342354



en la cual los símbolos R, R₁, R₂ y R₃ representan radicales orgánicos definidos a continuación.

5. Se han preparado ya trisiloxanos que comprenden 3 grupos funcionales, del tipo alquiloxi o ariloxi, enlazados a los átomos de silicio. Según la patente americana 2.821.518, tales trisiloxanos pueden prepararse por hidrólisis de una mezcla de dos silanos, uno de los cuales posee dos grupos alquiloxi o ariloxi y el otro tres de estos grupos, siendo satisfechas las otras valencias de los átomos de silicio en estos silanos por agrupamientos no hidrolizables.

10. Sin embargo ningún procedimiento ha sido propuesto hasta ahora para preparar tales trisiloxanos directamente a partir de los clorosilanos que constituyen la materia prima normal de cualquier monómero silícico. Sin duda se conoce el sistema de hidrolizar organoclorosilanos según procedimientos variados (patente francesa nº 950.681 por ejemplo). Pero los procedimientos de hidrólisis de clorosilanos desarrollados hasta el presente proporcionan polisiloxanos de condensaciones diversas, en los cuales la proporción de trisiloxanos no sobrepasa el 50%.

15. Se ha descubierto ahora un procedimiento que permite preparar casi cuantitativamente, a partir de clorosilanos, trisiloxanos que comprenden tres agrupamientos funcionales, de fórmula general (I), en la cual:

20. - los símbolos R₁, R₂, R₃, idénticos o diferentes, representan radicales hidrocarbonados, entre los cuales pueden citarse: los radicales alquilos que poseen de 1 a 4 átomos de carbono (como por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo), los radicales alquenos inferiores (vinilo, alilo,

25. 30.



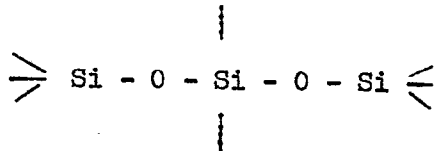
- butenilo), los radicales alicíclicos (tales como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y sus derivados alquilados), los radicales aromáticos tales como fenilo, tolilo, cumenilo, los radicales aromáticos sustituidos por átomos de halógeno, y en particular por cloro.
5. - el símbolo R representa un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o alquiloalquilo; más particularmente, R puede representar un radical alquilo que tenga 1 a 4 átomos de carbono (tal como metilo, etilo, propilo, butilo),
10. un radical ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo o bencilo, o un radical alquiloalquilo del tipo $-R'-O-R''$ en el cual R' es un radical alquilenilo que posee 2 a 4 átomos de carbono y R'' un radical alquilo que tiene al menos 4 átomos de carbono (tal como por ejemplo metoxietilo, etoxietilo).
15. Cada vez que aparezcan en lo sucesivo los símbolos R, R_1, R_2 ó R_3 , serán tomados con los significados facilitados anteriormente.
- El nuevo procedimiento según el invento consiste:
20. - 1ª - en hacer reaccionar una mezcla (a) que comprende en medio orgánico inerte un diorganodichlorosilano de fórmula $R_2R_3SiCl_2$ y un organotrichlorosilano de fórmula R_1SiCl_3 en una relación molar $R_2R_3SiCl_2/R_1SiCl_3$ igual a 2 sobre una mezcla (b) formada por compuesto ROH y agua, haciendo llegar simultánea y separadamente estas 2 mezclas al seno de
25. un diluyente inerte fuertemente agitado, con preferencia idéntico al diluyente utilizado para la mezcla (a). En el curso de esta reacción, se elimina del medio, por evaporación, una parte más o menos importante del cloruro de
30. hidrógeno formado en la reacción,



- 2º - en tratar a continuación por medio de amoniaco el trisiloxano bruto así formado que contiene también, por una parte, cloruro de hidrógeno residual y, por otra parte, enlace SiCl.

- 5. La concentración de la mezcla de los clorosilanos en el diluyente no es crítica, en el límite de solubilidad de los clorosilanos y de su reactividad para con los constituyentes de la mezcla (b). Una concentración que se sitúa entre 40 y 80% en peso con relación al peso total de la mezcla (a) parece óptima.

10. La cantidad de agua a aplicar a la mezcla (b) debe ser jústamente suficiente para formar el agrupamiento trisiloxano



- 15. Prácticamente se utilizan dos moles de agua por un mol de organotriclorosilano, o incluso a veces un poco menos de 2 moles de agua.

En lo que respecta al compuesto ROH, pueden prácticamente utilizarse 3 a 20 moles por mol de organotriclorosilano.

- 20. Por medio o diluyente orgánico inerte se entiende cualquier diluyente orgánico inerte en las condiciones operatorias. En particular puede recurrirse a los diluyentes aromáticos comunes (como el benceno, el tolueno, el xileno), a los diluyentes alifáticos tales como por ejemplo el hexano, el decano, a los diluyentes cicloalifáticos tales como por ejemplo el ciclohexano, el metilciclohexano y a los éteres alifáticos tales como por ejemplo el éter dietílico o dibutílico.

34235427 JUN. 1951

- El conjunto de las operaciones puede conducirse a temperatura ambiente o con enfriamiento; prácticamente se obtienen buenos resultados manteniendo los medios en reacción a una temperatura que se sitúe entre 0 y 30°C, sin que haya que considerar sin embargo estos límites como rigurosamente críticos.
- 5.

- La aplicación del procedimiento del invento no presenta dificultades. Puede operarse simplemente utilizando dos matraces A y B situados uno debajo del otro; en el matraz más elevado A, se introduce suficiente cantidad de diluyente para que éste se ponga a nivel de un desagüe que comunica con el matraz B.
- 10.

- La cantidad de diluyente introducido en el matraz A para ayudar a engendrar la formación de la cadena trisiloxano debe ser suficiente para permitir una agitación eficaz, una buena homogeneidad de la mezcla, una dispersión rápida de las calorías producidas por la cohidrólisis y la condensación, y no debe ser demasiada para no diluir los reactivos en forma excesiva.
- 15.

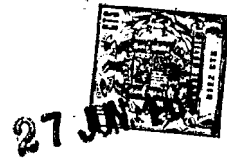
- El volúmen de diluyente inicialmente cargado en el matraz A representa el volúmen útil de líquido que circula por el reactor y permanece constante a lo largo de toda la duración de colada de los reactivos; se somete pues principalmente a imperativos de espacio y de productividad.
- 20.
- 25.

- A continuación se hacen llegar simultánea y separadamente las mezclas (a) y (b) al matraz A por tubos que desembocan en el fondo del mismo. Desde la llegada de los reactivos, el contenido de A comienza a verse por desbordamiento en el matraz B al cual
- 30.

342354^{27 JUN. 1961}



- se hace llegar una corriente de amoníaco por un tubo sumergido. El matraz B se determina de tal forma que pueda contener la totalidad del diluyente y de los reactivos utilizados en el primer matraz. Una vez todos los reactivos cargados en A, se vacía el contenido de A en B. La reacción se considera como terminada cuando el contenido de B es neutro al azul de bromotimol. Se interrumpe entonces la corriente de amoníaco, se pasa el contenido de B por un filtro para separar el cloruro amónico formado y se eliminan del filtrado los productos volátiles por destilación en vacío. Queda entonces un producto formado principalmente por organotrisiloxanos tales como los representados por la fórmula (I), que pueden eventualmente rectificarse al vacío.
5. La reacción se considera como terminada cuando el contenido de B es neutro al azul de bromotimol. Se interrumpe entonces la corriente de amoníaco, se pasa el contenido de B por un filtro para separar el cloruro amónico formado y se eliminan del filtrado los productos volátiles por destilación en vacío. Queda entonces un producto formado principalmente por organotrisiloxanos tales como los representados por la fórmula (I), que pueden eventualmente rectificarse al vacío.
10. El matraz A del dispositivo expuesto anteriormente puede reemplazarse por un circuito cerrado con llegadas de reactivos, bomba de circulación, cámara de separación gas-líquido y orificio de desagüe, tal como el que se describe en la patente francesa 1.077.230 ó por cualquier circuito cerrado análogo, como se ilustra en los ejemplos que se facilitan a continuación. Tal circuito permite realizar una mezcla íntima de los reactivos y, con un escaso volúmen, tratar en continuo grandes cantidades de reactivos. El funcionamiento de este circuito es fácil:
15. se introduce suficiente diluyente para hacer girar la bomba de circulación a su régimen normal de trabajo, y después se inyectan los reactivos. El líquido se desliza al matraz B por un orificio de desagüe, y el tratamiento se prosigue como se indica anteriormente.
20. El volúmen útil de este circuito cerrado
- 25.
- 30.



no es crítico; debe satisfacer las mismas exigencias que el volumen útil del matraz A mencionado más arriba, puesto que desempeña la misma misión.

- Los trisiloxanos de fórmula (I) pueden emplearse para formar resinas mixtas silicoorgánicas por reacción con resinas poliésteres, epicotes, melaminoformol, ureaformol, alquidos, poliésteres, fenolformol, celulósicas, uretanos, acrílicas y formar así resinas para la realización de revestimientos sólidos que posean una gran resistencia a la intemperie, barnices de alta calidad, pinturas que conservan su brillo al envejecimiento, capas aislantes para instalación eléctrica, adhesivos, subcapas de adherencia estables a temperaturas elevadas.
- 5.
- 10.

- Estos trisiloxanos pueden también cohidrolizarse y copolimerizarse con otros monómeros organosilícicos, organometálicos u organometalóidicos para formar polímeros nuevos que posean agrupamientos trisiloxanos repartidos de una manera homogénea a lo largo de las cadenas y de las redes. De este modo pueden reagruparse con organociclopolisiloxanos u organopolisiloxanos en presencia de un catalizador apropiado; pueden emplearse además como aditivos en los elastómeros vulcanizables en caliente tanto como agentes plastificantes como en plan de agentes modificadores de las propiedades mecánicas de los elastómeros.
- 15.
- 20.

- Pueden también utilizarse los trisiloxanos de fórmula (I) para el tratamiento de cargas minerales tales como las sílices de gran superficie específica, los óxidos de titanio, el aluminio, el óxido de hierro, o como agentes de reticulación en la preparación de elastómeros vulcanizables en frío.
- 25.
- 30.

342354 27



Los ejemplos siguientes, facilitados a título no limitativo, muestran la forma en que puede aplicarse el invento.

Ejemplo 1

5. La instalación comprende:

a) Un matraz de destilación A de 1 litro equipado con 2 ampollas de colada (prolongadas ambas por un tubo que llega al fondo del matraz), un agitador, un refrigerante a reflujo, un orificio de desagüe situado en el tercio superior del matraz, y un tubo de vaciado provisto de una espita.

10.

b) Un matraz de destilación B de 6 litros, situado por debajo del matraz A, sumergido en un baño de agua que sirve para el enfriamiento, y provisto de un tubo de entrada de líquido (que llega al fondo del matraz) acoplado al orificio de desagüe del matraz A y de un tubo de entrada de amoníaco gaseoso que desciende también hasta el fondo del matraz.

15.

20. En el matraz A se cargan 400 ml de tolueno y se inicia la agitación; el líquido llega de este modo al borde del orificio de desagüe. En las ampollas de colada, se introducen las soluciones siguientes:

1ª ampolla: Volúmen total 2510 ml

25.

- tolueno 1200 ml
- difenildiclorosilano 1265 g (5 moles)
- metiltriclorosilano 374 g (2,5 moles)

2ª ampolla: Volúmen total 675 ml

- agua 90 g (5 moles)
- metanol 480 g (15 moles)

30.

En este caso se hace llegar simultáneamente el

342354 27 JUN



contenido de las dos ampollas, ajustándose los caudales respectivos para extender esta colada regularmente durante un período de dos horas. El cloruro de hidrógeno formado en la reacción, que se escapa por el refrigerador del matraz A, es captado en un absorbedor de agua. Paralelamente se hace llegar una corriente de amoníaco al matraz B con un caudal medio de 90 g/hora.

5.

La temperatura del matraz A se mantiene a 18-21°C y la del matraz B a 15°C.

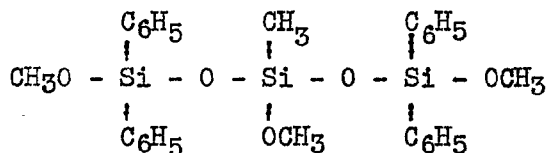
10.

Una vez que ha terminado la colada, se abre la espita del tubo de vaciado del matraz A y se envía su contenido (400 ml) al matraz B. El paso del amoníaco se admite todavía durante 15 minutos hasta la neutralidad de la solución al azul de bromotimol. Así pues se ha enviado en total 194 g de amoníaco (o sea 11,4 moles).

15.

A continuación se filtra el contenido del matraz B sobre una placa porosa para eliminar el cloruro amónico formado, y después se calienta el filtrado hasta una temperatura de la masa de 120°C a presión reducida (0,4 mm de mercurio), con el fin de eliminar el tolueno y los productos ligeros. Quedan 1.314 g de un producto líquido (estimación teórica 1.330 g) de fórmula media:

20.



que posee las características físicas siguientes:



	- viscosidad a 20°C	32 cst
	- d_4^{20}	1,1125
	- n_D^{20}	1,551
5.	- OCH ₃ %	(calculado 17,5 (hallado 17)

Ejemplo 2

La instalación, que se representa en la figura anexa, comprende:

- a) - un circuito de hidrólisis cerrado constituido por los órganos siguientes:
10. - una tubería de vidrio de diámetro interior de 12 mm
 - una bomba centrífuga (1) que gira a 2800 r.p.m., y que asegura un caudal de 20 l/mn
 - a uno y otro lado de la bomba, empalmes de fuelles de politetrafluoretileno (2)
 15. - un dispositivo de separación gas-líquido (3) que posee la forma de un cilindro de vidrio de 200 mm de largo y 50 mm de diámetro, dispuesto horizontalmente y cuya parte superior va unida por un tubo a una bomba de agua que realiza una depresión de algunos mm de mercurio
 20. - tubos (4) y (5) para la llegada de los reactivos, acoplados a bombas dosificadoras no representadas en la figura.
 - un tubo (6) de evacuación de la mezcla hacia un matraz de terminado, unido además al mismo circuito de depresión que la cámara (3)
 25. - un tubo de vaciado (7).
- b) - Un matraz de destilación de 3 litros unido por una parte al tubo (6) del circuito cerrado y por otra parte a una fuente de NH₃ por un tubo que
- 30.

342354_{27 JUN. 1961}



desciende hasta el fondo de un matraz, provisto además de una agitación y de un refrigerador que respira con nitrógeno.

5. Se carga en primer lugar el circuito cerrado con 500 ml de ciclohexano; la cámara (3) queda de este modo semi-llena de líquido. Se pone a continuación en marcha la bomba de circulación (1) y las bombas de alimentación de los reactivos y se aplica una depresión suficiente para evacuar los vapores de HCl liberados.

10. Se hacen llegar así en 4 horas, simultáneamente y por separado, con ayuda de las dos bombas dosificadoras, las dos soluciones siguientes:

1ª solución (tubo 4)

15. - difenildiclorosilano 1265 g (5 moles)
- metiltriclorosilano 374 g (2,5 moles)
- ciclohexano 1000 ml

2ª solución (tubo 5)

- agua 85,5 g (4,75 moles)
- metanol 287,5 g (9 moles)

20. La temperatura del líquido en el interior del circuito oscila entre 17 y 21,5°C.

Paralelamente a la mezcla que se desliza al matraz B por desbordamiento se envía una corriente de amoníaco gaseoso con un caudal medio de 33 g/hora.

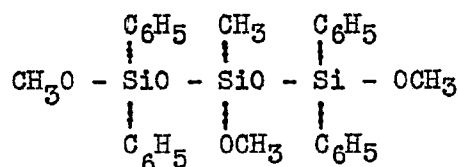
25. El contenido de B se mantiene a 18-20°C durante toda la operación.

30. Después de que ha terminado la colada de los reactivos, se detiene la bomba centrífuga (1), se vacía el contenido del circuito y se vierte el producto así recogido en el matraz B sin dejar de proseguir el paso de



NH₃ y la agitación todavía durante 30 minutos. La mezcla, que en este caso es neutra al azul de bromotimol, se filtra sobre una placa porosa, y después se elimina el diluyente, el exceso de metanol y los productos volátiles.

5. Como en el ejemplo 1, se obtiene un producto de fórmula media:



Ejemplo 3

- Se opera como en el ejemplo 2, siendo los reactivos y las proporciones como se indica a continuación, diluyéndose además los clorosilanos como se expresa en el ejemplo 2:

Prueba	Triclorosilano R ₁ SiCl ₃ (a)	Diclorosilano (R ₂) ₂ SiCl ₂ (b)	Relación molar (b)/(a)	Relación molar agua/(b)	Relación molar me tanol/agua
A	R ₁ = Fenilo	R ₂ = Fenilo	2	0,95	2
B	Vinilo	Fenilo	2	0,95	2
C	Fenilo	Metilo	2	1	2

Resultados:

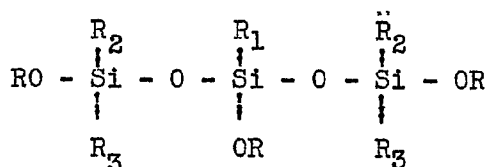
Productos obtenidos (por término medio)	Características físicas			% de agrupamientos alcoxi en peso	
	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	V ₂₀ (est)	calculado	hallado
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{SiO}-\text{SiO}-\text{SiOCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	1,141	1,5650	132	15,65	13,4
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{Vi} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{SiO}-\text{SiO}-\text{SiOCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	1,124	1,5480	52	17,1	16,5
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{SiO}-\text{SiO}-\text{SiOCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OCH}_3\text{CH}_3 \end{array} $	1,010	1,4470	4	26,9	26,2

342354
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: 27 de junio de 1966, nº PV. 67 108, 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 sobre: "Procedimiento de preparación de organotrisiloxanos"; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
 - 10.
 - 15.

1.- Procedimiento de preparación de organotrisiloxanos, de fórmula general:



- en la cual los símbolos R_1 , R_2 , R_3 idénticos o diferentes, representan radicales hidrocarbonados, monovalentes, saturados o de insaturación de tipo olefínico o aromático, eventualmente sustituidos y el símbolo R representa un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o alquiloxi-alquilo, caracterizado porque comprende hacer reaccionar una mezcla que comprende en medio orgánico inerte, un diorganodichlorosilano de fórmula general $R_2R_3SiCl_2$ y un organotriclorosilano de fórmula general
- 20.
 - 25.



R_1SiCl_3 , con una relación molar igual a 2, sobre una mezcla de compuesto ROH y de agua que comprende sensiblemente 2 moles de agua y de 3 a 20 moles de compuesto ROH por mol de organotriclorosilano utilizado; tratar a continuación por amoníaco, hasta la neutralidad al azul de bromotimol, la mezcla así obtenida, y finalmente aislar el compuesto siloxánico así formado.

5.

2.- Procedimiento de preparación de

10.

organotrisiloxanos; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

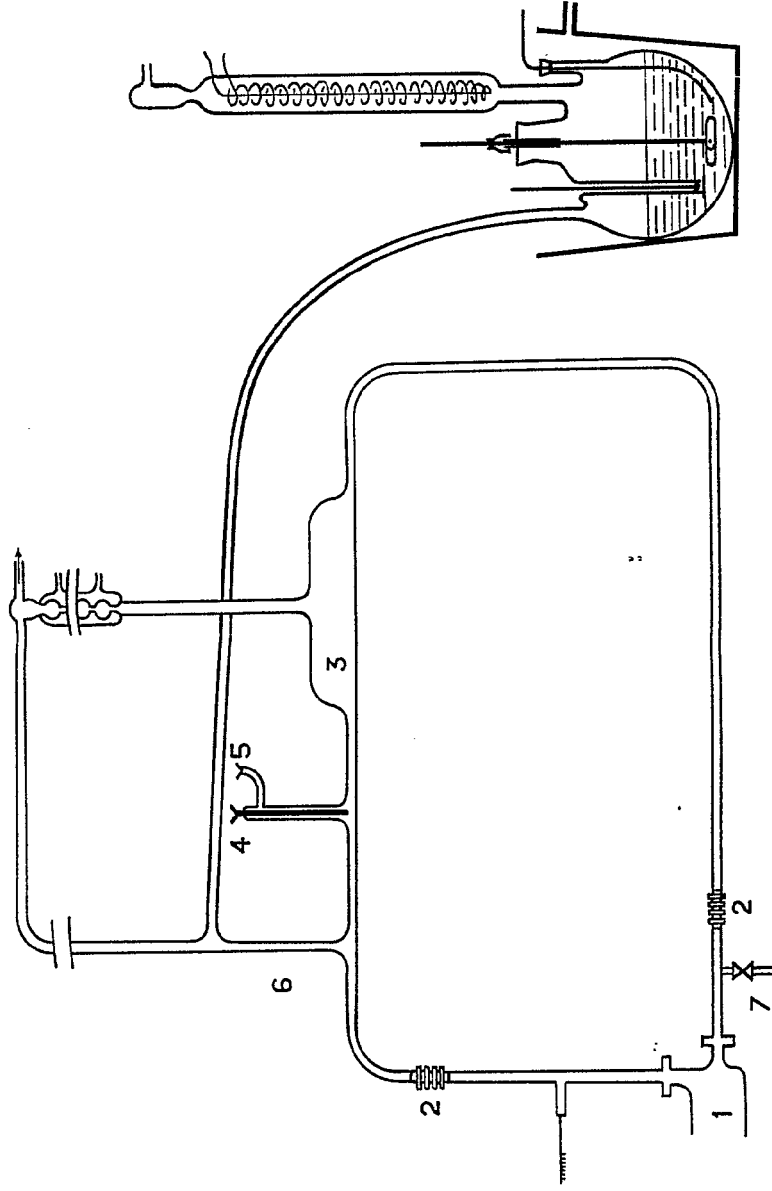
Madrid,

RHONE-POULENC S.A.

J. GONZALEZ ALBA Y MODELA
 Firmado: F. Hernández Kala

342354

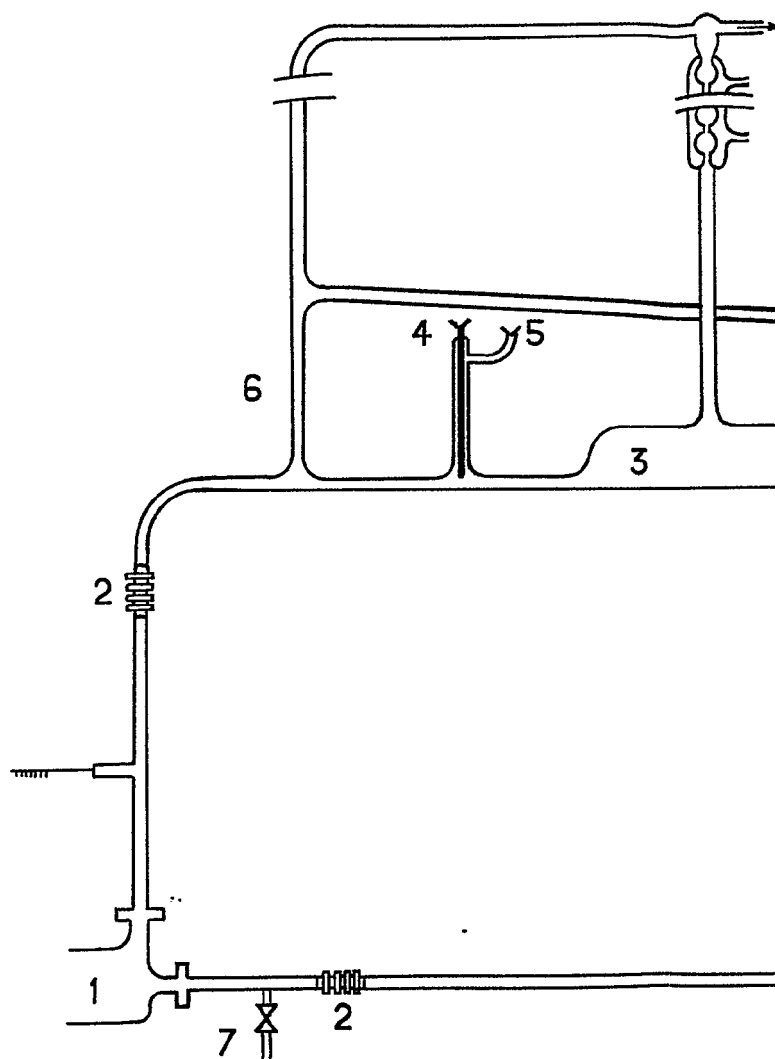
342354



27 JUN 1967
MADRID
RHONE-POULENC S.A.
SOMIZ ARCEO Y MODESTO

RHONE-POULENC. S.A. 342354

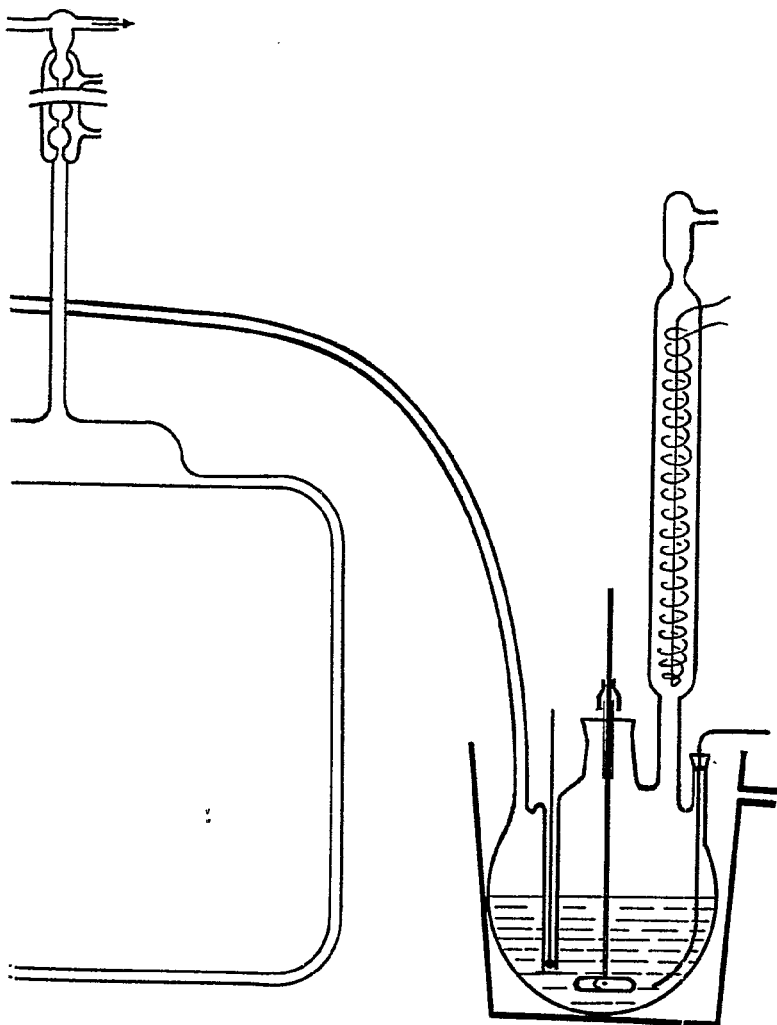
342354



ESCALA VARIABLE.

HOJA UNICA. 342354

342354



27 JUN 1967

MADRID
RHONE-POULENC, SA.

J. GOMEZ ACEBO Y MODERNA

RE. DE. VITRIBO. T. J. TORRENTES