

342355

PATENTE DE INVENCION

SC. 2943.

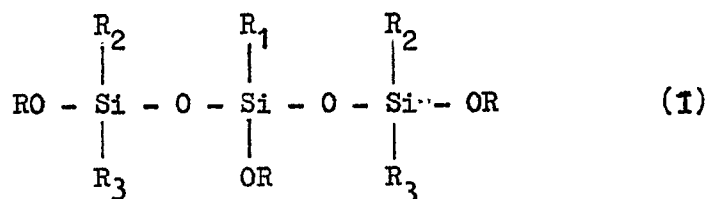


Memoria Descriptiva
sobre

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ORGANO-
POLISILOXANOS".

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

La presente invención se refiere a nuevos
polisiloxanos constituidos principalmente por tri-
siloxanos de fórmula general:



342355

- 2 -



en la que los símbolos R, R₁ y R₂ representen un átomo de hidrógeno o radicales orgánicos definidos como sigue, uno por lo menos y dos como máximo de los grupos OR son grupos hidróxilo y R₃ representa un radical orgánico.

5.

Se han preparado ya trisiloxanos que llevan 3 agrupamientos funcionales, del tipo alquiloxi o ariloxi, ligados a átomos de silicio. Según la patente americana nº 2,821.518, tales trisiloxanos pueden prepararse por hidrólisis de una mezcla de dos silanos, teniendo uno de ellos dos grupos del tipo citado y el otro tres, y satisfaciéndose las otras valencias de los átomos de silicio por agrupamientos no hidrolizables.

10.

15.

El objeto de la presente invención, está constituido por trisiloxanos que presentan a un tiempo agrupamientos hidróxilos y agrupamientos -OR, siendo R un radical orgánico. Otro objeto de la presente invención es igualmente el de proporcionar un procedimiento cómodo de preparación de estos nuevos trisiloxanos.

20.

Estos nuevos trisiloxanos pueden representarse por la fórmula (I) en la cual:

- los símbolos R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan un átomo o un radical del grupo constituido por los átomos de hidrógeno y los radicales hidrocarbonados, y R₃ representa un radical hidrocarbonado. Entre los radicales hidrocarbonados que pueden representar R₁, R₂ y R₃, se pueden citar: los radicales alquilos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono (como

25.

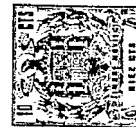
30.

-372355

27 JUN 1957



- por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo), los radicales alquenos inferiores (tales como, vinilo, alilo, butenilo), los radicales alicíclicos (tales como, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y sus derivados alquilados), los radicales aromáticos sustituidos o no por átomos de halógeno, tales como, fenilo, toliilo, cumenilo y los radicales correspondientes portadores de átomos de cloro, - el símbolo R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o alquiloxialquilo; cuando R es distinto al hidrógeno, puede representar más particularmente un radical alquilo que posea de 1 a 4 átomos de carbono (tal como, metilo, etilo, propilo, butilo), un radical ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo o bencilo, o un radical del tipo $-R'-O-R''$ en el que R' representa un radical alquileno que posea de 2 a 4 átomos de carbono y R'' un radical alquilo que posea como máximo 4 átomos de carbono (tal como, por ejemplo, metoxietilo, etoxietilo).
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- Cada vez que aparezcan en cuanto sigue los símbolos R , R_1 , R_2 o R_3 , estos símbolos se considerarán con los significados que damos más arriba.
- El procedimiento de obtención de estos productos consiste:
- 25.
- 30.
- 1 - en hacer reaccionar, durante un período bien determinado, una mezcla (a) que comprenda en medio orgánico inerte un diclorosilano de fórmula $R_2R_3SiCl_2$ y un triclorosilano de fórmula R_1SiCl_3 , en una relación molar $R_2R_3SiCl_2/R_1SiCl_3$ igual a



34235527 JUN 17

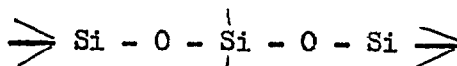
- 2, sobre una mezcla (b) formada de agua y de un compuesto de fórmula ROH distinta al agua, haciendo llegar simultánea y separadamente, a temperatura ambiente, estas dos mezclas al seno de un diluyente inerte fuertemente agitado, de preferencia idéntico al diluyente utilizado para la mezcla (a). En el curso de esta reacción, una parte más o menos importante del cloruro de hidrógeno formado se elimina del medio por evaporación,
- 5.
- 10.
- 2 - en tratar a continuación el trisiloxano bruto así formado, que contiene todavía, por una parte cloruro de hidrógeno residual, y por otra parte enlaces SiCl, por paso a través de un medio que contenga un agente de neutralización que pueda transformar los enlaces SiCl residuales en enlaces SiOH.
- 15.

20.

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 hacia los constituyentes de la mezcla (b). Una concentración situada entre el 40 y el 80% en peso con respecto al peso total de la mezcla (a) parece óptima.

25.

La cantidad de agua a utilizar en la mezcla (b) debe ser justamente suficiente para formar el agrupamiento trisiloxano.



Prácticamente, se utilizan dos moles de agua por un mol de órganotriclorosilano, o incluso, a veces, algo menos de 2 moles de agua.

30.

342355



Por lo que respecta al compuesto ROH distinto del agua, se puede prácticamente utilizar de 3 a 20 moles por mol de órganotriclorosilano.

5. Por medio o diluyente orgánico inerte, se entiende todo diluyente orgánico inerte en las condiciones operatorias. Se puede, en particular, recurrir a los diluyentes aromáticos usuales (como el benceno, el tolueno, el xileno), a los diluyentes alifáticos, tales, por ejemplo, como 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.

10. El conjunto de las operaciones puede efectuarse a temperatura ambiente o refrigerado; prácticamente, se obtienen buenos resultados manteniendo los medios en reacción a una temperatura situada entre 0 y 30°C, sin que sea preciso, sin embargo, considerar estos límites como rigurosamente críticos.

15. La realización del procedimiento, objeto de la invención, no presenta dificultades. Se puede operar simplemente utilizando dos matraces A y B situados el uno por debajo del otro; en el matraz más elevado A, se introduce suficiente diluyente para que éste llegue al nivel de un dispositivo de desagüe que comunica con el matraz B.

20. La cantidad de diluyente introducida en el matraz A para ayudar a iniciar la formación del en-cadenamiento trisiloxano debe ser suficiente para permitir una agitación eficaz, una buena homogeneidad de

342355



la mezcla, una dispersión rápida de las calorías producidas por la cohidrólisis y la condensación, y no debe ser demasiado grande para no diluir los reactivos de manera excesiva.

5. El volumen de diluyente inicialmente cargado en el matraz A representa el volumen útil de líquido que circula por el reactor y permanece constante durante todo el período de la colada de los reactivos; está, pues, principalmente sometido a imperativos de volumen y de productividad.

10. Se hacen llegar a continuación simultáneamente y por separado las mezclas (a) y (b) al matraz A por tubos que desembocan en el fondo del matraz. Tan pronto llegan los reactivos, el contenido de A empieza a verterse por desbordamiento en el matraz B previamente cargado con el agente neutralizador apropiado y eventualmente un diluyente. En lugar de ser cargado de una vez en la iniciación, el agente neutralizador considerado puede ser cargado en continuo.
15. El matraz B se escoge de modo tal que pueda contener la totalidad del diluyente y de los reactivos utilizados en el primer matraz. Una vez cargados todos los reactivos en A, se vacía el contenido de A en B. La reacción se considera terminada cuando el contenido de B es neutro al azul de bromotimol. Se pasa el contenido de B por filtro y se eliminan del filtrado los productos volátiles por destilación al vacío.
20. Queda entonces un producto formado principalmente de organotrisiloxanos, tales como los representados por la fórmula (I), que se pueden eventualmente rectificar
- 25.
- 30.



342355

bajo vacío.

27 JUN. 1967

- Puede reemplazarse el matraz A del dispositivo expuesto más arriba por un circuito cerrado con llegadas de reactivos, bomba de circulación, cámara de separación gas-líquido y dispositivo de desagüe, tal como el descrito en la patente francesa N^o 1.077.230, o por cualquier circuito cerrado análogo, como se ilustra en los ejemplos que siguen. Tal circuito permite realizar una mezcla íntima de los reactivos y permite, bajo un volumen pequeño, tratar en continuo grandes cantidades de reactivos. El funcionamiento de este circuito es sencillo: 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 fluye al matraz B por un desagüe, y el tratamiento prosigue como se ha indicado anteriormente.
- El volumen útil de este circuito cerrado no es crítico; debe satisfacer las mismas exigencias que el volumen útil del matraz A mencionado anteriormente, puesto que desempeña la misma misión.
- La proporción de grupos OH ligados a átomos de silicio y grupos OR distintos de OH depende del tiempo de permanencia de los reactivos en el matraz A (o el circuito cerrado). Cuanto más largo es este tiempo de contacto más entra en reacción el compuesto ROH, distinto del agua.
- Los trisiloxanos nuevos de la presente invención pueden utilizarse en las aplicaciones generales de los trisiloxanos trifuncionales. Pueden emplearse,
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

27 JUN 1947



342355

por ejemplo, para formar resinas mixtas sílico-orgánicas por reacción con resinas poliésteres, epicotas, melaminaformol, ureaformol, alquidas, poliéteres, fenolformol, celulósicas, uretanos, acrílicas, y dar

5. así resinas para la realización de revestimientos sólidos que poseen una gran resistencia a las intemperies, barnices de alta calidad, pinturas que conservan su brillantez al paso del tiempo, capas aislantes para instalaciones eléctricas, adhesivos, subcapas de adherencia estables a temperaturas elevadas.
- 10.

Estos trisiloxanos pueden ser igualmente cohidrolizados y copolimerizados con otros monómeros organosilícicos, organometálicos u organometaloídicos, para formar polímeros nuevos que contengan agrupamien

15. tos trisiloxanos repartidos de una manera homogénea a lo largo de las cadenas y de las redes. Se puede también reorganizarlos con organociclopolisiloxanos u organopolisiloxanos en presencia de un catalizador adecuado; pueden también emplearse como aditivos en
20. los elastómeros vulcanizables en caliente, como agentes plastificantes o como agentes modificadores de las propiedades mecánicas de los elastómeros (mejor resistencia a la tracción, al desgarramiento).

25. Se pueden igualmente utilizar 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 para la preparación de elastómeros vulcanizables en frío.

30. Como contienen a un mismo tiempo grupos

342355 21 JUN 1967



funcionales eteróxidos e hidroxí, los nuevos compues-
tos de fórmula (I) pueden combinarse muy fácilmente
con cargas minerales u orgánicas que posean puntos
reactivos muy frágiles y reaccionar en condiciones

5. suaves con compuestos organometálicos que poseen en-
laces móviles, tales como, SiCl , TiCl , SnCl , VCl . Así-
mismo, la presencia de grupos SiH permite reacciones
ulteriores inherentes a la reactividad de estos gru-
pos, tales como la adición a grupos orgánicos u ór-
ganometálicos no saturados y la formación de enlace
10. Si-O-Si , $-\text{SiOH}$, Si alcoxi ...

Los ejemplos siguientes, dados a título no
limitativo, muestran cómo puede aplicarse la invención.

EJEMPLO 1 -

15. La instalación, que se ha representado en
la figura adjunta, comprende:
- a) un circuito de hidrólisis cerrado constituido por
los órganos siguientes:
20. - una tubería de vidrio de diámetro interior 12 mm,
- una bomba centrífuga (1) que gira a 2800 r.p.m.,
asegurando un caudal de 20 l/mn.
- a un lado y otro de la bomba, empalmes de fuelle
de politetrafluoretileno (2),
- un dispositivo de separación gas-líquido (3) en
25. 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 asegura una depresión de algunos
mm de mercurio,
30. - unos tubos (4) y (5) para la llegada de los reac-

342355 27 JUN 1951



tivos, comunicados con unas bombas dosificadoras no representadas en la figura,

- una tubería (6) de evacuación de la mezcla hacia un matraz finalizador, unida además al mismo circuito de depresión que la cámara (3),
 - 5. - una tubería de vaciado (7).
 - (b) - un matraz de 3 litros unido por una parte a la tubería (6) del circuito cerrado y provisto de una agitación y de un refrigerante, que respira bajo nitrógeno.
- 10.

Se carga en primer lugar el circuito cerrado con 260 ml de ciclohexano que representan la cantidad de líquido necesario para hacer girar la bomba centrífuga en su régimen normal y llegar al nivel del orificio del desagüe. En el matraz B, se cargan 400 ml de éter dietílico y 700 g de bicarbonato de sodio y se pone después la agitación en marcha.

15.

Se envían después al circuito, en 2h 45 mn, simultánea y separadamente, con ayuda de dos bombas dosificadoras, las dos soluciones siguientes:

20.

1ª solución : volumen total 1 320 ml (tubo 4)

- difenildiclorosilano 759 g (3 moles)
- feniltriclorosilano 317,25 g (1,5 mol)
- ciclohexano 450 ml.

25.

2ª solución: volumen total 264 ml (tubo 5)

- agua 51,3 g (2,85 moles)
- metanol 172,5 g (5,4 moles)

La temperatura del líquido en el interior del circuito oscila entre 15 y 20°C. El producto formado en este circuito pasa a continuación progresivamente por

30.

342355

2 JUN 1961



desagüe al matraz B.

Después del final del flujo de los reactivos, se detiene la bomba centrífuga y se vacía el contenido del circuito cerrado en el matraz B. Se

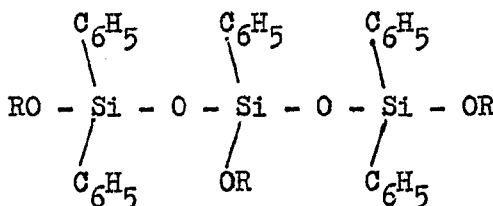
5. sigue agitando durante 30 mn a la temperatura ambiente y después, la mezcla que es entonces neutra al azul de bromotimol, se filtra sobre una placa porosa. Se elimina después el disolvente, el exceso de metanol y los productos volátiles por calentamiento bajo presión reducida a 5 mm de mercurio hasta una temperatura en la masa de 75°C.
- 10.

Quedan 750 g de producto líquido de las características físicas siguientes:

- | | | |
|-----|--------------------|--------------|
| | - viscosidad a 20° | 395 cst |
| 15. | - n_D^{20} | 1,558 |
| | - d_4^{20} | 1,12 |
| | - OH | 5,8 % (peso) |
| | - OMe | 4,9 % (peso) |

constituido por una media de moléculas de fórmula:

20.



en la cual dos de los grupos OR son grupos OH y el otro es un grupo OCH₃.

25.

EJEMPLO 2 -

Se repite el mismo ensayo, en las mismas condiciones y con las mismas cantidades de reactivos, pero disminuyendo la velocidad de flujo de los reactivos, y por tanto, aumentando su tiempo de contacto.

342355

Resultados:

Ensayo	Características físicas			Alquiloxi % (peso)	OH % (peso)	Fórmula media
	d_4^{20}	n_D^{20}	v_{20} (cst)			
A	1,03	1,412	9,75	38,7	4,9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{RO-SiO-SiO-SiOR} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OR} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ con OR = OH OC ₄ H ₉ en la relación 1/2
B	1,188	1,545	697	6,5	7,5	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{RO-SiO-SiO-SiOR} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{OR} \quad \text{H} \end{array}$ con OR = OH o OCH ₃ en la relación 2/1
C	1,110	1,405	97	24,8	7,6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{RO-SiO-SiO-SiOR} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{OR} \quad \text{H} \end{array}$ con OR = OH o OCH ₃ en la relación 1/2
D	1,096	1,540	75	10,3	2,9	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{RO-SiO-SiO-SiOR} \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{OR} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ con OR = OH o OCH ₃ en la relación 1/2

342355



EJEMPLO 4 -

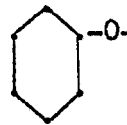
Se efectúa una serie de ensayos operando como en el Ejemplo 1, siendo los reactivos, las proporciones y los tiempos de contacto los siguientes:

5. R_1SiCl_3 (a) CH_3SiCl_3
 $(R_2)(R_3)SiCl_2$ (b) $(C_6H_5)_2SiCl_2$
 Relación molar (b)/(a) 2
 Compuesto ROH distinto del agua/ H_2O 4,28
10. Relación molar agua/(b) 0,9
 Tiempo de contacto 2 horas

Compuesto ROH distinto del agua:

- ensayo A fenol
- ensayo B $CH_3-O-CH_2-CH_2OH$
- 15. - ensayo C ciclohexanol

Los resultados se exponen en el cuadro que sigue:

Ensayo	Viscosidad en cSt a 20°C.	Grupo RO distinto del OH % (peso)	OH % (peso)	Fórmula media
				$ \begin{array}{c} C_6H_5 \quad CH_3 \quad C_6H_5 \\ \quad \quad \\ RO-Si-O-Si-O-Si-OR \\ \quad \quad \\ C_6H_5 \quad OR \quad C_6H_5 \end{array} $
A	284	21	2,2	OR=OH u OC_6H_5 en la relación 1/2
B	405	23	2,5	OR=OH o $CH_3OCH_2CH_2O-$ en la relación 1/2
C	520	19	3,5	OR=OH o  en la relación 1/1

- 15 -
342355

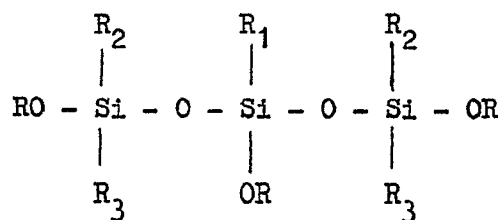
- N O T A -



- 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 presentada en Francia, con fecha 27 de junio de 1966, bajo el número PV.67.109, 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 DE PREPARACION DE ORGANOPOLISILOXANOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.

1ª.- Procedimiento de preparación de organopolisiloxanos, constituidos principalmente por trisisiloxanos de fórmula general:

20.



25.

en la que los símbolos R, R₁ y R₂ representan un átomo de hidrógeno o radicales orgánicos, siendo uno por lo menos y todo lo más 2 de los grupos OR grupos hidróxilos, y R₃ representa un radical orgánico, caracterizado porque comprende hacer reaccionar, durante un tiempo bien determinado, una mezcla (a) que comprende en

342355²⁷



- medio orgánico inerte en diclorosilano de fórmula $R_2R_3SiCl_2$ y un triclorosilano de fórmula R_1SiCl_3 , en una relación molar $R_2R_3SiCl_2/R_1SiCl_3$ igual a 2, sobre una mezcla (b) formada de agua y de un compuesto de fórmula ROH distinto del agua que comprende sensiblemente dos moles de agua y de 3 a 20 moles de compuesto ROH distinto del agua por mol de hidrogenotriclorosilano aplicado; tratar a continuación, hasta neutralidad al azul de bromotimol, la mezcla en bruto formada por medio de un agente de neutralización capaz de transformar los grupos SiCl en grupos SiOH, y finalmente, aislar el compuesto siloxánico así producido.
- 5.
- 10.

- 15.
- 2ª.- "Procedimiento de preparación de organopolisiloxanos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo que se acompaña.

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

27 JUN. 1967

Madrid,

RHONE-POULENC, S.A.,

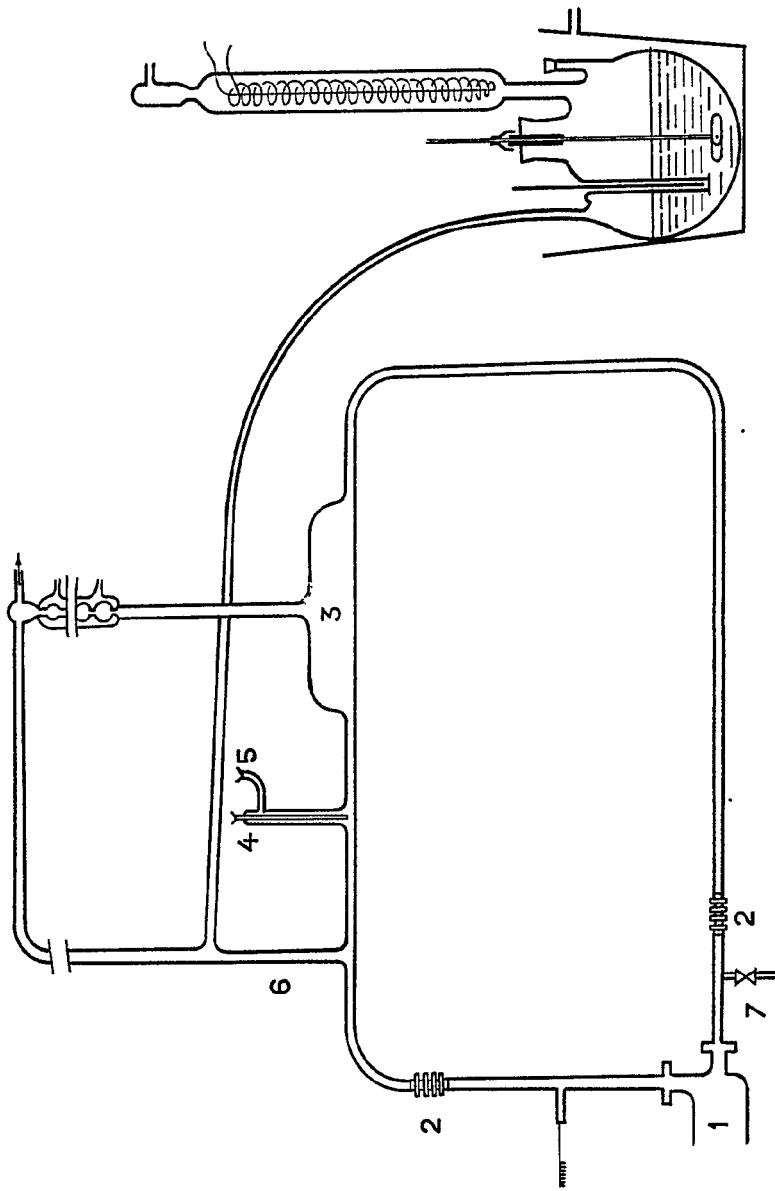
J. GÓMEZ ACÉBO Y MODER
Firmado: F. Hernández RUIZ

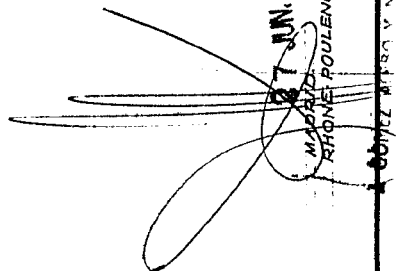
342355

342355



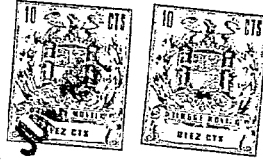
2752



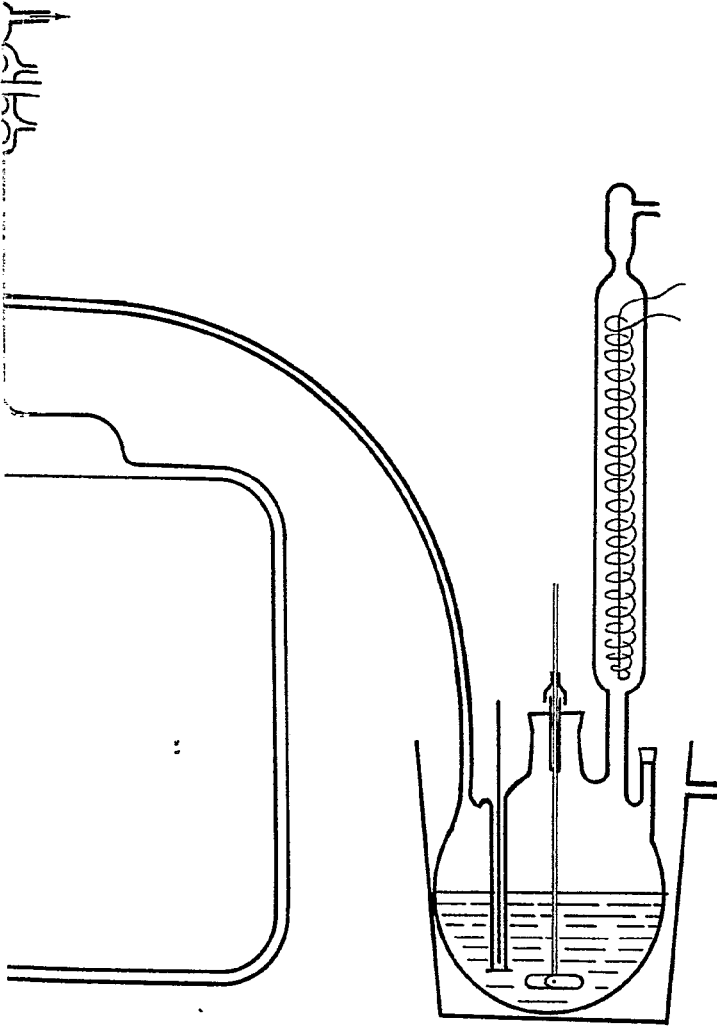

 27 JUN. 1967
 MADRID
 RHONE-POULENC S.A.
 Gomez Ariza y Mates

HOJA UNICA

342355



27



[Handwritten signature]
27 JUN. 1957
MADRID
RHONE-POULENC. SA.

[Faint handwritten text]