

P.- 40.061

360870

S-7417-0

SECCION TECNICA
OPERACION I.P.E.
CLASE C-08
SUSCLASE G

14. ENE. 1969

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR COMPUESTOS DE SILICIO SUSTITUIDOS POR UREA" (Clase Internacional C08g C09a)

4.1.69.



Esta invención se refiere a nuevas composiciones que contienen silicio sustituidas por urea, a procedimientos para producirlas, y a sus empleos; así como a nuevas aplicaciones para otros varios compuestos que contienen silicio sustituidos por urea.

Una de las realizaciones de esta invención se refiere a nuevos compuestos de silicio caracterizados por la presencia del radical siguiente:



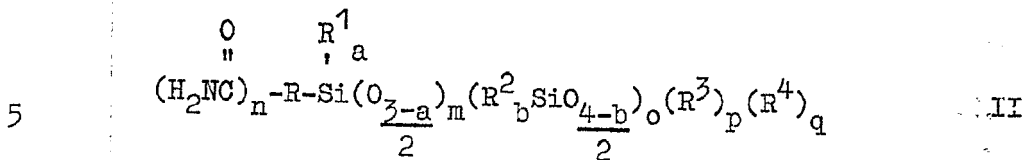
en el que al menos una de las tres (3) valencias libres del átomo de silicio está unida directamente a grupos hidrolizables, tales como alcoxilo, aciloxilo, ariloxilo, amino, y similares, y/o oxígeno, que a su vez está unido a otros átomos de silicio para formar un siloxano. Las valencias libres restantes del átomo de silicio están unidas, por medio de enlaces de carbono a silicio, a grupos orgánicos monovalentes. En la fórmula I anterior, R es un radical de alcoholeno que contiene al menos 3 átomos de carbono y al menos 1 átomo de nitrógeno del mismo unido a cada (H_2NCO) para formar $(\text{H}_2\text{NCON} <)$; al menos 1 valencia libre del $(\text{H}_2\text{NCON} <)$ está unida a un átomo de carbono de alcoholeno de R, cualquier otra valencia libre del mismo está unida a, o bien hidrógeno, o alcoholo, arilo, cicloalcoholo, aralcoholo, y similares; cualquier átomo de nitrógeno de R está separado del átomo de silicio por al menos tres (3) átomos de carbono sucesivos; y n es al menos 1, y típicamente no mayor de aproximadamente 3.

Ilustrativos de modo específico de estos com-

30
4.1.69.



puestos de silicio sustituidos por urea son los mostrados por la fórmula siguiente:



10 en la que n y R son como han sido descritos anteriormente, R¹ es cualquier grupo orgánico monovalente unido al silicio por medio de un enlace de carbono a silicio, y típicamente no más de aproximadamente 12 átomos de carbono; R² puede ser hidrógeno y/o R¹; R³ es un radical hidrolizable y/o condensable, tal como hidroxilo, alcoxi, ariloxi, aciloxi y similares; R⁴ es hidrógeno, alcoholo, acilo, arilo y similares; m es 0 ó 1; a es 0, 1 ó 2; b es 0, 1, 2 ó 3; 15 o es 0 ó 1; p es igual a 3-a cuando m es 0, y cuando m es 1, p es 0; y q es 0 cuando p es igual a 3-a, y q es 0 o un número positivo cuando m es 1.

Ejemplo de R¹ es cualquier radical orgánico monovalente tal como alcoholo (por eje. metilo, etilo, 20 pentilo, dodecilo, octadecilo, 2-etilhexilo, y similares), cicloalcoholo (tal como ciclobutilo, ciclohexilo, 4-metilciclohexilo, y similares), arilo (tal como fenilo, 2-naftilo, 2-antracilo, bifenilo y similares), alcarilo (tal como 4-metilfenilo, 2,4-dietilfenilo, 4-dodecilfenilo, y similares), aralcoholo (tal como feniletilo), alquenilo (tal como vinilo, alilo, 3-butenilo, oleilo, y similares), alca 25 dienilo (tal como 1-butadienil-1,4, 1-octadecatrienil-9, 11,13-, 1-neoprenilo, y similares), cicloalquenilo (tal como 3-ciclohexenilo), haloalcoholo (tales como clorometilo, gamma-cloropropilo, 3,3,3-trifluoropropilo, perfluoro-

30
4.1.69.



propilo), haloarilo (tales como 4-clorofenilo, 2,4-diclorofenilo, cloronaftilo), halocicloalcohilo (tales como 4-clorociclohexilo), cianoalcohilo (tales como beta-cianoetilo, gamma-carboxipropilo y similares), cianoarilo (tal como 4-cianofenilo), cianocicloalcohilo (tales como 4-cianociclohexilo, 3-cianociclopentilo, y similares), carboxialcohilo (tales como beta-carboxietilo, gamma-carboxipropilo, y similares), carboxiarilo (tal como 4-carboxifenilo), carboxicicloalcohilo (tales como 4-carboxiciclohexilo, 3-carboxiciclopentilo, y similares), isocianatoalcohilo (tales como gamma-isocianatopropilo, deltaisocianatobutilo, y similares), isocianatoarilo (tal como 4-isocianatofenilo), isocianatocicloalcohilo (tal como 4-isocianato-ciclohexilo), alcohol o aril carboxialcohilo (tales como betametilcarboxietilo, gamma-fenil carboxipropilo, y similares), hidroxialcohilo (tales como hidroximetilo, gamma-hidroxipropilo, y similares), hidroxipolialcohilenoxi)alcohilo (tal como omega-hidroxipolietilenoxi)propilo, y similares), alquenoiloxialcohilo (tales como gamma-acrililoxipropilo, gamma-metacrililoxipropilo, y similares), epoxialcohilo (tales como 1,2-epoxietilo, 1,2-epoxipropilo, 1,2-epoxibutilo y similares), epoxialcoholoxialcohilo (tal como glicidiloxipropilo), epoxicicloalcohilo (tal como beta-3,4-epoxiciclohexiletilo), aminoarilo y aminoalcohilo (tales como aminometilo, gamma-aminopropilo, delta-aminobutilo, p-aminofenilo, y similares); y análogos.

Son ilustrativos de los grupos alcoxi, aciloxi, ariloxi, amino, y similares, tales como los mencionados anteriormente y representados por R^3 o R^4 cuando q es un número positivo, por ejemplo, el metoxi, etoxi, propoxi,

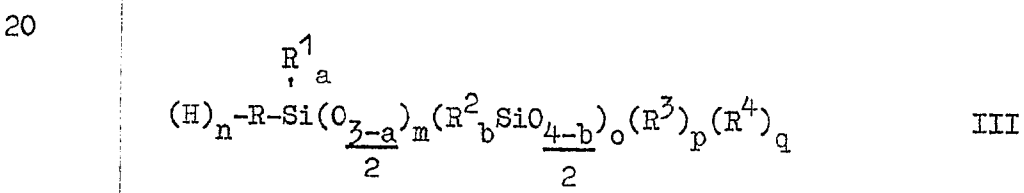
30
5.1.69,



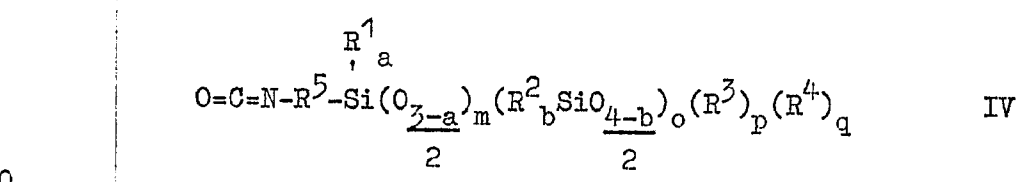
N.º 4

dodeciloxi, isopropoxi, y similares; fenoxi, naftiloxi, bifeniloxi, y similares, alcoholamino y arilamino (tales como metilamino, dietilamino, fenilamino y similares), formiloxi, acetiloxi, propioniloxi, y similares, cualquier radical órgano-funcional tal como el hidroxialcoxi (tales como beta-hidroxietoxi, gamma-hidroxipropoxi, y similares); hidroxialcoxialcoxi) tales como beta-hidroxietoxi-etoxi, omega-hidroxi (polietilenoxi)etoxi, omega-hidroxi(poli-1,2-propilenoxi), y similares; cianoalcoxi (tales como beta-cianetoxi, beta-cianohexoxi, y similares); cianoalcoxialcoxi (tales como beta-cianoetoxietoxi, omega-cianetoxi(polietilenoxi), omega-cianoetoxi(poli-1,2-propilenoxi), y similares; carboxialcoxi) tales como beta-carboxietoxi, beta-carboxihexoxi, y similares); haloalcoxi (tales como clorometoxi, brometoxi, perfluoropropoxi, y similares); y análogos.

Los productos de esta invención pueden ser obtenidos por tratamiento de silanos o siloxanos caracterizados por la fórmula siguiente:



en la que el hidrógeno que está presente n veces en la fórmula III está unido al nitrógeno citado anteriormente con respecto a la definición de R; o



30
7.1.69.



en la que R^5 es un radical divalente de alcoholeno de al menos 3 átomos de carbono, y que separa el grupo de isocianato del silicio por al menos tres (3) átomos sucesivos de carbono; y R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , n , m , a , b , o , p y q son como han sido descritos anteriormente.

5

El tratamiento de los silanos o siloxanos caracterizados por las fórmulas III y IV son diferentes para preparar las ureas de fórmulas I y II. La amina de fórmula III es convertida en urea por reacción de los silanos o siloxanos de fórmula III con un organocarbamato, tal como los carbamatos de alcoholo, cicloalcoholo o arilo,

10

ilustrados por el carbamato de metilo, carbamato de etilo, y carbamato de n-propilo, carbamato de n-butilo, carbamato de ciclohexilo, carbamato de fenilo, carbamato de 4-metilfenilo, carbamato de 4-dodecil fenilo, carbamato de bifenilo; y carbamatos de alcoholeno, cicloalcoholeno y arileno,

15

tales como el dicarbamato de etileno, dicarbamato de 1,4-butileno, dicarbamato de 1,4-fenileno, dicarbamato de 4,4'-bisfenileno, dicarbamato de 1,4-ciclohexileno, y similares.

20

La reacción puede ser llevada a cabo en estado puro o sin mezcla, o bien en disolución o dispersión empleando disolventes o no disolventes para los reaccionantes de silano y/o carbamatos. Los tipos de disolventes y no disolventes incluyen el agua, disolventes de hidrocarburos, disolventes de éter, disolventes de amida, disolventes de cetonas y similares, tales como alcoholes minerales, hexano, n-nonano, benceno, tolueno, xileno, metiletil cetona, metilisobutil cetona, éter dietílico, éter di-n-diisopropílico, N,N-dimetil formamida, y similares.

25

La temperatura de la reacción puede ser relativamente baja, y

30
4.1.69.



depende de la reactividad del carbamato y de la proporción de amina presente en la reacción; usualmente son satisfactorias las temperaturas en el intervalo de aproximadamente 40°C a aproximadamente 180°C. Típicamente es más deseable una temperatura de aproximadamente 50°C a aproximadamente 150°C.

Esta reacción puede efectuarse bajo presión atmosférica o presiones inferiores a la atmosférica. Pueden emplearse las presiones superiores a la atmosférica, pero se cree que no actúan de modo tan beneficioso como las inferiores a la atmosférica o la atmosférica. El producto de reacción puede ser separado por destilación, cristalización, decantación, y operaciones similares, empleando equipos y procedimientos convencionales de tratamiento.

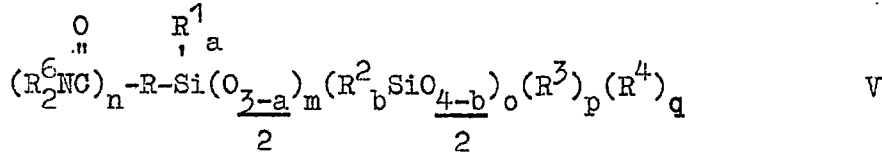
El tratamiento de un compuesto de silicio e isocianato de fórmula IV, para producir la urea, implica la reacción de amoníaco con el isocianato. Esta reacción puede transcurrir a temperaturas extremadamente bajas, tan bajas como -75°C, o inferiores, que típicamente son de -50°C, y usualmente no mayores de aproximadamente 150°C. La reacción puede efectuarse también en estado puro o en mezcla, bien por disolución o por suspensión de uno de los reactivos, o de ambos, en un disolvente o no disolvente, según el caso. Usualmente, el isocianato de fórmula IV es líquido, y, lo más deseable, en disolución, y el amoníaco es hecho burbujear a través de la disolución en forma de gas, o se emplea en forma líquida. En el procedimiento preferido, el isocianato es hecho reaccionar con amoníaco líquido. Esto minimiza el empleo de presión superior a la

30
4.1.69.



atmosférica, como se requiere empleando amoníaco gaseoso.

En esta invención se estudian también otras varias realizaciones, y particularmente las ventajas de las ureas antes citadas así como las ureas caracterizadas por la siguiente fórmula:



10 en la que R, R¹, R², R³, R⁴, n, a, b, m, o, p y q son como se han descrito anteriormente, y R⁶ puede ser alcoholilo o arilo, tal como los descritos anteriormente, siempre que al menos uno de los R⁶ sea hidrógeno o metilol, o ambos R⁶ pueden ser metilol, es decir (-CH₂OH). Estos materia-

15 les pueden ser formados haciendo reaccionar el producto de fórmula II con un halogenuro de alcoholilo o arilo, para añadir un grupo de alcoholilo o de arilo, o haciendo reaccionar aril o alcohol aminas con el isocianato de fórmula IV, o haciendo reaccionar ésteres de carbamato de N-alcoholilo

20 o N-arilo con la amina de fórmula III. Las ureas sustituidas por metilol pueden ser formadas por simple disolución o dispersión de silanos o siloxanos caracterizados por la fórmula II en disolución de formaldehido acuoso, o por reacción directa del formaldehido o de las sustancias precursoras del mismo, es decir hexametileno tetraamina o trioxano, en una disolución en disolvente no acuoso del silano o siloxano. Pueden emplearse las condiciones de reacción ya admitidas en la técnica convencional.

Las aminas que pueden ser tratadas según el procedimiento de esta invención son aquellas que se des-

30
4.1.69.



N 4 ENE 1969

criben en la Patente de los EE.UU. Nº 2.971.864, concedida el 14 de febrero de 1961, ilustrándose realizaciones específicas en los ejemplos 1, 2, 3, 4 y 6 de la misma; en la Patente de los EE.UU. Nº 2.832.754, particularmente en los ejemplos 1, 2, 3 y 4 de la misma; y en la Patente de los EE.UU. Nº 2.942.019, en las columnas 1, 2, 3 a línea 17 de la columna 4, con respecto a los homopolímeros y copolímeros de silanos y siloxanos que se describen en las mismas para ser hechos reaccionar con aldehidos y cetonas.

Se ha encontrado que las ureas anteriores, utilizadas en forma de disoluciones acuosas de los hidrolizados de los silanos sustituidos por urea, antes descritos, de fórmulas II y V, o los siloxanos, entre parcial y totalmente condensados, de fórmulas II y V empleados en estado puro o en disolución, pueden ser agentes de unión muy efectivos, particularmente en fibra de vidrio para su posterior reacción con una amplia variedad de resinas termoestables y/o termoplásticas. Pueden ser añadidas primero sobre el vidrio y después ser tratadas con la resina, o pueden ser premezcladas con la resina y después añadidas al vidrio. En cualquier caso, se ha comprobado que estos silanos y siloxanos, añadidos a la superficie del vidrio para formar un revestimiento de siloxano sobre el mismo, actúan adhiriendo fuertemente la resina, añadida al vidrio, o bien simultáneamente o posteriormente. Los ejemplos ilustrativos de resinas que pueden ser adheridas incluyen las resinas termoestables o termoestabilizables, tales como las resinas de fenol-formaldehido, melamina-formaldehido, de poliéster, tales como las formadas por reacción de gli-

4.1.69.



col de etileno, ácido o anhídrido maleico, con o sin número y/o polímero de estireno, resinas alquídicas, resinas de poliuretano, resinas epoxídicas, y similares. Pueden utilizarse también para unir resinas termoplásticas que poseen grupos reactivos, tales como el isocianato, carboxilo, epoxilo, y similares, por inclusión en la resina de un catalizador para mejorar la reacción, tales como los catalizadores de metales, muy conocidos, por ej. los octoatos de estaño, los compuestos de alcohol estaño, plomo, cobalto, manganeso, cinz, titanato y similares, secadores y catalizadores para mejorar la reacción del siloxano de urea con la resina sobre la superficie de la fibra de vidrio. Pueden incluirse también en la resina catalizadores de peróxidos e hidroperóxidos para las resinas, para conseguir la formación teórica de fragmentos de siloxanos de urea sobre la superficie del vidrio que se añade a la resina, y viceversa. Las resinas que responden de modo más adecuado a este tipo de sistema de reacción incluyen los termoplásticos, tales como el polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno y propeno, poli(cloruro de vinilo), poli(vinil butiral), poliacrilonitrilo, copolímeros de estireno y acrilonitrilo, copolímeros de estireno y 1,3-butadieno, copolímeros de acrilonitrilo y cloruro de vinilo, y similares. La invención es particularmente útil en este campo para mejorar la unión de la resina de poli(vinil butiral) a vidrio liso pulido en la fabricación de estratificados de vidrio fino pulido. Los siloxanos sustituidos por urea también actúan como agentes de unión efectivos sobre otros sustratos inorgánicos, tales como los pigmentos y cargas silícicas, por ej. arcilla,

30
4.1.69.



5 sílice, sílice hidratada, sílice ahumada, arena y simi-
 res. Los silanos se emplean del modo más efectivo para
 tratar arena que puede ser empleada en moldeo de fundi-
 ción, empleando resinas de curado en caliente o en frío,
 del tipo de fenol-formaldehído, resorcinol-formaldehído,
 y melamina-formaldehído. Estos siloxanos sustituidos por
 urea mejoran la unión de la resina a la arena.

EJEMPLO 1

a. Método del amoníaco

10 En un matraz de tres bocas de 1 litro, provis-
 to de condensador con hielo seco, termómetro, agitador
 magnético y embudo de decantación, se introducen aproxima-
 damente 100 ml. de amoníaco líquido. Durante un período
 de 30 minutos se añaden, gota a gota y con agitación,
 15 205,3 gramos (1,0 mol) de gamma-OCN(CH₂)₃Si(OMe)₃. Se uti-
 liza enfriamiento exterior con un baño de hielo seco y
 acetona para mantener una temperatura de reacción de -30
 a -40°C. El amoníaco en exceso es separado por purgado
 con nitrógeno seco durante un período de 1 hora. Un frac-
 20 cionamiento de vacío a 80°C/10 mm. produce el derivado de
 urea, gamma-NH₂CNH(CH₂)₃Si(OMe)₃, transparente, incolo-
 ro y algo viscoso, en rendimientos casi cuantitativos.

25 El análisis espectral infrarrojo está en con-
 cordancia con la estructura de urea monosustituída asigna-
 da. Calc. para C₇H₁₈SiO₄N₂: 37,8% de C; 8,2% de H; 12,6%
 de Si; 12,6% de N; 41,9% de OMe. Anál: 38,1, 8,1, 12,7,
 12,2, 39,6.

b. Método de la transesterificación.

30 En un matraz de destilación de 500 ml. equipa-

4.1.69.



M 4 ENG 300 01

5

do con termómetro y unido a una columna de destilación de Vigreux de 30 cm, a una columna de fraccionamiento y condensador, se introducen 110,5 g. (0,5 moles) de gamma-NH₂(CH₂)₃Si(OEt)₃, 44,5 g. (0,5 moles) de CH₃CH₂OCNH₂ y

10

250 ml. de tolueno. La valoración de la mezcla total en alcohol isopropílico, empleando ClH 0,1N normalizado e indicador de verde de bromocresol, demuestra la presencia de 1,71 meg. de -NH₂ por ml. La mezcla de reacción es calentada hasta reflujo a 130°C, separando al mismo tiempo 5 ml. de destilado que hierve a desde 105° a 110°C a presión atmosférica durante 1 hora. Una nueva valoración de la mezcla total de reacción da como resultado 1,64 meg/ml. de -NH₂. En este momento se añaden 0,5 g. de óxido de dibutilestano, y el reflujo continúa durante 3 horas, tiempo durante el cual se separan en la columna de fraccionamiento 186 g. de una mezcla de 83% de tolueno-15,1% de EtOH (etanol), que hierve a desde 105 a 110°C, a presión atmosférica. La separación del resto del tolueno y etanol, por fraccionamiento a vacío a 100°C a una presión de 1 mm. de mercurio, produce 138,4 g. (104% en peso del rendimiento calculado) de gamma-NH₂CNH(CH₂)₃Si(OEt)₃ crudo,

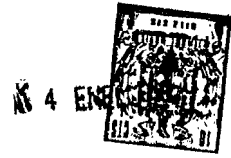
15

20

25

que contiene 0,03 meg/ml. de -NH₂ residual (una conversión de 94 moles %). Una investigación del espectro de infrarrojos demuestra la presencia de una estructura de urea monosustituída. Aparte de las diferencias esperadas debidas a los grupos de trietoxisilicio, las características principales de absorción son idénticas a las obtenidas con el producto del Ejemplo 1a.

30
4.1.69.



EJEMPLO 2

Fueron preparados compuestos como sigue:

5 500 gramos de perlas de vidrio, de tamaños en un intervalo de desde malla de 44 micras de abertura a 420 micras de abertura, son mezclados con 30,9 gramos de una disolución acuosa al 50 por ciento de resina de fenol-formaldehído en fase A de curado rica en metilol (aproximadamente 3 por ciento en peso de sólidos de resina con respecto al peso de perlas de vidrio), 0,9 gramos de disolución acuosa concentrada de NH_4OH , 7,7 gramos de agua, y 0,016 gramos 10 de silano (0,1 por ciento en peso de silano con respecto a los sólidos de resina). Esta mezcla es colocada en un molde de mayor sección en los extremos que en el centro (acampanada), de varias cavidades, y curada durante 7 minutos a 232°C, para producir un artículo reticulado de la 15 forma del molde.

En la tabla siguiente se muestran las resistencias a la tracción de varios de estos artículos, siendo las diferencias entre ellos el empleo de silano tal como se indica en la tabla: 20

4.1.69.

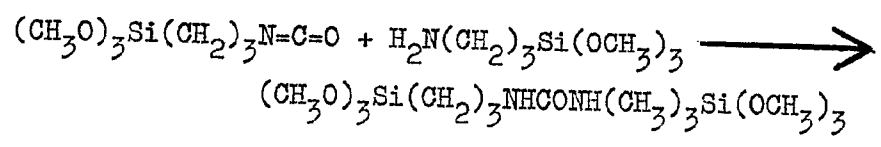
Resultados de resistencia a la tracción (kg/cm²)

<u>Silano</u>	<u>Seco</u>	<u>16 horas en H₂O a 50°C</u>
Control (sin silano)	265	0
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	387	110
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array} \quad 1$	392	115
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{N}-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array} \quad 2$	372	173
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{N} \text{ --- } \text{C}-\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array} \quad 3$	323	86
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{NH}_2-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	458	298

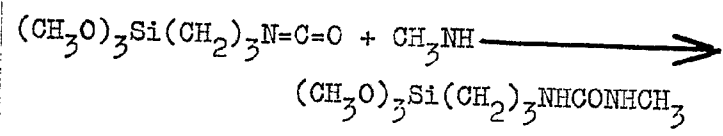




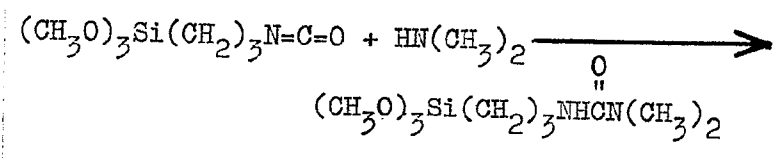
¹Producido según la reacción siguiente:



5 ²Producido según la reacción siguiente:



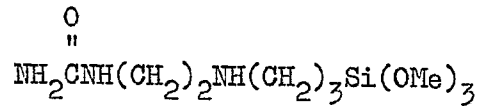
10 ³Producido según la reacción siguiente:



EJEMPLO 3

15 En un matraz de tres bocas, de 3 litros, equi-
 pado con termómetro, camisa de calefacción, agitador mecá-
 nico y una columna de Vigreux de 30,5 cm. con fracciona-
 dor y condensador, se introducen 1.100 g. (5,0 moles) de
 20 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$, 375 g. (5,0 moles) de metil
 uretano, MeOOCNH_2 , 908 g. de tolueno anhidro y 3,9 g.
 (0,25% en peso) de óxido de dibutylestaño. La mezcla agi-
 tada es calentada a reflujo, de 96 a 119°C, durante cinco
 horas, tiempo durante el cual son separados 751,9 g. de
 destilado que hierve a desde 64 a 109°C a presión atmosfé-
 25 rica, y que contiene, determinado por análisis cromatográ-
 fico de gases, aproximadamente 24% en volumen de metanol
 y 76% en volumen de tolueno. La mitad exactamente de la
 mezcla total de reacción es separada y fraccionada bajo
 vacío a 100°C y una presión de 1 mm. de mercurio, produ-
 ciendo 605 g. (2,28 moles) de

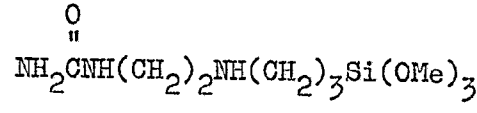
30
4.1.69.



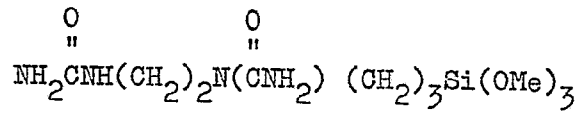
con un rendimiento de 91 moles %.

EJEMPLO 4

5 A 605 g. (2,28 moles) de



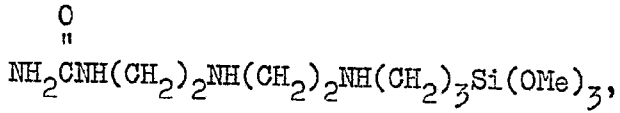
10 disueltos en 1400 g. de tolueno, se añaden 187,5 g. más (2,5 moles) de metil uretano, y es repetido el procedimiento explicado anteriormente para producir 668 g. (2,17 moles) de



15 de color amarillo claro, y alta viscosidad, con un rendimiento de 95,4 moles %.

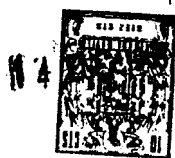
EJEMPLO 5

20 De una manera casi igual a la descrita en el Ejemplo 3, 590 gramos (6,0 moles) de $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ son hechos reaccionar con 450 g. (6,0 moles) de MeOOCNH_2 , hasta que se forman y se separan por destilación 6 moles de metanol como subproducto. Una tercera parte de la mezcla total de reacción es separada y fraccionada por vacío a 100°C/1 mm., para obtener 615,6 g. 25 (2,0 moles) del derivado de mono-urea,



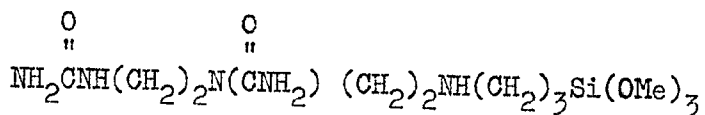
30 un jarabe viscoso de color amarillo claro soluble en agua, alcoholes y tolueno.

4.1.69.



EJEMPLO 6

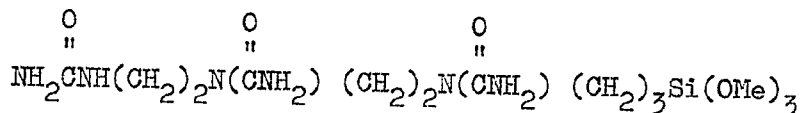
5 A los 4 moles restantes del derivado de mono-
urea obtenido en el Ejemplo 5, se añaden 300 g. (4,0 mo-
les) de MeOOCNH₂ adicional, 1 litro de tolueno, y es repe-
tido el procedimiento de separación de metanol descrito
anteriormente, hasta que se forman y se separan 4 moles
más de metanol. La mezcla cruda de reacción es dividida
en dos partes, y se efectúa el aislamiento del derivado
de di-urea como se ha explicado anteriormente. Se obtie-
nen 643 g. (1,83 moles) de derivado de di-urea,



15 que es soluble en metanol, etanol, isopropanol, agua y
tolueno; de color naranja claro, y es termoplástico, y
vítreo (a temp. de 25°C).

EJEMPLO 7

20 Al resto del derivado de di-urea preparado en
el Ejemplo 6 se añaden 150 g. (2,0 moles) de MeOOCNH₂,
500 ml. más de tolueno, y se lleva a cabo la reacción de
transesterificación hasta ser completa, de la misma mane-
ra que la explicada antes. Después de un tratamiento de
la forma antes citada se obtiene un rendimiento cuantita-
tivo del derivado de tri-urea,



25 El último está libre de amina, es termoplástico, de color
naranja claro, vítreo o similar a vidrio a temperatura am-
biente, y se ablanda y fluye a aproximadamente 80°C, y es

30
4.1.69.



soluble en alcoholes (por ej. metanol, etanol, etc.) y
agua.

5 Como se ha indicado anteriormente, los sila-
nos de urea son agente de unión extremadamente efectivos,
y son notablemente útiles para unir, o mejorar la unión,
de la fibra de vidrio a varios materiales orgánicos tales
como el caucho, por ej. los cauchos de terpolímeros de
etileno-propileno y los cauchos de butadieno-estireno.
Estos agentes de unión de silanos ofrecen excepcionales
10 perspectivas como agentes de unión para fabricar neumáti-
cos de caucho reforzados con fibra de vidrio, y otros ar-
tículos de caucho.

"Me", tal como se utiliza en la Memoria, sig-
nifica el radical metilo.

15 La presente solicitud que corresponde a las
presentadas en los Estados Unidos de América, el 17 de Ma-
yo de 1.968, bajo el número 729.895 y 12 de Septiembre de
1.968, bajo el número 759.524, se acoge a los beneficios
del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-
20 dustrial.

REIVINDICACIONES

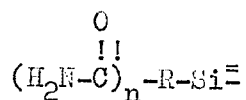
Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
te de Invención en España, por VEINTE años, son los si-
24 guientes:

4.1.69.

2843R



1.- Un procedimiento para producir compuestos de silicio sustituidos por urea que contienen el radical



5

en el que al menos una de las valencias libres individuales del Si está unida directamente a un grupo hidrolizable u oxígeno, que a su vez está unido a otro átomo de silicio para formar con él un organo-polisiloxano, y las restantes valencias libres están unidas por enlaces carbono a silicio a grupos orgánicos monovalentes, R es un radical de alcoholeno que contiene al menos 3 átomos de carbono, y en el que al menos 1 átomo de nitrógeno está unido a cada (H₂NCO)- para formar (H₂NCON <), al menos una valencia libre del (H₂NCON <) está unida a un átomo de carbono de alcoholeno de R, cualquier otra valencia libre de (H₂NCON <) está unida a un miembro seleccionado del grupo que consta de hidrógeno, alcohol, arilo, cicloalcohol y aralcohol, cualquier átomo de nitrógeno de R está separado del silicio por al menos 3 átomos de carbono unidos en serie, y n es al menos 1, caracterizado por o bien (1) hacer reaccionar amoníaco con los grupos isocianato y el correspondiente compuesto de isocianatoorganosilicio o (2) hacer reaccionar un carbamato con un grupo amino de un compuesto correspondiente de aminoorganosilicio.

10

15

20

25

2.- Un procedimiento para producir compuestos de silicio sustituidos por urea, que comprende hacer reaccionar amoníaco con los grupos de isocianato de un compuesto de isocianatoorganosilicio.

30



3.- Un procedimiento para producir compuestos de silicio sustituidos por urea, que comprende hacer - reaccionar un carbamato con un grupo aminico de un compuesto de aminoorganosilicio.

5 4.- Un procedimiento para producir compuestos de silicio sustituidos por urea.

El y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

29 ABR. 1970

Madrid,

A. A.
Alberto [illegible]
Por [illegible]
Arte