

PATENTE DE INVENCION

SC 3623

12 N

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>607</u>
SUBCLASE <u>F</u>

385498

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de iminoxiorganoxisilanos".

=====

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

=====

La presente invención tiene por objeto nuevos silanos que contienen a la vez grupos iminoxilos y organoxilos enlazados al átomo de silicio, utilizables en numerosos campos de la química organosilícica.

La presente invención se refiere a silanos de

5.

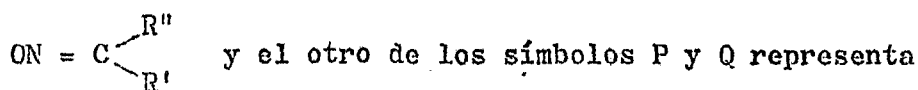


385498

fórmula general:



en la que uno de los símbolos P y Q representa un radical



5.

un radical $\text{O}(\text{DO})_n \text{R}'''$; el símbolo R representa un radical hidrocarbonado monovalente eventualmente sustituido por

radicales alquioxilos, ciano o por átomos de halógeno,

los símbolos R', idénticos o diferentes, representan radi-

cales hidrocarbonados monovalentes; los símbolos R'', idént-

10.

ticos o diferentes, representan átomos de hidrógeno o radi-

cales alquilos que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, dos

radicales hidrocarbonados R' y R'' pueden soldarse en un

solo radical hidrocarbonado divalente; los símbolos R''',

idénticos o diferentes, representan radicales hidrocarbo-

15.

nados monovalentes alifáticos que tiene de 1 a 4 átomos de

carbono; los símbolos D, idénticos o diferentes, represen-

tan radicales alquilenos que tienen de 1 a 8 átomos de car-

bono; a representa un número positivo al menos igual a 0,1

y como máximo igual a 2,9 y n puede tomar los valores 0, 1,

2 ó 3.

20.

Más particularmente el símbolo R puede represen-

tar un radical alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbo-

no o alquenido que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, sus-

tituído o no por átomos de halógeno o un agrupamiento cia-

25.

no, un radical cicloalquilo o cicloalquenido que tenga de

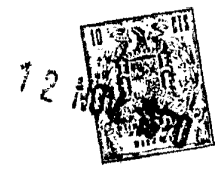
3 a 6 átomos de carbono nucleares, sustituido o no por áto-



5. mos de halógeno, el radical etinilo, el radical fenilo, un radical alquifenilo, fenilalquilo, un radical alcoxi-
alquilo que tenga de 3 a 12 átomos de carbono sustituido o no por átomos de halógeno o un grupo ciano; el símbolo R^i puede representar un radical alquilo que tenga de 1 a 6 átomos de carbono o un radical alquenilo que tenga de 2 a 6 átomos de carbono, un radical cicloalquilo o cicloalquenilo con 5 a 6 átomos de carbono nucleares, un radical fenilo, un radical alquifenilo, fenilalquilo; el símbolo R^{iii} representa un radical alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono o un radical alquenilo que tenga de 2 a 4 átomos de carbono; el símbolo D representa un radical polimetileno que tenga de 1 a 4 enlaces metilenos, sustituido o no por un grupo metilo; dos grupos alquilos representados respectivamente por el símbolo R^i y el símbolo R^{ii} pueden soldarse para formar un radical polimetileno que tenga de 3 a 6 enlaces metilenos, sustituido o no por grupos metilos o etilos.

20. Como ejemplos más concretos de radicales R se pueden citar entre los radicales alquilos y alquenilos sustituidos o no, los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, isobutilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, vinilo, alilo, butenilo, pentenilo, decenilo, clorometilo, trifluorpropilo, trifluorbutilo, beta-ciano-etilo, gamma-ciano-propilo; entre los radicales cicloalquilos y cicloalquenilos con 3, 4, 5, 6 átomos de carbono nucleares, sustituidos o no por 1 a 2 átomos de halógeno, los radicales ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, diclorociclopropilo, difluor-

30.



5 ciclopropilo, difluorciclobutilo, difluorciclohexilo;
entre los radicales alquilfenilos, los radicales tolilo,
cumilo; entre los radicales fenilalquilos, los radicales
bencilo, feniletilo; entre los radicales alcoxialquilos
que tengan de 3 a 12 átomos de carbono, sustituidos o no
por átomos de halógeno o un grupo ciano los radicales
metoxietilo, metoxipropilo, etoxipropilo, beta-trifluor-
etoxipropilo, beta-cianoetoxipropilo.

10 Como ejemplos más concretos de radicales R' se
pueden citar entre los radicales alquilos y alqueni-
los, los radicales metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo,
hexilo, alilo, butenilo; entre los radicales cicloalquilos
y cicloalqueni-
los con 5 o 6 átomos de carbono nucleares
los radicales ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopentenilo,
15 ciclohexenilo; entre los radicales alquilfenilos los radi-
cales tolilo, xililo y entre los radicales fenilalquilos
el radical bencilo.

20 Cuando R'' representa un radical alquilo se pue-
den citar los radicales metilo, etilo, isopropilo, propi-
lo, butilo, pentilo.

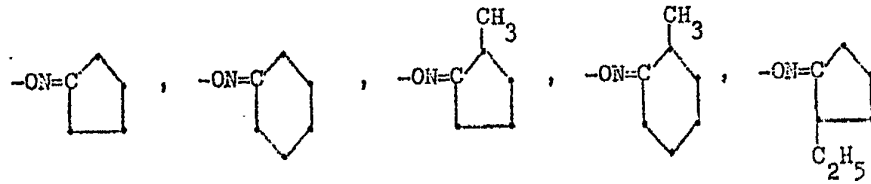
 Como ejemplos concretos de radicales R''' se
pueden citar los radicales metilo, etilo, propilo, iso-
propilo, isobutilo, alilo, butenilo.

25 Como ejemplos concretos de radicales D se pue-
den citar los radicales metileno, etileno, propileno,
isopropileno, butileno.

 Como ejemplos de radicales divalentes poli-
metilenos que tengan de 3 a 6 enlaces metilenos, susti-
tuidos o no por grupos metilos o etilos, que derivan de
la unión de los dos radicales R' y R'' y que forman con

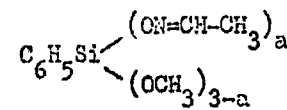
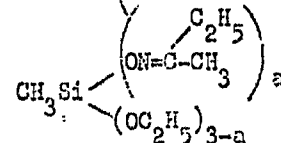
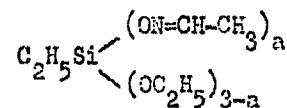
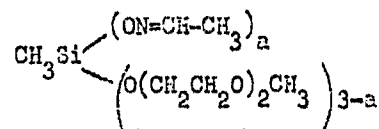
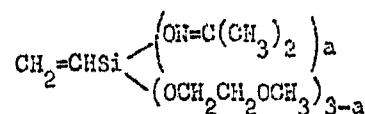
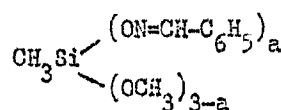
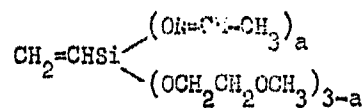
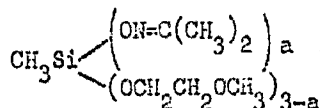
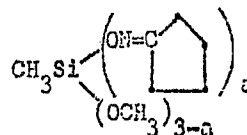
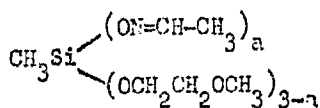


el átomo de carbono del grupo iminoxil $O=N=C$ radicales carbocíclicos se pueden citar aquellos de fórmulas:

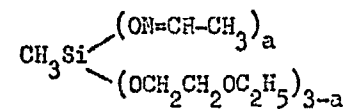
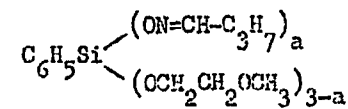
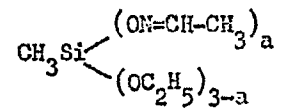


5. Debe entenderse que los silanos de la invención de fórmula I pueden ser productos puros o mezclas, dependiendo el grado de pureza del modo de obtención de estos silanos y de su facilidad mayor o menor de ser purificados por los medios conocidos de la química organosilícica.
10. Cuando el símbolo "a" tiene por valor 1 o 2 la fórmula (I) representa un producto puro; cuando "a" representa otro valor, el producto de fórmula (I) es una mezcla que contiene al menos un producto puro de fórmula I donde el valor de "a" es igual a 1 o 2.

15. Más específicamente los silanos de fórmula I de la invención pueden responder a las fórmulas siguientes, que muestran cómo pueden asociarse los diferentes significados de R, R', R'', R''' y D:



5.



a, como ya se ha indicado, representa un número cualquiera que va de 0,1 a 2,9.

10.

La preparación de los silanos de fórmula I se efectúa por reacción completa de un compuesto de fórmula general

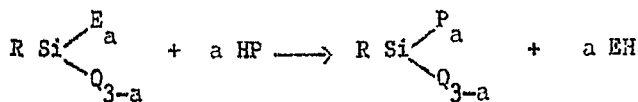


en la que E representa un átomo de halógeno o un radical aciloxilo sobre un compuesto de fórmula general HP.

15.



La reacción general podrá pues representarse por la ecuación estequiométrica:



5. Sin embargo pueden producirse fenómenos de intercambio de radicales sobre la misma molécula de derivado organosilícico y el valor del símbolo a del producto obtenido puede diferir un poco del valor a del producto de partida.

10. Más precisamente el símbolo E puede representar átomos de fluor, de cloro o de bromo o radicales de fórmula MCOO- en la cual M representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono o un radical arilo. Como ejemplos de radicales hidrocarbonados M se pueden citar los radicales metilo, etilo, propilo o fenilo.

15. El procedimiento descrito anteriormente puede ejecutarse en condiciones preferentes variables según el significado de los símbolos E y Q del producto de partida.

20. 1º Cuando $Q = O(DO)_n R''$ (entonces $P = ON=C \begin{matrix} R'' \\ R' \end{matrix}$) y E = halógeno se hace reaccionar con una base nitrogenada, en medio diluyente inerte, aproximadamente las dos terceras partes de la cantidad estequiométrica del silano de fórmula II, a continuación se hace reaccionar la oxima de fórmula $HON = C \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}$, y finalmente se hace reaccionar la mezcla reaccional resultante sobre aproximadamente la tercera parte de la cantidad estequiométrica del silano de fórmula (II). No queda más que separar el silano de fórmula (I) obtenido, por cualquier medio apropiado.

25.



5. Por base orgánica nitrogenada, se entiende aquí y en lo que sigue el amoníaco y las aminas primarias. A título ilustrativo se pueden citar aminas primarias N-sustituidas por grupos alquilos o arilos tales como la N-metil-amina, la N-etilamina, la N-butilamina, la anilina. El amoníaco es sin embargo preferido por su gran reactividad, su pequeño peso molecular y su facilidad de aprovisionamiento a un precio menor.

10. Por diluyente inerte frente a los reactivos implicados, se entiende aquí y en la que sigue de preferencia un disolvente orgánico clorado o un disolvente hidrocarbonado. A título ilustrativo se pueden citar el tetracloroetano, el clorobenceno, el ortodichlorobenceno, el ciclohexano, el metilciclohexano, el tolueno, el xileno, el cumeno.

15. Para precisar mejor las condiciones operatorias preferentes, se utilizan en primer lugar las dos terceras partes de la cantidad molar del halogenoorganoxilano de fórmula (II) y se diluye por un disolvente inerte elegido entre los mencionados precedentemente, en cantidad que puede representar de 2 a 10 veces el volumen de silano de fórmula (II). Se introduce en esta solución una corriente de amoníaco anhidro durante el lapso de tiempo necesario para que la reacción con los enlaces Si-halógeno sea total. La temperatura del medio reaccional se mantiene ventajosamente por una refrigeración eficaz a un valor comprendido en el intervalo 5-50°C. Cuando la reacción se termina no se forma más cloruro de amonio y el amoníaco se desprende del reactor. La oxima del compuesto carbonilado de fórmula HP se añade entonces a la mezcla, tomado

30.



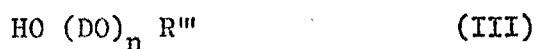
5. en ligero exceso con relación a la cantidad teórica necesaria para reaccionar con todos los enlaces Si-halógeno del reactivo de fórmula (II) implicado en la reacción, un exceso molar del 3 al 10% conviene. Durante esta puesta en contacto la reacción es ligeramente exotérmica y se observa de preferencia una temperatura inferior a 50°C por una ligera refrigeración exterior.
10. Finalmente se introduce lentamente el silano (II) aun no utilizado, es decir, la tercera parte de la cantidad molar total, al propio tiempo que se controla la temperatura de la mezcla reaccional para que se establezca como ya se ha indicado por debajo de 50°C. A veces es ventajoso tras la adición del silano calentar algunas horas al reflujo de la mezcla para completar la reacción.
15. La mezcla se trata a continuación de una manera usual: se filtra, se lava el filtrado con un diluyente inerte de preferencia de la misma naturaleza que el ya utilizado, se reúne el disolvente de lavado con el filtrado y tras eliminación del diluyente y de los productos volátiles por calentamiento bajo presión reducida se recoge el silano de fórmula (I). En general se puede aislar por destilación fraccionada los silanos puros de fórmula (I) en la cual $a = 1$ ó 2 ; esta destilación no es siempre necesaria y es posible ulteriormente en numerosos campos de aplicación utilizar la mezcla bruta que muestra frecuentemente un comportamiento idéntico al del producto puro destilado.
- 25.

El halogenosilano de partida de fórmula (II) en la que E representa un átomo de halógeno se prepara

385498



por reacción parcial de un compuesto orgánico hidroxilado de fórmula general



sobre un halogenosilano de fórmula



5.

en la que E representa un átomo de halógeno.

10.

Por ejemplo se añade lentamente el compuesto hidroxilado de fórmula III con halogenosilano de fórmula R Si E_3 . Se forma durante esta reacción aparte del halogenoorganosilano de fórmula (II) un ácido halogenado EH que se elimina desde su formación por arrastre por medio de un gas inerte tal como el nitrógeno o por formación de una sal con una amina terciaria como la trietilamina y la piridina. A veces es ventajoso añadir a los reactivos un diluyente inerte frente a ellos para temperar la reacción pero su presencia no es indispensable. La relación molar (III)/(IV) puede variar en un gran intervalo de valores tal como 0,1/1 a 3,1/1. Se obtiene, tras terminación de la reacción, una mezcla a partir de la cual se puede frecuentemente aislar en estado puro por destilación fraccionada los silanos de fórmula (II) en la que a tiene por valor 1 o 2; las cabezas y las colas de destilación están constituidas principalmente por silanos de fórmulas RSiE_3 y $\text{RSi}[\text{O}(\text{DO})_n \text{R}''']_3$. Por el contrario cuando la destilación no separa mas que mezclas, éstas responden a la fórmula II en la que a puede tomar todos los valores de 0,1 a 2,9. En efecto, actuando sobre la temperatura de reacción y la relación molar III/IV con-

15.

20.

25.



juntamente se puede preparar en proporción mayor el halogenoorganoxisilano deseado con un rendimiento que puede sobrepasar el 90%.

5. Como halogenosilano de fórmula $RSiE_3$ se pueden utilizar ventajosamente los organotriclorosilanos tales como el metiltriclorosilano, el viniltriclorosilano, el etiltriclorosilano, el propiltriclorosilano, el aliltriclorosilano, el feniltriclorosilano, el ciclohexeniltriclorosilano, y el dicloro-2,2 ciclopropiltriclorosilano.

10. 2º Cuando $Q = O(DO)_n R^m$ (y como consecuencia $P = ON=C \begin{matrix} R'' \\ R' \end{matrix}$) y E = aciloxilo, se hace reaccionar el silano de fórmula (II) sobre la oxima de fórmula $HON = C \begin{matrix} R'' \\ R' \end{matrix}$, y a continuación se diluye la mezcla por medio de un disolvente inerte, se añade una base nitrogenada para terminar la reacción y se separa el silano buscado de fórmula (I).

15. Un modo preferente de realización del procedimiento es el siguiente: se introduce en el reactor que contiene el silano de fórmula (II) la oxima de fórmula $HON = C \begin{matrix} R'' \\ R' \end{matrix}$ en cantidad molar suficiente para neutralizar todos los radicales aciloxilos presentes; en general se utiliza un exceso molar de aproximadamente 5 a 15 % de esta oxima. La reacción es poco exotérmica, la temperatura se estabiliza fácilmente por debajo de 50°C. Para terminar la reacción, es decir para hacer reaccionar los radicales aciloxilos aun enlazados al silicio, se diluye la mezcla reaccional con un diluyente inerte a razón de 0,5 a 5 veces el volumen de los reactivos e inmediatamente se introduce amoníaco durante el tiempo necesario para que la reacción con la mezcla sea completa. La reacción con

20.

25.

30.



5. el amoniaco es bastante viva y la temperatura puede mantenerse en el intervalo 20-70°C por una refrigeración exterior al reactor; cuando el amoniaco se desprende del reactor se detiene su introducción y se aísla de la masa reaccional el silano de fórmula (I) como ya se ha indicado en la variante del procedimiento en la que E representa un átomo de halógeno.

10. El silano de partida $R\text{Si}\begin{matrix} \text{Ea} \\ \text{O}_{3-a} \end{matrix}$ de fórmula (II) en la que E representa un radical aciloxilo se obtiene por reacción parcial de un compuesto orgánico hidroxilado de fórmula general



sobre un triaciloxisilano de fórmula general $R\text{SiE}_3$ (IV) en la que E representa un radical aciloxilo.

15. Se puede indicar el modo operatorio preferente de preparación de este intermedio de fórmula (II): se añade a un organotriaciloxisilano de fórmula (IV) una cantidad molar calculada del compuesto hidroxilo de fórmula III, de manera que se forme teóricamente el silano de fórmula (II) con el valor de "a" elegido. La reacción puede tener lugar en medio diluyente inerte; cuando el triaciloxisilano presenta un punto de fusión poco elevado se opera de preferencia sin diluyente por simple introducción del compuesto hidroxilado en el silano fundido, la temperatura evoluciona lentamente yendo de la temperatura de fusión del triaciloxisilano hasta la temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). Se elimina a continuación el ácido orgánico formado y los productos volátiles por destilación bajo presión reducida evitando si es posible sobrepasar una

20.

25.



temperatura de 150°C en la masa. Se recoge así una mezcla de silanos de fórmula (II) que se compone en su mayor parte del silano deseado, que puede aislarse por los medios conocidos de la química orgánica.

5.

Como organotriaciloxisilano de partida se podrá utilizar por ejemplo un metiltriacetoxisilano, un viniltriacetoxisilano o un feniltriacetoxisilano.

10.

3^a Cuando $Q = \text{ON}=\overset{\text{R}''}{\underset{\text{R}'}{\text{C}}}$ (y como consecuencia $P = \text{O}(\text{DO})_n\text{R}'''$), se hace reaccionar completamente el silano de fórmula (II) en la que E representa un átomo de halógeno o un radical aciloxilo sobre el compuesto hidroxilado de fórmula (III). De preferencia se termina la reacción por introducción de una base nitrogenada en la mezcla previamente diluída por medio de un disolvente inerte.

15.

Esta técnica se utiliza en particular cuando la oxima $\text{HON}=\overset{\text{R}''}{\underset{\text{R}'}{\text{C}}}$ es muy poco reactiva y como consecuencia tiene dificultades de reaccionar con los átomos de halógeno o los radicales aciloxilos para sustituirse con ellos. Sin embargo los compuestos de fórmula I obtenidos por esta variante 3^a del procedimiento de preparación se presentan en forma de mezclas más complejas que las preparadas utilizando las variante 1^a y 2^a. Estas mezclas son bastantes difícilmente dissociables por destilación fraccionada en silanos puros de fórmula (I) en la que $a = 1$ o 2 .

25.

Se obtiene el silano de partida de fórmula (II) $\text{R Si} \begin{matrix} \text{Ea} \\ \text{O}_{3-a} \end{matrix}$ por reacción parcial de un compuesto R Si E_3 en el que E representa un átomo de halógeno o un radical aciloxilo sobre una oxima $\text{HON} = \overset{\text{R}''}{\underset{\text{R}'}{\text{C}}}$.

Los silanos de fórmula I son utilizables en nu-



merosos campos de la química organosilícica y orgánica. Por ejemplo pueden sustituirse por los reticulantes clásicos empleados en las composiciones organosilícicas endu-
recibles en elastómeros a la temperatura ambiente (es decir en el intervalo -10°C a $+60^{\circ}\text{C}$) en presencia de agua, estables al almacenamiento en ausencia de agua, a base de
5. polidiorganosiloxanos terminados en cada extremidad de su cadena por un radical reactivo tal como hidroxilo, alcoxilo, amino, aminoxilo, iminoxilo, aciloxilo, de cargas usuales y de un reticulante clásico tal como un organo-
10. triaciloxisilano, un organotris(cetoiminoxi)silano, un organotris(N-alquilamino)silano, un organotris(aldiminoxi)silano o un organotriaminoxisilano. Además pueden servir para el tratamiento de cargas tales como silices finamente divididas, polvo de cuarzo, arcillas, negro de humo,
15. fibras de vidrio, así como para el tratamiento de materiales más groseros como arena, grava, mezclas de mortero y de bolas de vidrio. Igualmente pueden mostrarse eficaces en la hidrofugación y la lubricación de los tejidos naturales y sintéticos, tejidos de amianto y de vidrio. Por
20. otra parte solos o asociados a silanos clásicos tales como aminoalquiltrialcoxisilanos, aminoalcoxialquiltrialcoxisilanos, epoxialcoxialquiltrialcoxisilanos, epoxicicloalquiltrialcoxisilanos y acroiloxi- y metacloiloxialquiltrialcoxisilanos, pueden aplicarse sobre los sustratos
25. más diversos para adherir derivados organosilícicos y orgánicos como resinas, elastómeros, barnices, adhesivos, sub-capas y pinturas. Finalmente los silanos que contienen un radical R del tipo alquenilo, cicloalquenilo, etinilo pueden copolimerizarse con monómeros y polímeros
30.



organosilícicos y orgánicos que contengan a su vez enlaces con insaturación alifática, en presencia de agentes generadores de radicales libres, para formar todo un conjunto de polímeros con propiedades notables utilizables en los campos más avanzados de la industria tales como el lacado en continuo de paneles metálicos y el revestimiento de materiales de formas complicadas por la técnica del lecho fluido, en este último caso los polímeros son sólidos pulverulentos.

5. Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

10. EJEMPLO 1.

En un matraz de 1 l. equipado con un refrigerante de reflujo, con un agitador, con una ampolla de colada, con una tubuladura de entrada de gas sumergida hasta el fondo del matraz y con una vaina termométrica, se cargan 152 g (0,66 moles) de un silano de fórmula $CH_3Si(OCH_2CH_2OCH_3)_2Cl$ y 500 cm³ de ciclohexano anhidro.

15. En esta solución agitada, mantenida durante toda la operación a una temperatura de 35°C aproximadamente por un baño de agua helada bajo el matraz, se envía amoníaco anhidro por medio de la tubuladura de entrada de gas. A partir de la introducción de amoníaco se forma un precipitado blanco de cloruro amónico, el paso del amoníaco se forma un precipitado blanco de cloruro amónico, el paso del amoníaco dura aproximadamente 1 h 10 mn, se detiene cuando el amoníaco ha reaccionado totalmente con la mezcla reaccional y se escapa entonces del matraz.

20. A continuación en 5 mn, se añaden a la mezcla 62 g (1,05 moles) de oxima del acetaldehído, a continuación en 40 mn 76 g (0,33 moles) del silano ya utilizado

25. 30.



de fórmula $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$. Durante esta adición la temperatura en la masa reaccional se mantiene siempre hacia 35°C por una refrigeración exterior.

5. La mezcla del matraz se filtra entonces, el precipitado se lava con 150 cm^3 de ciclohexano, este disolvente de lavado se añade al filtrado y se elimina el ciclohexano y los productos volátiles por calentamiento progresivo bajo presión reducida con el fin de alcanzar una temperatura de 110°C en la masa y una presión de 30 mm de mercurio. Se obtienen de este modo 230 g de un líquido incoloro de viscosidad $3,2\text{ cSt}$ a 20°C que, purificado por destilación, conduce a un silano de fórmula media
10. $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{1,9}(\text{ON}=\text{CH}-\text{CH}_3)_{1,1}$ que hierve a $82-87^\circ\text{C}$ bajo $0,5-0,7\text{ mm}$ de mercurio, $n_D^{20} = 1,429$, $d_4^{20} = 1,045$ cuya estructura está confirmada por la espectrofotometría infra-roja.
- 15.

- El silano de partida $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$ se ha preparado como sigue. En un matraz de 2 l. equipado con un refrigerante de reflujo, con un agitador, con una ampolla de colada, con una tubuladura de entrada de gas sumergida hasta el fondo del reactor y con una vaina termométrica, se introducen 897 g (6 moles) de metiltriclorosilano. Estando la agitación en marcha, se añaden a este silano, en $2\text{ h } 10\text{ mn}$ por intermedio de la ampolla de colada,
20. 684 g (9 moles) del monoéter metílico del etilenglicol. Durante esta adición una ligera corriente de nitrógeno, que entra por la tubuladura, atraviesa la mezcla reaccional y arrastra el ácido clorhídrico formado. La temperatura de la mezcla se mantiene por sí misma hacia 25°C .
- 25.

30. Cuando termina la adición, se prosigue la agita-



ción así como un ligero borboteo de nitrógeno durante 2 h. La mezcla se separa a continuación por fraccionamiento bajo presión reducida y se recogen:

- 332 g del silano de fórmula: $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{Cl}_2$ que tiene las características siguientes:

5.

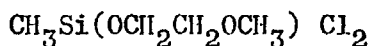
Eb_{15-16}	:	57-58°C
% en cloro:	:	37,2
d_4^{20}	:	1,157
n_D^{20}	:	1,420

- y 589 g del silano de fórmula: $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$ que tiene las características siguientes:

Eb_{15-16}	:	110-111°C
% en cloro:	:	15,75
d_4^{20}	:	1,088
n_D^{20}	:	1,421

10. EJEMPLO 2.

En un matraz de 1 l. equipado como muestra el ejemplo 1, se cargan 126 g (0,66 moles) del silano preparado en el ejemplo 1 de fórmula



15. y 500 cm³ de ciclohexano anhidro. Se introduce entonces amoníaco en la mezcla agitada, en cantidad suficiente para reaccionar completamente con el silano. Durante esta adición, que dura aproximadamente 2 h, la temperatura no sobrepasa 30-35°C merced a una refrigeración exterior.

20. Sucesivamente se añaden a esta mezcla, siempre agitada, en 5 mn, 124 g (2,1 moles) de la oxima del acetaldehído, a continuación, en 1 h, una solución en



50 cm³ de ciclohexano de 63 g (0,33 moles) del silano ya utilizado de fórmula $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{Cl}_2$ al mismo tiempo que se mantiene la temperatura del medio reaccional hacia 30-35°C.

5. La mezcla se filtra entonces, el precipitado se lava con 150 cm³ de ciclohexano que se añaden al filtrado y el disolvente, y los productos volátiles se eliminan por calentamiento bajo presión reducida. El residuo de 5,35 cSt a 20°C pesa 219 g. Por destilación de este
10. residuo se recupera el silano de fórmula $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{ON}=\text{CH}-\text{CH}_3)_2$ que hierve a 80°C bajo 0,25 mm de mercurio.

$$n_D^{20} = 1,44$$

$$d_4^{20} = 1,057$$

EJEMPLO 3.

15. En un matraz de 2 l. equipado como se ha descrito en el ejemplo 1, se cargan 440 g (2 moles) de metiltriacetoxisilano líquido llevado a una temperatura de 45°C aproximadamente. Se agita y se añade a este silano en 15
20. mn, 152 g (2 moles) del monoéter metílico del etilenglicol y se prosigue a continuación la agitación durante 30 mn aproximadamente; la temperatura de la mezcla reaccional durante este lapso de tiempo desciende lentamente hasta la temperatura ambiente. Se elimina entonces el ácido acético formado y los productos volátiles por calentamiento
25. progresivo bajo presión reducida con el fin de alcanzar una temperatura en la masa de 105°C y una presión de 15 mm de mercurio. Se recogen de este modo 124 g de ácido acético

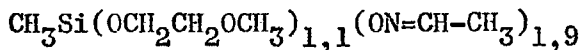


y de productos volátiles.

5. Al residuo, sometido a una buena agitación, se añaden en 20 mn 245 g (4,15 moles) de oxima del acetaldehído, la temperatura evoluciona poco y no sobrepasa de 30°C. Se añaden a continuación 600 cm³ de ciclohexano para diluir el conjunto y se introduce inmediatamente amoníaco en la mezcla para facilitar la terminación de la reacción, manteniéndose la temperatura hacia 30°C por refrigeración exterior.

10. Cuando el amoníaco se desprende del matraz se detiene su introducción, se filtra el precipitado, se lava con 500 cm³ de ciclohexano que se añade al filtrado, se elimina el disolvente y los productos volátiles y se recogen 457 g de un residuo líquido incoloro de viscosidad 5,2 cSt a 20°C. Este residuo se purifica por destilación y se obtiene un silano de fórmula media:

15.



que hierve a 90°C bajo 0,9-1 mm de mercurio cuya estructura está determinada por medio de la espectrofotometría de absorción infra-roja.

20.

EJEMPLO 4.

En un matraz de 2 l. equipado como se ha descrito en el ejemplo 1, se cargan 440 g (2 moles) de metiltriacetoxisilano llevado a una temperatura de 45°C, puesta la agitación en marcha y se añaden en 17 mn 304 g (4 moles) del monoéter metílico del etilenglicol, a continuación se prosigue la agitación durante 30 mn. Se eliminan entonces 241 g de ácido acético y de productos volátiles por calentamiento bajo presión reducida y se añaden a continuación al residuo, en 7 mn, 130 g (2,2 moles) de oxima

25.

30.

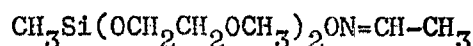


de acetaldehído.

5. La mezcla resultante se diluye por 320 cm³ de ciclohexano y se introduce amoníaco de la misma manera que en el ejemplo 3, para terminar la reacción, la temperatura de la mezcla se mantiene hacia 30°C por una refrigeración exterior. Por tratamiento de la mezcla semejante al tratamiento de ésta en el ejemplo precedente, se obtienen 496 g de un residuo líquido de viscosidad 3,1 cSt a 20°C. Este residuo purificado por destilación tiene por

10.

fórmula



y hierve hacia 80-81°C bajo 0,3 mm de mercurio, su fórmula se establece por medio de la espectrofotometría de absorción infra-roja.

EJEMPLO 5.

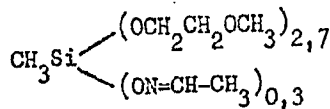
15.

Se opera de una manera semejante a la de los ejemplos 3 y 4; en un matraz de 2 l. equipado como ya se ha indicado, se introducen 440 g (2 moles) de metiltriacetoxisilano, a continuación en 25 mn 456 g (6 moles) del monoéter metílico del etilenglicol. Se deja la agitación 30 mn, se eliminan a continuación 367 g de ácido acético y de productos volátiles por calentamiento bajo presión reducida. Al residuo se añaden, en 3 mn, 34 g (0,58 moles) de oxima del acetaldehído, se diluye por 80 cm³ de ciclohexano y se envía amoníaco a la mezcla para

20.

25.

facilitar la terminación de la reacción. Tras tratamiento habitual se recogen 527 g de un residuo límpido de viscosidad 2,4 cSt a 20°C que conduce durante su purificación por destilación a un silano de fórmula media



que hierve a 90-91°C bajo 0,6 mm de mercurio.

EJEMPLO 6.

5. En un matraz de 5 l. equipado como se ha descrito en el ejemplo 1, se cargan 1760 g (8 moles) de metiltriacetoxisilano llevado a una temperatura de 45°C, se agita y se introducen en 18 mm 1133 g (19,2 moles) de la oxima del acetaldehído, la temperatura de la mezcla no sobrepasa 40-45°C merced a una refrigeración exterior. Se prosigue la agitación a continuación durante 1 h. Se eliminan entonces 1182 g de ácido acético y de productos volátiles por destilación bajo presión reducida y se añaden al residuo, en 7 mm, 760 g (10 moles) del monoéter metílico del etilenglicol. Como en los ejemplos precedentes se diluye con ciclohexano (900 cm³) y se envía amoníaco durante 5 h para facilitar la terminación de la reacción. Durante este lapso de tiempo la temperatura se mantiene hacia 40°C.

10. Se filtra, se lava el precipitado con ciclohexano, se elimina el disolvente y se recogen 1777 g de residuo que se purifica por destilación y que conduce a un silano de fórmula media $\text{CH}_3\text{Si}(\text{ON}=\text{CH}-\text{CH}_3)_{1,5}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{1,5}$ que tiene las características siguientes:

$E_{b_{0,8}}$	=	93-94°C
d_{4}^{20}	=	1,051
n_D^{20}	=	1,434

12 NOV. 1970

su estructura se establece por análisis por medio de la resonancia magnética nuclear y de la espectrofotometría de absorción infra-roja.

EJEMPLO 7.

5. Operando en las mismas condiciones que para los ejemplos 1 y 2 pero reemplazando el metiltriclorosilano por el viniltriclorosilano se obtienen silanos cuyas características físicas están reseñadas en la tabla I.

TABLA I

10.	Características físicas Silanos sintetizados	Punto de ebullición	Densidad d_4^{20}	Índice de refracción n_D^{20}
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)$	$\text{Eb}_{13} = 66^\circ\text{C}$	1,151	1,435
	$\text{CH}_2=\text{CHSiCl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$	$\text{Eb}_{8-9} = 107-109^\circ\text{C}$	1,091	1,433
15.	$\text{CH}_2=\text{CHSi} \begin{cases} (\text{ON}=\text{CH}-\text{CH}_3)_2 \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{cases}$	$\text{Eb}_{2-3} = 120-130^\circ\text{C}$	1,056	1,449
	$\text{CH}_2=\text{CHSi} \begin{cases} \text{ON}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2 \end{cases}$	$\text{Eb}_{0,8} = 99-100^\circ\text{C}$	1,04	1,437



EJEMPLO 8.

Se repiten los ejemplos 1 y 2 sustituyendo el metiltriclorosilano del feniltriclorosilano y utilizando además la oxima del acetaldehído la oxima del butiraldehído, los silanos así preparados tienen por características físicas las reseñadas en la tabla II.

TABLA II

Características físicas Silanos sintetizados	Punto de ebullición	Densidad d_4^{20}	Indice de refracción n_D^{20}
$C_6H_5SiCl_2(OCH_2CH_2OCH_3)$	$Eb_{3-4} = 108-109^\circ C$	1,207	1,500
$C_6H_5SiCl(OCH_2CH_2OCH_3)_2$	$Eb_{1-1,5} = 124-128^\circ C$	1,130	1,485
$C_6H_5-Si \begin{cases} (ON=CH-CH_3)_2 \\ (OCH_2CH_2OCH_3) \end{cases}$		1,112	1,500
$C_6H_5-Si \begin{cases} (ON=CH-CH_3) \\ (OCH_2CH_2OCH_3)_2 \end{cases}$		1,101	1,481
$C_6H_5-Si \begin{cases} (ON=CH-C_3H_7)_2 \\ OCH_2CH_2OCH_3 \end{cases}$		1,062	1,494

c 10.

EJEMPLO 9.

Se reproducen los ejemplos 1 y 2 sustituyendo el monoéter metílico del etilenglicol del etanol del n-butanol o del isopropanol y empleando además la oxima del acetaldehído la oxima del acetona; los silanos sintetizados presentan las características citadas en la tabla III.

15.

20.

385498



TABLA III

	Características físicas	Punto de ebullición	Densidad d_4^{20}	Indice de refracción n_D^{20}
	$\text{CH}_3\text{-Si} \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl}_2 \end{cases}$	Eb ₇₄₃ = 99-101°C	1,100	1,398
5.	$\text{CH}_3\text{-Si} \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ (\text{ON}=\text{C}-\text{H} \\ \text{CH}_3)_2 \end{cases}$	Eb ₂₋₃ = 70-80°C	1,005	1,428
	$\text{CH}_3\text{-Si} \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ (\text{ON}=\text{C}-\text{CH} \\ \text{CH}_3)_2 \end{cases}$	Eb _{0,5} = 67-75°C	0,967	1,435
	$\text{CH}_3\text{-Si} \begin{cases} \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \text{Cl}_2 \end{cases}$	Eb ₉₅ = 85°C	1,0458	1,4075
	$\text{CH}_3\text{-Si} \begin{cases} \text{OC}_4\text{H}_9 \\ (\text{ON}=\text{CH}-\text{CH}_3)_2 \end{cases}$		0,9895	1,435
	$\text{CH}_3\text{-Si} \begin{cases} \text{OCH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{Cl}_2 \end{cases}$	Eb ₇₅₀ = 114-116°C	1,0732	1,3994
10.	$\text{CH}_3\text{-Si} \begin{cases} \text{OCH}(\text{CH}_3)_2 \\ (\text{ON}=\text{CH}-\text{CH}_3)_2 \end{cases}$		0,988	1,431



EJEMPLO 10.

Se reproducen los ejemplos 1 y 2 excepto que se reemplaza el monoéter metílico del etilenglicol por el monoéter etílico correspondiente, las características físicas de los silanos así preparados están reseñados en la tabla IV.

TABLA IV

Silanos sintetizados	Características físicas	Punto de ebullición	Densidad d_4^{20}	Indice de refracción n_D^{20}
10. $\text{CH}_3\text{Si} \begin{cases} \text{Cl}_2 \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$		$\text{Eb}_{15} = 62-63^\circ\text{C}$	1,115	1,419
$\text{CH}_3\text{Si} \begin{cases} \text{Cl} \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{cases}$		$\text{Eb}_{15} = 119^\circ\text{C}$	1,039	1,420
$\text{CH}_3\text{Si} \begin{cases} (\text{ON}=\text{CH}-\text{CH}_3)_{2,1} \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_{0,9} \end{cases}$		$\text{Eb}_{0,12} = 75-113^\circ\text{C}$	1,031	1,438
$\text{CH}_3\text{Si} \begin{cases} (\text{ON}=\text{CH}-\text{CH}_3)_{1,1} \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_{1,9} \end{cases}$		$\text{Eb}_{0,3-0,4} = 85-95^\circ\text{C}$	1,013	1,429

EJEMPLO 11.

15.

Los cloroalcoxisilanos preparados en el ejemplo 1 se ponen a reaccionar según los procesos indicados en los ejemplos 1 y 2 con las oximas de la acetona, de la metiletilcetona y del butiraldehído:, los iminoxialquil



silanos así sintetizados tiene por características físicas las mencionadas en la tabla V.

TABLA V

5.	Características físicas Silanos sintetizados	Punto de ebullición	Densidad d_4^{20}	Indice de refracción n_D^{20}
	$\text{CH}_3\text{Si} \begin{cases} (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2 \\ \text{ON}=\text{C}-(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	Eb _{0,7-0,8} = 93°C	1,028	1,430
	$\text{CH}_3\text{Si} \begin{cases} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ (\text{ON}=\text{C}-(\text{CH}_3)_2)_2 \end{cases}$	Eb _{0,5} = 92-94°C	1,034	1,442
10.	$\text{CH}_3\text{Si} \begin{cases} (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2 \\ \text{ON}=\text{C} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases} \end{cases}$	Eb ₁ = 97-99°C	1,015	1,431
	$\text{CH}_3\text{Si} \begin{cases} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ (\text{ON}=\text{C} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases})_2 \end{cases}$	Eb _{0,7} = 102-107°C	1,000	1,440
	$\text{CH}_3\text{Si} \begin{cases} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ (\text{ON}=\text{C} \begin{cases} \text{H} \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{cases})_2 \end{cases}$	Eb _{0,1} = 106-107°C	0,998	1,437

EJEMPLO 12.

15.

Se prepara una composición organopolisiloxanica por mezcla íntima, al abrigo de la humedad, de los constituyentes siguientes:

- aceite α - ω dihidroxidimetilpolisiloxánico de viscosi-



- alargamiento a la rotura : A en % (Norma AFNOR T 46002, probetas en forma de pesas de gimnasia H₃).

Los resultados de estas medidas están reseñados en la tabla VI.

5.

TABLA VI

Muestra	Dureza Shore A	RR en Kg/cm ²	A en %
Fracción C	33	16,8	330
Fracción D	31	16,5	300

10.

Por otra parte, el resto de la composición se acondiciona en un tubo estanco de aluminio. Tras 6 meses de almacenaje el aspecto de la composición permanece inalterado y los filmes elásticos, a los cuales conduce por exposición a la humedad, presentan propiedades mecánicas sensiblemente comparables a las que figuran en la tabla VI. Este tipo de composición se utiliza para la fabricación

15.

de revestimientos antiadherentes y protectores para metales, maderas, papel, tejidos de fibras minerales u orgánicas, cerámica, loza, ladrillo así como para el calafateado de los barcos y el revestimiento de aparatos electrónicos.

20.

EJEMPLO 13.

Se prepara una composición por mezcla en atmósfera anhidra de los ingredientes siguientes:

25.

- aceite α - ω dihidroxidimetilpolisiloxánico de viscosidad 80.000 cPo a 25°C. 100 g
- sílice de combustión de superficie específica 200 m²/g, tratada por octametilciclotetrasiloxano 20 g



- 5. - harina de cuarzo 100 g
- aceite α - ω bis(trimetilsiloxi)dimetilpoli-
siloxánico de viscosidad 20 cPo a 25°C 60 g
- iminoxiorganoxilano utilizado en el ejemplo
precedente de fórmula $\text{CH}_3\text{Si} \begin{cases} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ (\text{ON}=\text{CH}-\text{CH}_3)_2 \end{cases}$ 5 g
- catalizador utilizado en el ejemplo precedente
obtenido por reacción de dilaurato de dibutil-
estaño con titanato de butilo 0,1 g

10. Una fracción C₁ y una fracción D₁ de esta composición (la fracción D₁ se envejece por calentamiento en vaso cerrado durante 96 h a 100°C) se extienden sobre placas de vidrio, al aire ambiente, para la obtención de filmes cauchutosos según la técnica indicada en el ejemplo precedente.

15. Las propiedades mecánicas de los filmes están reseñadas en la tabla VII

TABLA VII

Muestra	Dureza Shore A	RR en kg/cm ²	A en %
Fracción C ₁	33	20	365
Fracción D ₁	32	14,3	230

20. El resto de la composición se conserva en un tubo de aluminio estanco. Al cabo de 6 meses se comprueba que la composición almacenada posee la misma aptitud a la reticulación en presencia de humedad que la recientemente preparada. Este tipo de composición conviene para
25. la fabricación de moldes que reproducen objetos de resinas



orgánicas o de metales de bajo punto de fusión, para la toma de impresiones dentales, para la realización de cintas aislantes soportadas o no y para el pegado de materiales.

5. EJEMPLO 14.

Se incorpora un reticulante del tipo iminooxiorganoxisilano elegido entre los descritos en los ejemplos 2, 7, 8, 9 y 11 cuya fórmula y la dosis empleada figuran en la tabla VIII con una composición de base formada por los constituyentes siguientes:

- 10. - aceite α - ω dihidroxidimetilpolisiloxánico de viscosidad 300.000 cPo a 25°C 100 g
- aceite α - ω bis(trimetilsiloxi)dimetilpolisiloxánico de viscosidad 20 cPo a 25°C. 100 g
- 15. - sílice de combustión de superficie específica 200 m²/g tratada por octametilciclotetrasiloxano 27 g
- catalizador utilizado en los ejemplos 12 y 13, preparado por reacción de dilaurato de dibutil-estaño con titanato de butilo 0,2 g

20. Se utilizan las composiciones así preparadas, endurecibles con la humedad atmosférica, para obtener filmes de elastómero silicona según el modo operatorio del ejemplo 12; una fracción C₂ de las composiciones se emplea tal cual, otra D₂ se envejece por calentamiento en vaso cerrado 96 h a 100°C y el resto se conserva al abrigo de la humedad.

25.

Las propiedades mecánicas de los filmes están reseñadas en la tabla VIII; aparte de la dureza Shore A, de la resistencia y del alargamiento a la rotura se da igualmente el "módulo" es decir de hecho la carga en



Kg/cm² para un alargamiento del 100% (Norma AFNOR T 46 002, probetas en forma de pesas de gimnasia H₃).

TABLA VIII

Reticulante	Dosis del reticulante añadido en g	Tipo de composición utilizada	Dureza Shore A	RR en kg/cm ²	A en %	Módulo en kg/cm ²
5. $\text{CH}_3\text{Si} \begin{matrix} / \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \backslash (\text{ON}=\text{CH}-\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$	3,5	C ₂	16	18,7	720	2,3
		D ₂	15	12	635	1,9
$\text{CH}_3\text{Si} \begin{matrix} / \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \backslash (\text{ON}=\text{CHC}_3\text{H}_7)_2 \end{matrix}$	4,65	C ₂	18	18,7	710	2,3
		D ₂	17	15,7	610	2
$\text{CH}_3\text{Si} \begin{matrix} / \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \backslash (\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2 \end{matrix}$	4,2	C ₂	16	16,7	670	2,2
		D ₂	15	13,5	730	2,1
$\text{CH}_3\text{Si} \begin{matrix} / \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \backslash (\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$	4,65	C ₂	17	18	740	2,1
		D ₂	15	12	570	1,9
$\text{CH}_3\text{Si} \begin{matrix} / \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \backslash (\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2 \end{matrix}$	3,75	C ₂	17	17,5	670	1,9
		D ₂	14	12,6	695	1,7
10. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si} \begin{matrix} / \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \backslash (\text{ON}=\text{CH}-\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$	4,74	C ₂	16	21	875	1,8
		D ₂	14	16	950	1,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si} \begin{matrix} / \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \backslash (\text{ON}=\text{CHC}_3\text{H}_7)_2 \end{matrix}$	5,61	C ₂	15	19,3	840	2,2
		D ₂	12	12,6	770	1,6
$\text{CH}_2=\text{CHSi} \begin{matrix} / \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \backslash (\text{ON}=\text{CH}-\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$	3,94	C ₂	17	17,2	720	1,8
$\text{CH}_3\text{Si} \begin{matrix} / \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \backslash (\text{ON}=\text{CH}-\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$	6	C ₂	18	19,6	635	2,7
		D ₂	18	16,5	560	2,7



En cuanto a las composiciones conservadas al abrigo de la humedad, conducen por exposición a la humedad, tras muchos meses de almacenaje a elastómeros silicónas que presentan propiedades mecánicas del orden de las mencionadas en la tabla VIII.

5.

Estas composiciones que se transforman en elastómeros con bajo módulo son particularmente útiles para las juntas de estanqueidad y de dilatación en la obra, en particular para la mampostería, los enlosados, las pistas de aterrizaje, las canalizaciones, las piezas moldeadas y las construcciones de cemento.

10.

EJEMPLO 15.

Se prepara una composición por mezcla íntima, al abrigo del aire de los ingredientes siguientes:

15.

- aceite α - ω dihidroxidimetilpolisiloxánicos de viscosidad 18.400 cPo a 25°C. 100 g

- sílice de combustión de superficie específica 200 m²/g 8 g

20.

- iminoxiorganoxisilano utilizado en el ejemplo 12 de fórmula $\text{CH}_3 \begin{matrix} \diagup (\text{ON}=\text{CH}-\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{matrix}$ 7,5 g

- catalizador utilizado en el ejemplo 12 a base del producto de reacción de dilaurato de dibutil-estaño con titanato de butilo 0,2 g

25.

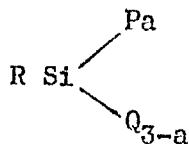
Por colada de esta composición sobre placas de vidrio tratadas por un agente antiadherente se obtienen tras abandono al aire filmes flexibles, elásticos y transparentes.



N O T A

5 Descrita suficientemente la naturaleza del in-
 vento así como la manera de realizarlo en la práctica,
 debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
 10 indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle
 en cuanto no alteren su principio fundamental. Se presen-
 tó esta solicitud de patente en Francia, bajo el número
 69 38761 de 12 de noviembre de 1969, acogiendo por lo
 tanto a los beneficios que conceden los Convenios Inter-
 15 nacionales, siendo lo que constituye la esencia del refe-
 rido invento y por lo que se solicita Patente de Inven-
 ción por 20 años en España sobre: Procedimiento para la
 preparación de iminoxioorganoxisilanos; caracterizándose
 por lo siguiente:

15 1º.- Procedimiento para la preparación de iminoxio-
 organoxisilanos de fórmula general:

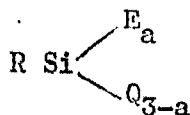


en la que uno de los símbolos P y Q representan un radical
 $\text{ON} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{R}'' \\ \diagdown \text{R}' \end{array}$ y el otro de los símbolos P y Q representa
 un radical $\text{O}(\text{DO})_n \text{R}'''$; el símbolo R representa un radical
 20 hidrocarbonado monovalente eventualmente sustituido por
 radicales alquioxilos, ciano o por átomos de halógeno,
 los símbolos R', idénticos o diferentes, representan radi-
 cales hidrocarbonados monovalentes; los símbolos R'', idén-
 ticos o diferentes, representan átomos de hidrógeno o ra-
 25 dicales alquilos que tienen de 1 a 5 átomos de carbono,
 dos radicales hidrocarbonados R' y R'' pueden soldarse en
 un solo radical hidrocarbonado divalente; los símbolos R''',
 idénticos o diferentes, representan radicales hidrocarbo-

385498



5 nados monovalentes alifáticos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono; los símbolos D, idénticos o diferentes, representan radicales alquilenos que tienen de 1 a 8 átomos de carbono; a representa un número positivo al menos igual a 0,1 y como máximo igual a 2,9 y n puede tomar los valores 0, 1, 2 ó 3, caracterizado porque comprende la reacción completa de un compuesto de fórmula general:



en la que E representa un átomo de halógeno o un radical aciloxilo sobre un compuesto de fórmula general HP.

10

2º.- Procedimiento para la preparación de iminoxiorganoxisilanos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

12 NOV 1970

ARONE-POULENC, S.A.

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY

n.º. Firmador: F. Hernández Ruiz

/e/