

400907

PATENTE DE INVENCION

400907

Le A 13 592-Sp.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____



Memoria Descriptiva

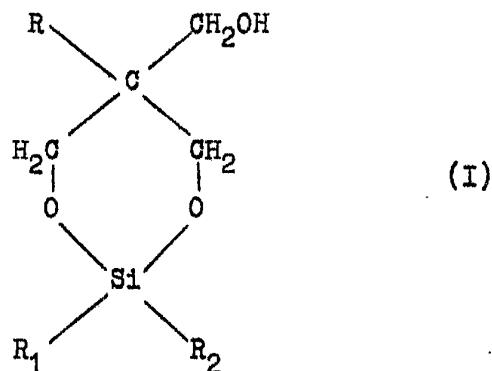
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 5-HIDROXIMETIL-
-(1,3-DIOXA-2-SILA-CICLOHEXANOS).

Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk,
República Federal Alemana.

Int. Cl. ² <u>CO7D</u>

La presente invención se relaciona con un pro-
cedimiento para preparar nuevos compuestos cíclicos con-
teniendo hidroxilo de siliconas, de la siguiente fórmu-
la:



5. en la cual; R es un miembro del grupo consistente en hidrógeno, alquilo, alcoxialquilo y arilo; y R₁ y R₂ representan, independientemente, alquilo; conteniendo cada uno de los radicales alquilo R, R₁ y R₂ hasta 6 átomos de carbono aproximadamente.

10. Con preferencia, R es hidrógeno, fenilo o un radical alquilo, tal como cicloalquilo o alquilo de bajo peso molecular, por ejemplo ciclohexilo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo y similares, aunque puede ser un radical alcoxialquilo, tal como metoximetilo. Los radicales alquilo preferidos de R₁ y R₂ son los mismos citados con referencia a R.

15. Ejemplos de los compuestos antes indicados incluyen: 2,2,5-trimetil-5-hidroximetil-(1,3-dioxa-2-sila-ciclohexano), 2,2-dimetil-5-etil-5-hidroximetil-(1,3-dioxa-2-sila-ciclohexano), 2,2-dimetil-5-butil-5-hidroximetil-(1,3-dioxa-2-sila-ciclohexano), 2,5-dimetil-2-etil-5-hidroximetil-(1,3-dioxa-2-sila-ciclohexano), 2,2,5-tri-
20. etil-5-hidroximetil-(1,3-dioxa-2-sila-ciclohexano), 2,2-di-

18 MAR 1954



-n-butyl-5-ethyl-5-hidroximetil-(1,3-dioxa-2-sila-ciclohexano).

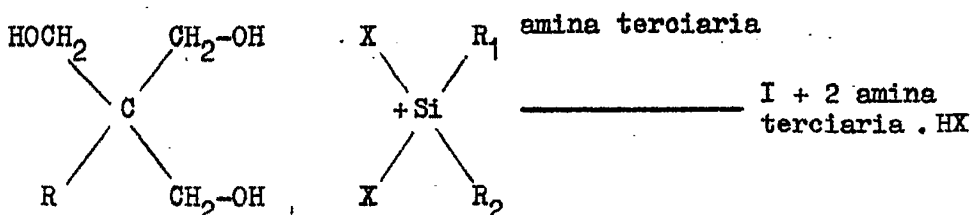
Los nuevos compuestos de silicio de fórmula general (I) pueden ser obtenidos, por ejemplo, por las siguientes reacciones:

5.

a) Por reacción de 1,1,1-tris-(hidroximetil)-alcanos con dihalogenodialquilsilanos, tales como, por ejemplo, diclorodimetilsilano, diclorodietilsilano, diclorometil-etilsilano o diclorodibutilsilano, en presencia de aminas terciarias, tales como por ejemplo, trietilamina o piridina:

10.

na:



R, R₁ y R₂ tienen los mismos significados que en la fórmula (I) y X representa cloro, bromo o yodo.

15.

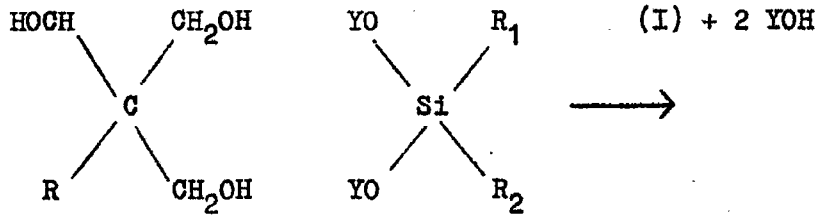
La presencia de aminas terciarias no es absolutamente necesaria. Cuando se trabaja en disolventes o diluyentes que no disuelven cantidades significativas de hidrohálógeno, la adición de agentes aceptores de hidrohálógeno puede así ser omitida.

20.

b) Los compuestos de la fórmula (I) pueden ser obtenidos también por reacción de 1,1,1-tris-(hidroximetil)-alcanos con dialquildialcoxisilanos, tales como por ejemplo, di-metildimetoxisilano, di-metildietoxisilano, di-etildietoxisilano o di-butildietoxisilano, mediante di-



sociación de alcoholes:

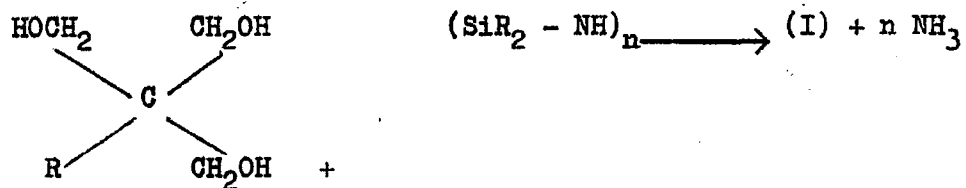


R, R₁ y R₂ tienen los significados definidos con referencia a la fórmula (I) e Y es alquilo de bajo peso molecular, tal como metilo, etilo o propilo.

5.

c) Una posibilidad ulterior de preparar los compuestos (I) consiste en hacer reaccionar 1,1,1-tris-(hidroximetil)-alcanos con alquil-silazanos cíclicos, tales como por ejemplo, hexametilciclotrisilazano u octametilciclotetrasilazano, mediante disociación de amoniaco:

10.



R y R₂ tienen los significados arriba indicados y n es uno de los números 3 y 4.

15.

Por ejemplo, los compuestos baratos 1,1,1-tris-(hidroximetil)-metano, -etano, -propano o -hexano pueden ser utilizados como los 1,1,1-tris-(hidroximetil)-alcanos.

20.

La conversión generalmente ocurre en las reacciones de acuerdo con (a) en presencia de un disolvente. Para éste propósito son apropiados principalmente los disolventes que son inertes para todas las sustancias reaccionantes, tales como por ejemplo, benceno, tolueno, éter de petróleo



o xileno.

La presencia de un disolvente no es necesaria en el caso de las reacciones (b) y (c), pero, como en la reacción (a), se puede trabajar en un disolvente o diluyente inerte. En el caso de la reacción (b) se recomienda la adición de pequeñas cantidades de sustancias que aceleren la disociación de alcoholes.

5.

Por lo general, en todas las reacciones, se calienta la mezcla de reacción.

10.

Las temperaturas recomendadas de trabajo son de unos 25 a 200°C, pero en algunos casos se puede sobrepasar o bien quedar por debajo de éste margen de temperaturas.

Las reacciones son llevadas a cabo preferiblemente bajo presión normal, pero pueden aplicarse también presiones reducidas o aumentadas, del orden de 0,1 atmósferas a 5 atmósferas aproximadamente.

15.

Los productos de reacción son recogidos, por lo general, mediante procedimientos de destilación. Los nuevos compuestos son líquidos. Una polimerización lenta ocurre en el reposo a temperatura ambiente, la cual se hace notar por un aumento de la viscosidad relativa. Por destilación, las sustancias pueden volver a despolimerizarse.

20.

Los compuestos de acuerdo con la invención, son muy útiles como agentes auxiliares de moldeo en la conformación de artículos de plástico o de goma, así como en tratamientos ulteriores de pigmentos.

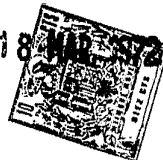
25.

Los siguientes ejemplos ilustran los compuestos de la invención y su producción.

Ejemplo 1

30.

Preparación de 2,2-dimetil-5-etil-5-hidroximetil-(1,3-



-dioxo-2-sila-ciclohexano)

5. Se calientan a 70°C, con buena agitación 2.010 g de 1,1,1-trimetilolpropano y 1.000 ml de benceno. Se agregan lentamente, gota a gota, 1.935 g de di-metildiclorosilano a la misma temperatura, desprendiéndose simultáneamente HCl. Terminada la adición del di-metildiclorosilano, se realiza el calentamiento bajo condiciones de reflujo, hasta terminar el desprendimiento de HCl. Subsiguientemente, el producto de reacción se libera del benceno y se destila.

10. Rendimiento: 2440 g, P.e._{0,65} = 89°C, $n_D^{20} = 1,4504$

Análisis: $C_8H_{18}O_3Si$

Calculado: C 50,5 % H 9,47 % Si 14,75 %

Encontrado: C 50,3 % H 9,65 % Si 14,30 %

15. Ejemplo 2

De forma similar al ejemplo 1, se prepara el 2,2,5-trimetil-5-hidroximetil-(1,3-dioxo-2-sila-ciclohexano) ($\overline{P.e.}_{0,6} = 70^\circ C$, $n_D^{20} = 1,45127$, a partir de 1,1,1-trimetiloleetano.

20. Análisis: $C_7H_{16}O_3Si$

Calculado: C 47,7 % H 9,08 % Si 15,90 %

Encontrado: C 48,1 % H 9,14 % Si 16,30 %

Ejemplo 3

25. Se calientan, a 90-100°C 134 g de 1,1,1-tris-hidroximetilpropano (1 mol) y 148 g de di-etoxidimetilsilano (1 mol), con 0,05 g de ácido p-toluenosulfónico. Durante este calentamiento, se eliminan simultáneamente por destilación 2 moles de etanol. Entonces, se destila el producto de reacción. Se obtienen 157 g de 2,2-dimetil-5-etil-5-hidroximetil-(1,3-dioxo-2-sila-ciclohexano).
- 30.

- 7 400907



P.e._{1,0} = 92°C, n_D^{20} = 1,4515.

Ejemplo 4

5. Se calientan a 120°C 3.350 g de 1,1,1-tris-hidroxi-
metilpropano (25 moles). Entonces, se agrega, gota
a gota, 2.117 g de hexametil-diclotrisilazano. Se li-
beran simultaneamente 424 g de amoniaco = 25 moles.

El producto de reacción se destila. Se obtienen
4.380 g de 2,2-dimetil-5-etil-5-hidroxi-
metil-(1,3-dioxa-
-2-sila-ciclohexano).

10. P.e._{0,5} = 88°C, n_D^{20} = 1,4520.

Ejemplo 5

15. Se calientan a 40°C, con buena agitación, 402 g
de 1,1,1-tris-hidroxi-
metilpropano y 606 g de trietil-
amina así como 1.000 ml de benceno. A esta temperatura,
se agregan, gota a gota, 387 g de di-metildiclorosi-
lano y, subsiguientemente, se agita durante dos horas.
Se separa por filtración el hidrocioruro de trietilamo-
nio resultante. Del filtrado, se aislan por destilación
480 g de 2,2-dimetil-5-etil-5-hidroxi-
metil-(1,3-dioxa-
-2-sila-ciclohexano).

20. P.e._{0,2} = 90°C, n_D^{20} = 1,4523.

Ejemplo 6

25. Se calientan 176 g de 1,1,1-tris-hidroxi-
metil-
heptano (1 mol), a 120°C, y se agregan, gota a gota,
73 g de hexametildiclotrisilazano. Trabajando así se
liberan 17 g de amoniaco. El producto de reacción se so-
mete a destilación fraccionada. Se obtienen 155,1 g de
2,2-dimetil-5-n-hexil-5-hidroxi-
metil-(1,3-dioxa-2-sila-
-ciclohexano).

30. P.e._{0,3} = 103°C, n_D^{20} = 1,4548.



Análisis: $C_{12}H_{24}SiO_2$

Calculado: C 56,8 % H 10,35 % Si 12,07 %

Encontrado: C 56,6 % H 10,6 % Si 12,30 %

La aplicación de los nuevos compuestos queda

5. ilustrada en el siguiente ejemplo:

Ejemplo 7

a) Una escoria de horno de TiO_2 con una estructura de rutilo, producida por el procedimiento de sulfato, fue molida y cernida y sometida a un tratamiento ulterior inorgánico consistente en una precipitación en TiO_2 y Al_2O_3 acuosos. El término "acuoso" es usado para TiO_2 y Al_2O_3 que contienen agua ligada ya sea químicamente o bien físicamente, por ejemplo, $Al(OH)_3$ ó $Al_2O_3 \cdot H_2O$.

10. Este tratamiento ulterior fué llevado a cabo en una suspensión acuosa con aproximadamente un 20 % en peso de TiO_2 , a 60°C, bajo agitación vigorosa. Entonces se separó el fango por filtración, mediante un filtro centrífugo, y se lavó. La carga del filtro centrífugo, se lavó nuevamente con agua y se hizo pasar por un segundo filtro centrífugo. La carga de filtro lavada (II) se secó a 140-170°C y contenía aproximadamente un 97 % de TiO_2 .

b) Este pigmento fué rociado con un 0,5 % (calculado sobre TiO_2) de 2,2-dimetil-5-etil-5-hidroximetil-(1,3-dioxa-2-silaciclohexano) preparado como en el ejemplo 1, y reducido al microtamaño en un molino de cho-

25. rro con vapor recalentado.

El pigmento es fácilmente humectable en agua y se dispersa fácilmente en cloruro de polivinilo.

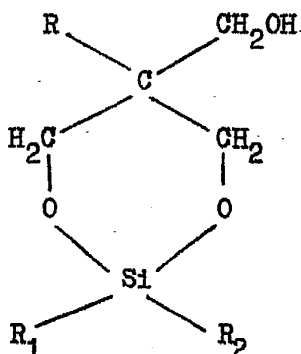


NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente

- 5. 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 Alemania con el nº P 21 13 296.7 de 19 de marzo de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los
- 10. beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 5-HIDROXIMETIL-(1,3-DIOXA-2-SILA-CICLOHEXANOS); caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

1.- Procedimiento para la obtención de 5-hidro-ximetil-(1,3-dioxa-2-sila-ciclohexanos), de fórmula general:



- 20. en la cual R es hidrógeno, alquilo, alcoxialquilo o arilo; y R₁ y R₂ representan, independientemente, alquilo; conteniendo cada uno de los radicales alquilo R, R₁ y R₂ hasta

ME



6 átomos de carbono aproximadamente; caracterizado porque comprende hacer reaccionar un 1,1,1-tris-(hidroximetil)-alcano con un compuesto de silicio del grupo consistente en di-halógenodialquilsilanos, di-alquildialcoxisilanos y alquilsilanos cíclicos.

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de silicio es un di-halogenodialquilsilano y la reacción se lleva a cabo en presencia de una amina terciaria.

10.

3.- Procedimiento para la obtención de 5-hidroximetil-(1,3-dioxa-2-sila-ciclohexanos), tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid,

18 MAR. 1972

FABRIK FÜR FARBE MITTEL DER BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GÓMEZ ACEBO Y MODER
Firmado: F. Hernández Ruiz

ME