

Int. Cl.: *AD 36*
Co 86

435.932

435.932

CONCEDIDA

7 JUL. 1976

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS POLISILOXANICOS PROVISTOS DE GRUPOS HIDROXILICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos polisiloxanos portadores de grupos hidroxílicos, al procedimiento para prepararlos y al empleo de los nuevos polisiloxanoles para la preparación y la modificación de resinas orgánicas.

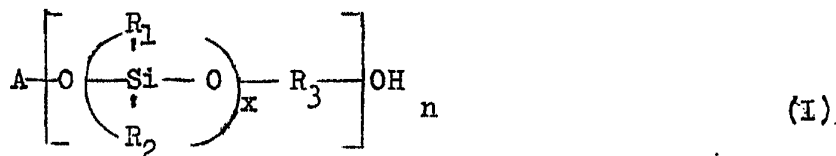
5. Las materias sintéticas modificadas con compuestos siloxánicos son conocidas. También se han propuesto ya, para la modificación de resinas sintéticas, polisiloxanos portadores de grupos terminales hidroxílicos. En la patente británica nº 880.022 está descrito un procedimiento para preparar polioxialquilenpolisiloxandioles polímeros de bloque
- 10.

por reacción de polioxiálquilenglicoles de longitud determinada de cadena con polisiloxanos dialcoxiterminados. Estos polisiloxandioles polímeros de bloque hallan empleo, siempre que se trate de compuestos insolubles en agua, como agentes de plastificación para los cauchos. Pero como agentes de modificación para las resinas sintéticas presentan la desventaja de no impartir a la resina modificada ninguna propiedad hidrófoba.

- 5.
10. En la memoria de patente alemana 1.618.836 se proponen trisiloxanoles cuyos grupos hidroxílicos están ligados directamente a átomos de Si como agentes de modificación para resinas orgánicas, como las resinas de poliéster, de uretano y de epóxido. No obstante, estos siloxanoles adolecen del inconveniente de presentar dificultades en su elaboración con resinas orgánicas, por lo que carecen de buena aptitud como agentes de modificación.
- 15.

20. Ahora se ha descubierto que por reacción de polisiloxanos hidroxi-, alquiloxi- y aciloxi-terminados con poliolos y dioles en proporciones cuantitativas determinadas se obtienen nuevos polisiloxanoles que carecen de los inconvenientes mencionados antes, se preparan con facilidad según el invento e imparten a la resina modificada propiedades ventajosas, especialmente en el aspecto de una absorción de agua muy pequeña, además de buena hidrofobación.

25. Objeto de este invento son nuevos compuestos polisiloxánicos, portadores de grupos hidroxílicos, de la fórmula I
-



5. en la que
- A significa el radical (obtenido por separación de n grupos hidroxílicos) de un poliol n-valente alifático, cicloalifático-alifático, aromático-alifático o N-heterocíclico-alifático,
10. R_1 y R_2 son iguales o diferentes y significan cada uno un grupo de metilo, etilo, propilo o fenilo, aunque R_1 o respectivamente R_2 pueden significar dentro de la cadena siloxánica substituyentes diferentes,
15. R_3 significa un radical alquilénico con 2 a 8 átomos de C; un radical alquilénico eventualmente alquil-substituido, con 2 a 8 átomos de C en la cadena alquilénica, la cual puede estar interrumpida por un grupo $\text{C}=\text{O}$; un radical cicloalifático-alifático, un radical heterocíclico-alifático o un radical aromático-alifático,
20. n significa un número por valor de 2 a 4
25. x significa un número por valor de 2 a 30.

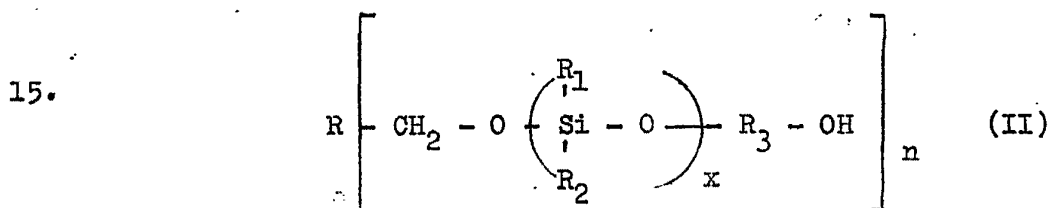
De preferencia, en la fórmula I A significa el radical, obtenido por separación de 2 ó 3 grupos hidroxílicos de un poliol divalente o trivalente, alifático o cicloali-

fático-alifático, con 2 a 15 átomos de C en la molécula;

R_1 y R_2 significan cada uno un grupo de metilo, etilo, propilo o fenilo, aunque R_1 y R_2 junto al mismo átomo de Si significan substituyentes iguales y dentro de la cadena siloxánica significan substituyentes distintos uno de otro; R_3 significa un radical alquilénico con 2 a 6 átomos de C, un radical alquilénico con 2 a 6 átomos de C en la cadena alquilénica, substituido por grupos de alquilo inferior, o un radical cicloalifático-alifático; n significa el número 2 ó 3; y x significa un número por valor de 2 a 20.

5. Este invento se refiere en particular a los compuestos polisiloxánicos, portadores de grupos hidroxílicos, de la fórmula II
- 10.

Este invento se refiere en particular a los compuestos polisiloxánicos, portadores de grupos hidroxílicos, de la fórmula II



en la que

20. R significa el radical (obtenido por separación de n grupos hidroximetílicos) de un poliol n -valente alifático, cicloalifático-alifático, aromático-alifático o N-heterocíclico-alifático,
25. R_1 y R_2 son iguales o diferentes y significan cada uno un grupo de metilo, etilo, propilo o fenilo, aunque R_1 o respectivamente R_2 pueden significar dentro de la cadena siloxánica substituyentes diferentes,

- R_3 significa un radical alquilénico con 2 a 8 átomos de C, un radical alquilénico eventualmente alquil-substituído, con 2 a 8 átomos de C en la cadena alquilénica, la cual puede estar interrumpida por un grupo $\overset{O}{\parallel}$ un radical cicloalifático-alifático, -C-O-; un radical heterocíclico-alifático o un radical aromático-alifático,
- \underline{n} significa un número por valor de 2 a 4
10. y
- \underline{x} significa un número por valor de 2 a 30.

- En particular, en la fórmula II R significa el radical, obtenido por separación de 2 ó 3 grupos hidroximetílicos, de un poliol divalente o trivalente, alifático o cicloalifático-alifático, con 2 a 10 átomos de C en la molécula, R_1 y R_2 significan cada uno un grupo de metilo, etilo, propilo o fenilo, aunque R_1 y R_2 junto al mismo átomo de Si significan substituyentes iguales y dentro de la cadena siloxánica significan substituyentes distintos uno de otro,
15. R_3 significa un radical alquilénico con 2 a 6 átomos de C, un radical alquilénico con 2 a 6 átomos de C en la cadena alquilénica substituído por grupos de alquilo inferior o un radical cicloalifático-alifático; \underline{n} significa el número 2 ó 3 y \underline{x} significa un número por valor de 2 a 20.

25. Especialmente interesantes son los compuestos de la fórmula II en los que en la cadena polisiloxánica lineal unidades dimetilsiloxánicas alternan con unidades dipropilsiloxánicas o difenilsiloxánicas y R_3 significa el radical alquilénico con 2 ó 3 átomos de C (de preferencia, 3 átomos

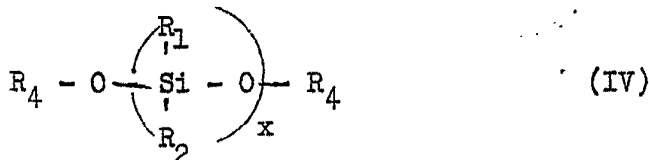
de C) en la cadena alquilénica y substituído por alquilo inferior que se obtiene por separación del grupo hidroxílico primario y secundario.

5. Los nuevos compuestos polisiloxánicos de la fórmula I portadores de grupos hidroxílicos se preparan haciendo reaccionar 1 mol de un poliol de la fórmula III



en la que

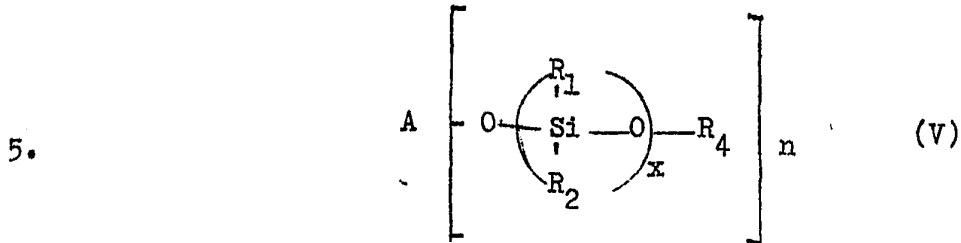
10. \underline{n} significa un número por valor de 2 a 4
y
A significa el radical (obtenido por separación de \underline{n} grupos hidroxílicos) de un poliol n -valente alifático, cicloalifático-alifático, aromático-alifático o N-heterocíclico-alifático,
15. con \underline{n} moles de un polisiloxano de la fórmula IV



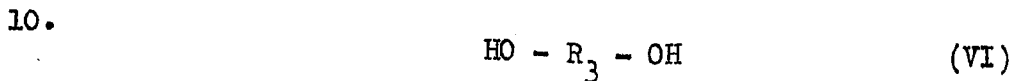
20. en la que
 R_1 y R_2 son iguales o diferentes y significan cada uno un grupo de metilo, etilo, propilo o fenilo, aunque R_1 o respectivamente R_2 pueden significar dentro de la cadena polisiloxánica substituyentes diferentes,
25. los radicales
 R_4 significan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico o un grupo acílico

y

\underline{x} representa un número por valor de 2 a 30, para formar compuestos de la fórmula V



y en una segunda fase con \underline{n} moles de un diol de la fórmula VI

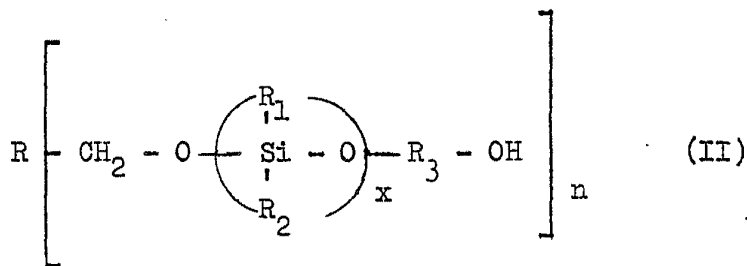


en la que

15. R_3 significa un radical alquilénico, eventualmente alquil-substituído, que tiene de 2 a 8 átomos de C en la cadena alquilénica (la cual puede estar interrumpida por un grupo $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-O- \end{array}$), un radical cicloalifático-alifático, un radical heterocíclico alifático o un radical aromático-alifático.

20. En particular se parte en este procedimiento de compuestos de la fórmula IV en los que los radicales R_4 significan grupos de alquilo inferior y \underline{x} significa un número por valor de 2 a 20.

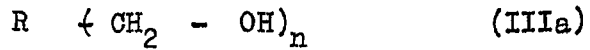
25. De preferencia, el invento se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos polisiloxánicos, portadores de grupos hidroxílicos, de la fórmula II



5.

en la que

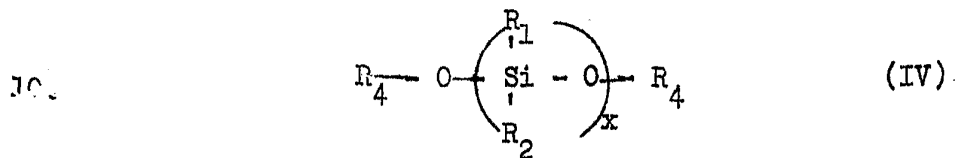
- R significa el radical (obtenido por separación de n grupos hidroximetílicos) de un poliol n-valente alifático, cicloalifático, alifático, aromático-alifático o N-heterocíclico-alifático,
10. R₁ y R₂ son iguales o diferentes y significan cada uno un grupo de metilo, etilo, propilo o fenilo, aunque R₁ y respectivamente R₂ pueden significar dentro de la cadena siloxánica substituyentes distintos,
15. R₃ significa un radical alquilénico, eventualmente alquil-substituído, con 2 a 8 átomos de C, en la cadena alquilénica (la cual puede estar interrumpida por un grupo $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$), un radical cicloalifático-alifático, un radical heterocíclico-alifático o un radical aromático-alifático,
20. n significa un número por valor de 2 a 4.
25. y
- x significa un número por valor de 2 a 30, caracterizado por hacerse reaccionar en una primera fase 1 mol de un poliol de la fórmula (IIIa)



5. en la que

R y n tienen el mismo significado que en la fórmula II,

con n moles de un polisiloxano de la fórmula (IV)

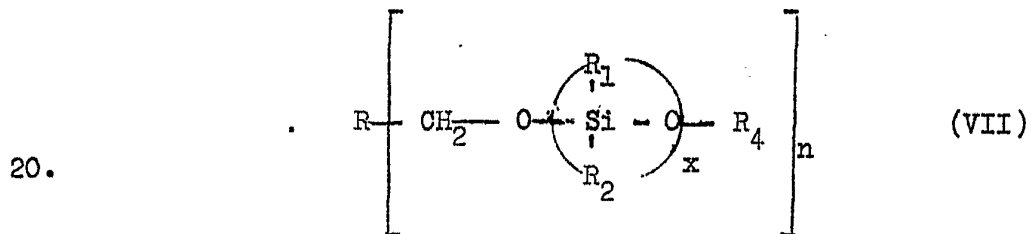


en la que

R_1 , R_2 y x tienen el mismo significado que en la fórmula II y los radicales

15. R_4 significan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico o un grupo acílico,

para formar compuestos de la fórmula VII



y, en una segunda etapa, con n moles de un diol de la fórmula VI



25.

en la que

R_3 tiene el mismo significado que en la fórmula II,

para formar compuestos de la fórmula II.

- Preferentemente, en el procedimiento para preparar compuestos de la fórmula II se parte de polioles de la fórmula IIIa alifáticos o cicloalifáticos, diprimarios o triprimarios, con 2 a 10 átomos de C en la molécula, se los hace reaccionar en la primera fase con polisiloxanos de la fórmula IV en los que R_1 y R_2 significan cada uno un grupo de metilo, etilo, propilo o fenilo, aunque R_1 y R_2 junto al mismo átomo de Si significan substituyentes iguales y dentro de la cadena siloxánica significan substituyentes distintos uno de otro, y en particular alternan en la cadena polisiloxánica lineal unidades dimetilsiloxánicas con unidades dipropilsiloxánicas o difenilsiloxánicas; los radicales R_4 significan grupos alquílicos inferiores, en particular grupos de metilo, y x significa un número por valor de 2 a 20; y el producto obtenido de la reacción se hace reaccionar en una segunda fase con dioles de la fórmula VI en los que R_3 significa un radical alquilénico con 2 a 6 átomos de C, un radical alquilénico con 2 a 6 átomos de C en la cadena alquilénica substituído por grupos de alquilo inferior, o un radical cicloalifático-alifático, en particular un radical alquilénico alquil-substituído, con 2 ó 3 átomos de C en la cadena alquilénica.

- En una modalidad preferida de realización del procedimiento para preparar los polisiloxanoles de la fórmula II conformes al invento se hace reaccionar en una primera fase 1 mol de un poliol n-valente de la fórmula IIIa con n moles de un polisiloxano de la fórmula IV y n moles de un diol de la fórmula VI que presente en la molécula un grupo hidroxílico primario y un grupo hidroxílico secundario,

La reacción de los polisiloxanos de la fórmula IV

hidroxi-, alcoxi- y aciloxi-terminados con los polioles de la fórmula III ó IIIa y los glicoles de la fórmula VI puede efectuarse por métodos conocidos, en una fase o en dos fases.

- Para preparar polisiloxanoles de la fórmula I puros
5. se recomienda el método de las dos fases, en el cual se hace reaccionar en la primera fase 1 mol de un poliol n-valente de la fórmula III, de preferencia un alcohol diprimario o triprimario, con n moles de un polisiloxano de la fórmula IV y luego, en la segunda fase, se hace reaccionar con el diol de la fórmula VI el producto obtenido de la reacción anterior. Normalmente
10. huelga aquí el aislamiento del producto intermedio que se obtiene del poliol de la fórmula III y el polisiloxano de la fórmula IV.

- Algunos polisiloxanoles que corresponden a la fórmula II pueden prepararse también en una sola fase a partir
15. de los compuestos de las fórmulas IIIa, IV y VI, empleando para ello un poliol de la fórmula IIIa diprimario, triprimario o tetraprimario y, como diol de la fórmula VI, uno que presente en la molécula tanto un grupo hidroxílico primario como un grupo hidroxílico secundario, o cuando los dioles de las
20. fórmulas III ó IIIa y VI son dioles diprimarios idénticos.

- La realización de las reacciones de conversión puede desarrollarse de manera conocida, mezclando en caliente en la relación cuantitativa indicada los polisiloxanos de la fórmula IV hidroxi-, alcoxi- o aciloxi-terminados con los polioles de la fórmula III, eventualmente en presencia de los dioles de la fórmula VI, y haciéndolos reaccionar en el intervalo de temperatura de unos 100 a 250° C, y preferentemente de
25. 150 a 220° C, hasta que se obtenga la cantidad de agua, alco-

hol o ácido monocarboxílico que teóricamente se desprende durante la conversión. El final de la reacción de conversión puede averiguarse también por medio de una muestra enfriada hasta la temperatura del ambiente. Cuando la conversión es completa, no se produce ya en una muestra enfriada ninguna separación de fases.

5. El curso de las reacciones puede seguirse también analíticamente por medio de la espectroscopia de la resonancia magnética de los protones. Al término de las reacciones de conversión desaparecen por ejemplo las señales de los protones de SiOCH_3 en δ 3,2-3,6 (100 Mc, tomado en CDCl_3) por completo y son reemplazadas por las señales de los protones de SiOCH_2 en δ 3,6-4,0 (100 Mc, tomado en CDCl_3).

10. Normalmente huelga en este procedimiento la presencia de un catalizador. Sin embargo, para acelerar la reacción de conversión pueden utilizarse catalizadores de reacción básica, ácida y aún neutra. En calidad de catalizadores se emplean preferentemente compuestos orgánicos de titanio (como el titanato de tetrabutilo o el titanato de tetraisopropilo), sales amónicas cuaternarias (como el cloruro de tetrametilamonio), haluros de aluminio y de boro o ácidos carboxílicos (en particular, el ácido trifluoroacético), lo mismo que catalizadores como los mencionados en la patente británica 880.022, citada al principio.

15. Los polioles de la fórmula III son compuestos conocidos, y en calidad de dioles cabe señalar: el etilenglicol, el propan-1,3-diol, el propan-1,2-diol, el neopentilglicol, el butan-1,4-diol, el hexan-1,6-diol, el 2,2-dietilpropan-1,3-diol, el 2-metil-2-propilpropan-1,3-diol, el 2,2,4-

- 2,4,4-trimetil-hexan-1,6-diol, el 2-metil-2-etil-propan-1,3-diol, el octan-1,8-diol, el éster neopentilglicólico de ácido hidroxipiválico, el 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano y los derivados ciclohexénicos insaturados respectivos, como el 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexeno, el 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, el 1,4-bis-(hidroximetil)-benceno, el bisfenol A bis-oxietilado, la hidroquinona bis-oxietilada y asimismo los productos de adición obtenidos por adición de 2 moles de óxido de alquileo (en particular, óxido de etileno) a 1 mol de un diol cualquiera o a compuestos n-heterocíclicos mononucleares o polinucleares, como la hidantoína y sus derivados, el dihidrouracilo y sus derivados, el ácido barbitúrico y sus derivados, la bencimidazolona y la tetrahidrobencimidazolona con sus derivados, la bis-hidantoína y el bis-dihidrouracilo con sus derivados. A título de tales compuestos merecen citarse, por ejemplo:
- la 1,3-di-(beta-hidroxietyl)-5,5-dimetilhidantoína,
 - la 1,3-di-(beta-hidroxietyl)-5-isopropilhidantoína,
 - la 1,3-di-(beta-hidroxietyl)-bencimidazolona,
 - la 1,3-di-(beta-hidroxietyl)-tetrahidrobencimidazolona
20. y
- la 1,1'-metilen-bis-(3-beta-hidroxietyl-5,5-dimetilhidantoína).

- En concepto de trioles de la fórmula III pueden utilizarse, por ejemplo, los compuestos siguientes:
25. el 1,1,1-tri-(hidroximetil)-etano,
- el 1,1,1-tri-(hidroximetil)-propano,
- el tri-(hidroximetil)-nitrometano,
- la glicerina,

el hexan-1,2,6-triol,

el butan-1,2,4-triol

y los productos de adición obtenidos por aposición de 1 a 3 moles de óxido de alquileo (en particular, óxido de etileno) a estos trioles. En calidad de alcohol tetravalente se emplea preferentemente en pentaeritrita.

5.

Los polisiloxanos de la fórmula VI, portadores de grupos reactivos, son compuestos conocidos. Los polisiloxanos de la fórmula VI que contienen grupos hidroxílicos pueden prepararse, por ejemplo, por el procedimiento descrito en la patente francesa 950.582, hidrolizando dialquildiclorosilanos y/o difenildiclorosilanos en ácido sulfúrico. Otros procedimientos para la preparación de los polisiloxanos de la fórmula VI están descritos compendiadamente por W. Noll en "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, 1968, páginas 162-206.

10.

15.

En calidad de polisiloxanos de la fórmula VI que contienen grupos alcoxílicos o aciloxílicos cabe citar, por ejemplo, los polidimetilsiloxanos, polimetilpropilsiloxanos, polimetilfenilsiloxanos y polifenilsiloxanos terminados por metoxilo, etoxilo y acetoxilo. El peso molecular medio de estos polisiloxanos se halla en el intervalo de 300 a 3000, y preferentemente de 500 a 2500.

20.

Como dioles de la fórmula VI pueden emplearse los mismos dioles diprimarios mencionados con la fórmula III y también los dioles disecundarios, como, por ejemplo, el 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano y los productos de adición obtenidos por aposición de 2 moles de óxido de propileno, de óxido de butileno o de óxido de estireno a cualquier diol o

25.

a los compuestos N-heterocíclicos que se han indicado antes.

De preferencia se utilizan en calidad de dioles de la fórmula VI los que presentan en la molécula un grupo hidroxílico primario y un grupo hidroxílico secundario, como, por ejemplo, el propan-1,2-diol, el butan-1,3-diol, el 2,2-dimetilhexan-1,3-diol, el 2,2,4-trimetil-pentan-1,3-diol y el 2-etil-hexan-1,3-diol.

- Los polisiloxanoles de este invento pueden utilizarse para la preparación y la modificación de resinas orgánicas, como las resinas uretánicas o epoxídicas, y proporcionan materias sintéticas flexibles, hidrófobas y con valiosas propiedades mecánicas. Los polisiloxanoles de este invento constituyen líquidos incoloros hasta débilmente coloreados y en comparación con los polisiloxanos convencionales tienen mejor compatibilidad con las mezclas endurecibles constituidas por poliepóxidos y anhídridos policarboxílicos, o sea que se trabajan con más facilidad. Los nuevos polisiloxanoles son igualmente valiosos agentes de hidrofobación para las resinas epoxídicas flexibilizadas con poliésteres. Como se sabe, las resinas epoxídicas flexibilizadas suelen adolecer del inconveniente de que a medida que aumenta la flexibilización las materias de moldeo hechas de estas resinas tienden a mayor absorción de agua. Así, por ejemplo, en las materias de moldeo hechas con resinas epoxídicas flexibilizadas modificadas con polisiloxandioles la absorción de agua es extremadamente pequeña, aún después de varias horas en agua hirviente.

Los polisiloxanoles de este invento pueden utilizarse con mezclas endurecibles hechas de resinas epoxídicas y ácidos policarboxílicos o anhídridos policarboxílicos por to-

- dos los métodos conocidos. Si se quiere, el endurecimiento puede efectuarse también en dos fases, interrumpiendo para ello prematuramente la reacción de endurecimiento, lo que da un precondensado endurecible que todavía es fusible y soluble
5. (la llamada "fase B"). Asimismo es posible efectuar de tal forma la modificación de resinas epoxídicas, haciendo reaccionar el polisiloxanol de este invento con un ácido policarboxílico o un anhídrido policarboxílico, para formar un preaducto provisto de grupos carboxílicos, y emplean luego éste
10. para endurecer o modificar resinas epoxídicas. Para ello son aptos todos los poliepóxidos, ácidos policarboxílicos y anhídridos policarboxílicos.

Ejemplo 1

- Se mezclan 134 g (1,0 mol) de trimetilolpropano, 1830 g (3,0 moles) de un polimetil-fenil-siloxano portador de grupos terminales metoxílicos y de un peso molecular de 610
15. y 438 g (3,0 moles) de 2-etil-hexan-1,3-diol. Se origina así una emulsión turbia, la cual se vuelve homogénea al calentarla a unos 85° C. Luego se deja reaccionar la mezcla a 150° C durante 5 horas y a 170° C / 15 Torr durante 3 horas, hasta
20. que ya no es perceptible ningún destilado más. Se destilan así 186,7 g de metanol. El producto constituye un líquido relativamente incoloro, con un peso de equivalentes de hidroxilo de 611 (en teoría, 737).

25. El análisis elemental y el espectro de resonancia magnética nuclear confirman que el producto obtenido se compone de polimetilfenilsiloxantriol.

Ejemplo 2

En un matraz de sulfonación con refrigerador des-

5. cendento se mezclan 204,0 g (1,0 mol) de éster neopentilglicólico de ácido hidroxipiválico, 1220 g (2,0 moles) de un polimetil-fenil-siloxano de peso molecular 610, provisto de grupos terminales metoxílicos, y 438 g (,0 moles) de 2-etilhexan-1,3-diol. Se origina así una emulsión turbia, la cual se vuelve homogénea con el calentamiento a 90° C. Luego se calienta todavía la mezcla reaccional a 160 - 180° C, bajo nitrógeno, lo que inicia el desprendimiento y la destilación del metanol. La reacción se vuelve lenta con el curso del
10. tiempo y queda terminada al cabo de unas 7 horas. Para completarla y eliminar los últimos restos de metanol, se prosigue la reacción por 3 horas más a 150° C y 25 mm de Hg. Según el cromatograma de gases, se excluyen así, además de pequeñas porciones de glicoles no convertidos, productos secundarios
15. de peso molecular bajo del siloxano.

El producto resultante es un líquido incoloro de escasa viscosidad y tiene un peso de equivalentes de hidroxilo de 569.

20.

Ejemplo 3

- 58,8 g (0,2 moles) de un compuesto trihidroxílico producido por aposición de 3 moles de óxido de propileno a 1 mol de glicerina y cuya preparación se describe más exactamente a continuación se tratan con 408 g (0,6 moles) de un
25. poli-metil-fenil-siloxano lineal de peso molecular 680, provisto de grupos terminales metoxílicos, y se calienta a 180° C bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla reaccional, bifásica a la temperatura del ambiente, se vuelve homogénea a 110° C

- y entonces desprende metanol. Al cabo de 4 1/2 horas remite el desprendimiento de metanol y se agregan 92,0 g (0,6 moles) de 2-etilhexan-1,3-diol. Se prosigue la reacción a 180° C por 7 horas más, y al final por una hora a 180° C / 15 mm de Hg.
5. para eliminar todos los componentes de punto de ebullición bajo. El producto constituye un aceite viscoso, débilmente amarillento, que tiene un peso de equivalentes de hidroxilo de 1529.

Aposición de óxido de propileno a glicerina

10. Se tratan cautelosamente con 2,0 cc de eterato de trifluoruro bórico 276 g (3 moles) de glicerina. Luego, agitando, se empieza con la instilación de 522 g (9 moles) de óxido de propileno. La temperatura en la mezcla reaccional debe ser de 25° C al principio y aumentar por la reacción
15. exotérmica que se inicia. Mediante refrigeración externa con hielo y sal común, mientras se prosigue la instilación de óxido de propileno, se mantiene una temperatura de reacción de 33 a 35° C. La duración de toda la adición es así de unos 160 minutos. Hacia el final de la adición tan sólo se registra todavía una débil reacción exotérmica. Se continúa la agi-
20. tación por una hora, a 40° C, y para excluir el catalizador se añaden 300 cc de metanol con 31 cc de cambiador de iones fuertemente básico, recién preparado, se sigue agitando a 40° C durante la noche, se separa por filtración el cambiador de iones y se concentra la mezcla reaccional. El producto,
25. incoloro y débilmente viscoso, presenta un peso de equivalentes de hidroxilo de 98 (en teoría, 89).

EJEMPLOS DE EMPLEO

Ejemplo I

- 70 partes en peso del poliol provisto de grupos polisiloxánicos preparado según el Ejemplo 1 se mezclan a 120° C con 100 partes en peso de un aducto provisto de grupos epoxídicos cuya preparación se describe más abajo, 35 partes en peso de anhídrido hexahidroftálico, 10 partes en peso de un endurecedor aducto ácido cuya preparación se describe igualmente más abajo y 1 parte en peso de una solución de 0,82 partes en peso de sodio en 100 partes en peso de 2,4-dihidroxi-3-hidroximetilpentano, con adición de 300 partes en peso de cuarzo en polvo (de 16900 mallas). Se cuele la mezcla en un molde de aluminio caldeado a 120° C y se la endurece a esta temperatura durante 6 horas.

Los cuerpos de colada obtenidos son muy flexibles, fuertemente hidrófobos y tienen las propiedades siguientes:

15. Resistencia a la hidrólisis en agua a 100° C: hasta 100 horas
Absorción de agua a 20° C después de 20 días: 0,56 %
(probetas de a 20° C después de 100 días: 0,78 %
60 x 10 x 4 mm) a 100° C después de 1 hora: 0,29 %
a 100° C después de 75 horas: 0,70%

20. Preparación del aducto provisto de grupos epoxídicos

- Se dejan reaccionar durante 3 horas a 140° C y bajo atmósfera de nitrógeno 3300 g de un poliéster ácido con un peso de equivalentes de ácido de 1530, obtenido a partir de 11 moles de ácido sebáico y 10 moles de hexandiol, con 794 g de 3-(3',4'-epoxidiclohexil)-8,9-epoxi-2,4-dioxaspiro-(5.5)-undecano, de un contenido de epóxido de 6,8 equivalentes por kg (lo que corresponde a una relación de 1 grupo carboxílico del poliéster por 2,5 equivalentes de grupos de epóxido).

Preparación del endurecedor aducto ácido

- Se hacen reaccionar a 140° C durante 6 horas 30 g de anhídrido hexahidroftálico, 50 g de una mezcla oligómera de ácidos grasos con un peso de equivalentes de ácido de 292, preparada por dimerización de ácidos grasos superiores insaturados, y 7,5 g de éter butandiol-1,4-diglicidílico. A 70 g del aducto obtenido se añaden 30 g de anhídrido dodecenil-succínico.

Ejemplo II

10. Se mezclan a 120° C 80 partes en peso del polioli provisto de grupos polisiloxánicos preparado según el Ejemplo I con 100 partes en peso del aducto provisto de grupos epoxídicos descrito en el Ejemplo de Empleo I, 35 partes en peso de anhídrido hexahidroftálico, 10 partes en peso del aducto endurecedor ácido descrito en el Ejemplo de Empleo I y 1 parte en peso de una solución de 0,82 partes en peso de sodio en 100 partes en peso de 2,4-dihidroxi-3-hidroximetilpentano, con adición de 300 partes en peso de cuarzo en polvo (de 16900 mallas). Se cuele la mezcla en un molde de aluminio caldeado a 120° C y se endurece a esta temperatura durante 6 horas.

Los cuerpos de colada obtenidos son muy flexibles, fuertemente hidrófobos y tienen las propiedades siguientes:

- Resistencia a la hidrólisis en agua a 100° C: hasta 90 horas
- | | |
|-----------------------|--------------------------------------|
| 25. Absorción de agua | a 20° C después de 20 días: 0,49 % |
| (probetas de | a 20° C después de 100 días: 0,71% |
| 60 x 10 x 4 mm) | a 100° C después de 1 hora: 0,27% |
| | a 100° C después de 75 horas: 0,47%. |

Ejemplo III

- 90 partes en peso del poliol provisto de grupos polisiloxánicos preparado según el Ejemplo 2 se mezclan a 120° C con 100 partes en peso del aducto provisto de grupos epoxídicos descrito en el Ejemplo de Empleo I, 15 partes en peso de anhídrido hexahidroftálico, 35 partes en peso del aducto endurecedor ácido descrito en el Ejemplo de Empleo I y 1 parte en peso de una solución de 0,82 partes en peso de sodio en 100 partes en peso de 2,4-dihidroxi-3-hidroximetilpentano, con adición de 300 partes en peso de cuarzo en polvo (de 16900 mallas). Se cuele la mezcla en un molde de aluminio caldeado a 120° C y se la endurece a esta temperatura durante 6 horas.
- 5.
- 10.

- Los cuerpos de colada resultantes son muy flexibles, fuertemente hidrófobos y tienen las propiedades siguientes:
- 15.

Resistencia a la hidrólisis en agua a 100° C:	hasta 100 horas
Absorción de agua	a 20° C después de 20 días: 0,42 %
(probetas de	a 20° C después de 100 días: 0,65 %
60 x 10 x 4 mm)	a 100° C después de 1 hora: 0,25 %
20.	a 100° C después de 10 horas: 0,34 %.

Ejemplo de comparación

- En lugar de un poliol provisto de grupos polisiloxánicos se mezclan a 120° C 88 partes en peso de un poliéster provisto de grupos terminales hidroxílicos, preparado por reacción de 7 moles de ácido adípico. 4 moles de neopentilglicol y 4 moles de butan-1,4-diol a 165° C hasta que el peso de equivalentes de hidroxilo se halla entre 800 y 900, con 100 partes en peso del aducto provisto de grupos epoxídicos
- 25.

- que se describe en el Ejemplo de Empleo I, 35 partes en peso de anhídrido hexahidroftálico, 10 partes en peso del aducto endurecedor ácido descrito en el Ejemplo de Empleo I y 1 parte en peso de una solución de 0,82 partes en peso de sodio en 100 partes en peso de 2,4-dihidroxi-3-hidroximetilpentano, con adición de 300 partes en peso de cuarzo en polvo (de 16900 mallas). Se cuele la mezcla en un molde de aluminio caldeado a 120° C y se la endurece a esta temperatura durante 6 horas.
- 5.
10. Los cuerpos de colada resultantes son muy flexibles y presentan las propiedades siguientes:
- | | | |
|-------------------|-------------------------------|-------------|
| Absorción de agua | a 20° C después de 20 días: | 1,04 % |
| (probetas de | a 20° C después de 100 días: | 1,97 % |
| 60 x 10 x 4 mm) | a 100° C después de 1 hora: | 0,81 % |
| | a 100° C después de 75 horas: | disolución. |
- 15.

Ejemplo IV

- 90 partes en peso del triol provisto de grupos siloxánicos preparado según el Ejemplo 3 se mezclan a 120° C con 100 partes en peso de 3',4'-epoxiciclohexilmetil-3,4'-epoxiciclohexilcarboxilato, de un contenido de epóxido de 7,3 equivalentes por kg, 46 partes en peso de anhídrido hexahidroftálico, 1,5 partes en peso de éter butandioldiglicídico, 7,5 partes en peso de anhídrido dodecenilsuccínico, 70 partes en peso de una mezcla oligómero de ácidos grasos preparada por dimerización de ácidos grasos superiores insaturados y que tiene un peso de equivalentes de ácido de 292, y 1 parte en peso de una solución de 0,82 partes en peso de sodio en 100 partes en peso de 2,4-di-hidroxi-3-hidroximetilpentano como catalizador, con adición de 400 partes en peso
- 20.
- 25.

de cuarzo en polvo (K 8) como material de relleno. Se cuele la mezcla en un molde de aluminio caldeado a 120° C y se la endurece a esta temperatura durante 10 horas.

Los cuerpos de colada resultantes tienen las propiedades siguientes:

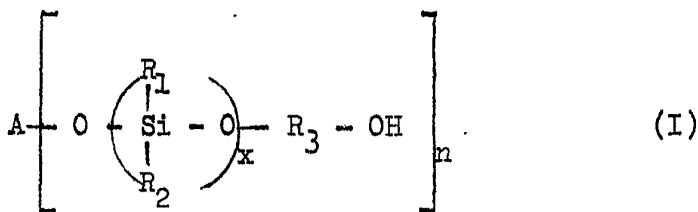
- Absorción de agua después de 100 horas a 100° C: 2,4 %
- Absorción de agua después de 200 horas a 100° C: 3,7 %.

= . =

REIVINDICACIONES

15. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 4107/74 del 25 de Marzo de 1974.

15. 1.- Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos polisiloxánicos, provistos de grupos hidroxílicos, de la fórmula I



en la que

20. A significa el radical (obtenido por separación de n grupos hidroxílicos) de un poliol m-valente alifático, cicloalifático-alifático, aromático-alifático o N-heterocíclico-alifático,

25. R₁ y R₂ son iguales o diferentes y significan cada

uno un grupo de metilo, etilo, propilo o fenilo, aunque R_1 o respectivamente R_2 pueden significar dentro de la cadena siloxánica substituyentes diferentes,

5. R_3 significa un radical alquilénico con 2 a 8 átomos de C, un radical alquilénico (eventualmente alquil-substituído) con 2 a 8 átomos de C en la cadena alquilénica (la cual puede estar interrumpida por un grupo $\begin{matrix} O \\ | \\ -C-O- \end{matrix}$), un radical cicloalifático-alifático, un radical heterocíclico-alifático o un radical aromático-alifático,

\underline{n} significa un número por valor de 2 a 4
y

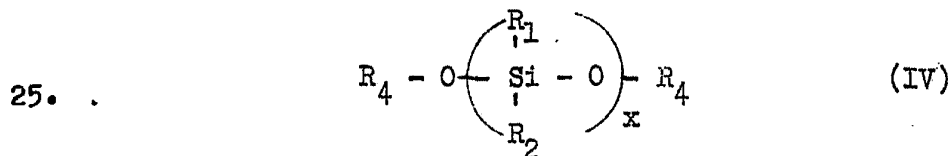
15. \underline{x} significa un número por valor de 2 a 30, caracterizado por hacerse reaccionar 1 mol de un poliol de la fórmula III



en la que

20. A y \underline{n} tienen el mismo significado que en la fórmula I,

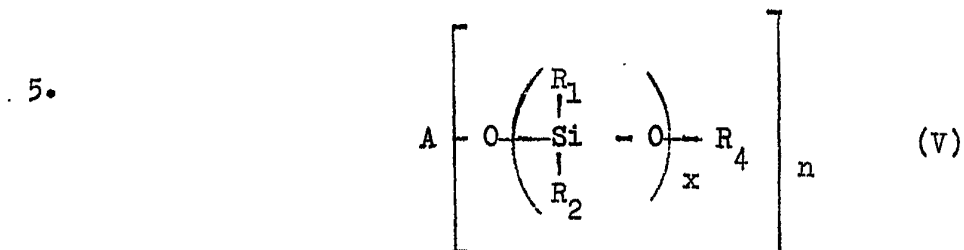
con \underline{n} moles de un polisiloxano de la fórmula IV



en la que

- R_1 , R_2 y \underline{x} tienen el mismo significado que en la fórmula I y los radicales

R_4 significan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico o un grupo acílico, para formar compuestos de la fórmula V



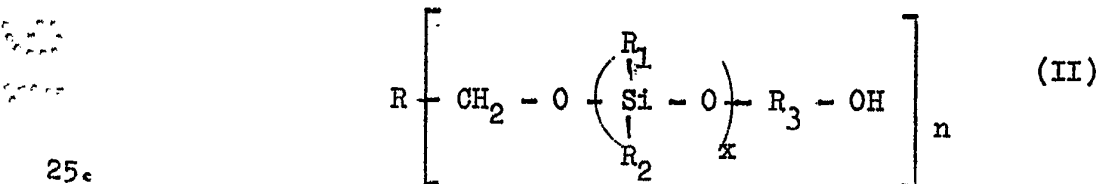
10. y hacerse reaccionar éstos a continuación con n moles de un diol de la fórmula VI



para formar compuestos de la fórmula I.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse preferentemente en su realización los compuestos de la fórmula IV en que R_4 significa grupos de alquilo inferior y n significa un número por valor de 2 a 20.

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en una variante de su realización, porque cuando los compuestos polisiloxánicos portadores de grupos hidroxílicos, adoptan la estructura de la fórmula II



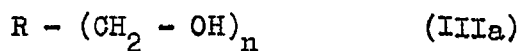
en la que

R significa el radical (obtenido por separación de n grupos hidroximetílicos) de un poliol n -valente alifático, cicloalifático-

-alifático, aromático-alifático o N-hetero-cíclico-alifático,

y donde R_1 , R_2 , R_3 , n y x tienen el mismo significado que se ha dado en la reivindicación 1, se hacen reaccionar, en

5. una primera fase, 1 mol de un poliol de la fórmula IIIa



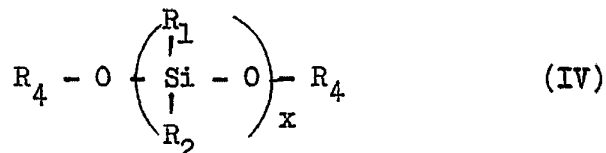
en la que

R y n tienen el mismo significado que en la

10.

fórmula II,

con n moles de un polisiloxano de la fórmula IV



15.

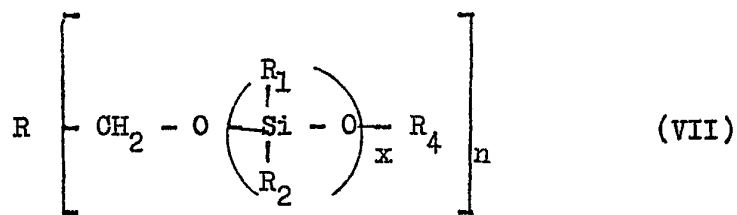
en la que

R_1 , R_2 y x tienen el mismo significado que en la fórmula II y los radicales

R_4 significan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico o un grupo acílico,

20.

Para formar compuestos de la fórmula VII



25.

y, en una segunda fase, con n moles de un diol de la fórmula VI



en la que

R_3 tiene el mismo significado que en la fórmula II,

para formar compuestos de la fórmula II.

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, carac-
terizado más selectivamente por hacerse reaccionar, en una
 primera fase, polioles de la fórmula IIIa alifáticos o ciclo-
 alifático-alifáticos, diprimarios o triprimarios, portadores
 de 2 a 10 átomos de C en la molécula, con polisiloxanos de
 la fórmula IV en los que R_1 y R_2 significan cada uno un grupo
 de metilo, etilo, propilo o fenilo, aunque R_1 y R_2 junto al
 mismo átomo de Si significan substituyentes iguales y dentro
 de la cadena siloxánica significan substituyentes distintos
 uno de otro, y x significa un número por valor de 2 a 20; y,
 en una segunda fase, hacerse reaccionar el producto de reac-
 ción obtenido con dioles de la fórmula VI en los que R_3 sig-
 nifica un radical alquilénico con 2 a 6 átomos de C, un radi-
 cal alquilénico con 2 a 6 átomos de C en la cadena alquilé-
 nica substituido por grupos de alquilo inferior o un radical
 cicloalifático-alifático.
10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, carac-
terizado por emplearse en su realización preferentemente un
 diol de la fórmula VI en el que R_3 significa un radical al-
 quilénico con 2 ó 3 átomos de C, substituido por alquilo in-
 ferior.
15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 3, carac-
terizado mas especialmente por hacerse reaccionar en una pri-
 mera fase 1 mol de un poliol n-valente de la fórmula IIIa con
 n moles de un polisiloxano de la fórmula IV y n moles de un:
- 20.
- 25.

diol de la fórmula VI que presente en la molécula un grupo hidroxílico primario y un grupo hidroxílico secundario.

- 7.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse en su realización preferentemente como dioles de las fórmulas III y VI dioles diprimarios idénticos y por efectuarse el procedimiento en una sola fase.
- 5.

8.- Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos polisiloxánicos provistos de grupos hidroxílicos.

- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 28 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.
- 10.

Madrid, a 24 de Marzo de 1975

P.a. JAIMÉ ISERN

P. P.

Firmado: JOSE L. MORA