

PATENTE DE INVENCION

SC 4492

Int. Cl.:	C08G

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ELASTOMEROS TERMOPLASTICOS
POLISILOXANICOS

=====

Solicitante: RHONE-POULENC INDUSTRIES, entidad francesa, residente en 22 Avenue Montaigne, PARIS 8e, FRANCIA.

=====

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de obtención de elastómeros termoplásticos polisiloxánicos de motivos carbofuncionales.

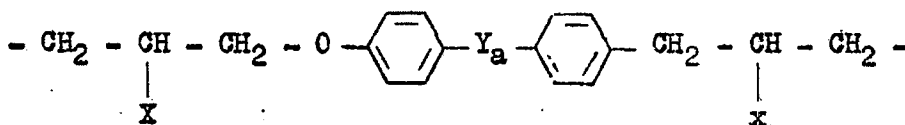
Los cauchos de siliconas han adquirido una importancia industrial considerable gracias a sus propiedades

dades químicas, físicas y mecánicas originales y en particular gracias a su comportamiento con respecto al frío y al calor. Estos elastómeros se obtienen mediante un proceso largo y delicado a partir de gomas elastómeras siloxánicas que se presentan de por sí en forma de productos más o menos viscosos, desprovistos de propiedades mecánicas interesantes. Estas gomas se preparan mediante polimerización de oligómeros cíclicos siloxánicos mediante policondensación o copolicondensación de oligómeros siloxánicos con grupos funcionales terminales (por ejemplo alcoxilo, hidroxilo y/o cloro). La obtención de los cauchos de siliconas a partir de gomas polisiloxánicas implica en primer lugar la elaboración de mezclas principales por incorporación a la goma de ingredientes diversos tales como cargas (y en particular sílice en formas muy variadas), pigmentos, agentes de vulcanización, y después la vulcanización de estas mezclas principales por ejemplo mediante caldeo en presencia de peróxidos orgánicos o, en el caso de gomas polisiloxánicas de grupos funcionales terminales, en frío por intervención de agentes reticulantes polifuncionales (silicatos, trialcoxisilanos, triacetoxilanos etc...). Sea cual fuere el proceso utilizado, la vulcanización que permite pasar de una goma desprovista de propiedades mecánicas interesantes a un caucho debe ir precedida del moldeado de los objetos deseados por cuanto el producto vulcanizado se halla desprovisto de cualquier termoplasticidad. Por otra parte, se ha demostrado que la incorporación de cargas a las gomas polisiloxánicas resulta indispensable: en efecto, los cauchos de siliconas obtenidos por vulcanización de gomas no cargadas poseen propiedades mecánicas tan débiles que no han encontrado ninguna aplicación práctica. En ciertos casos,

la introducción de cargas en las gomas polisiloxánicas puede tener por efecto la formación de una mezcla difícil de utilizar en el curso del proceso del moldeado en razón de una acción recíproca entre la carga y la goma; en este caso es necesario obviar este inconveniente mediante la incorporación de ingredientes que tiendan a reducir al mínimo esta acción recíproca o a dar de nuevo una plasticidad suficiente a la mezcla principal. Todas estas operaciones complican el proceso de obtención de los cauchos de siliconas y se muestran costosas desde el punto de vista económico.

Se ha intentado evitar los inconvenientes citados anteriormente conservando con todo las notables propiedades de los cauchos de siliconas procediendo a la elaboración de polímeros elastómeros termoplásticos. El medio generalmente utilizado para llegar a este fin consiste en asociar en una cadena polimérica motivos polisiloxánicos y motivos policondensados orgánicos. Así, en la patente americana 3 189 662 se ha propuesto la obtención de copolicondensados con bloques que comprenden motivos polidiorganosiloxanos y motivos policarbonatos de dioles aromáticos por reacción de un α, ω -dihalogenopolisiloxano con un difenol en presencia de un aceptador de halógeno para formar un condensado intermedio que es tratado a continuación por fosgeno. Aunque el policondensado así obtenido sea elástico posee el inconveniente de comprender en su cadena enlaces Si-O-C que como se sabe son menos estables a la hidrólisis que los enlaces silicio-carbono. Se ha propuesto asimismo preparar polímeros que contienen motivos polidiorganosiloxanos unidos entre sí por motivos puramente orgánicos por intermedio de enlaces silicio-carbono. Así es como en la patente americana 3 176 034 se ha propuesto pre-

parar copolímeros que presentan una pluralidad de bloques polidiorganosiloxano unidos entre sí por motivos de fórmula:



5

en la cual X es un átomo de halógeno o de hidrógeno o un radical metilo, Y es un radical alquileo y a es 0 ó 1, por reacción de un a, w-dihidrogenopolidiorganosiloxano con los diéteres alílicos de bisfenoles, en presencia de los catalizadores corrientes de hidroxililación. Los polímeros así obtenidos son "fluidos termoplásticos" que deben ser transformados por reticulación en el curso de su utilización. En definitiva se observa que no se ha aportado ninguna solución satisfactoria al problema de la obtención de polímeros termoplásticos elastoméricos que presenten al mismo tiempo las notables propiedades de los cauchos de siliconas y una excelente estabilidad a la hidrólisis. El objeto de la invención reside precisamente en la solución de este problema.

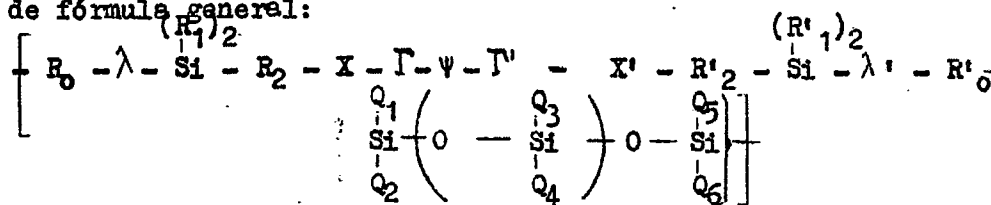
10

15

20

Más precisamente la presente invención tiene por objeto, a título de productos industriales nuevos, elastómeros termoplásticos polisiloxánicos caracterizados por el hecho de que presentan una pluralidad de motivos recurrentes de fórmula general:

25



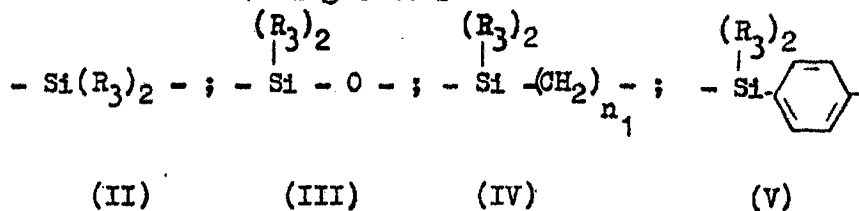
en la cual los diferentes símbolos poseen el significado siguiente:

30

. R₀ y R'₀ idénticos o diferentes representan ra-

dicales orgánicos divalentes que comprenden de dos a 10 átomos de carbono

- λ y λ' idénticos o diferentes designan un enlace valencial o uno de los agrupamientos organosilícicos siguientes



10 donde los radicales R_3 portados por el silicio son idénticos o diferentes y representan un radical metilo o un radical fenilo y n_1 es 1, 2 ó 3

- R_1, R'_1 y Q_1 a Q_6 idénticos o diferentes son radicales alquilo lineales o ramificados, eventualmente sustituidos por 1 o varios átomos de halógenos o grupos nitrilos, radicales arilos, radicales alquilarilos eventualmente sustituidos por uno o varios átomos de halógenos

- R_2 y R'_2 idénticos o diferentes representan un radical alquileno o alquilideno lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono

- X y X' idénticos o diferentes son radicales divalentes constituidos por o que contienen al menos un heteroátomo tomado del grupo formado por O, S, N, unidos a R_2 y R'_2 por el heteroátomo

- r y r' idénticos o diferentes son radicales orgánicos que comprenden de 1 a 30 átomos de carbono tomados del grupo formado por

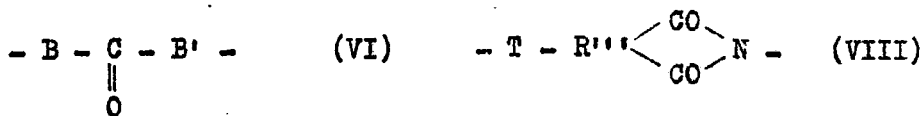
a) radicales divalentes $G<$ et $G'<$

y/o

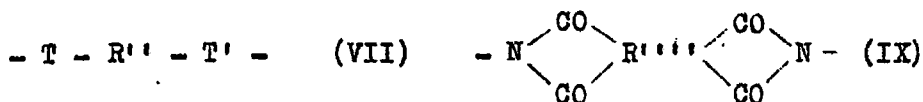
b) radicales trivalentes - G₁< et -G₁<

• φ es un radical orgánico tomado del conjunto formado por los grupos de fórmula:

5



10



en las cuales:

- B y B' representan átomos idénticos o diferentes de oxígeno o de nitrógeno

- R'' representa un enlace valencial o un radical orgánico divalente

15

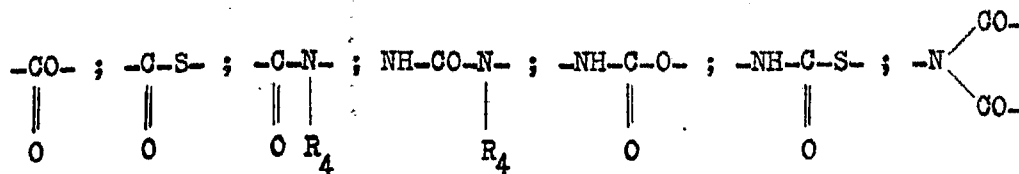
- R''' representa un radical orgánico trivalente

- R'''' representa un radical orgánico tetravalente

- T y T' representan grupos funcionales idénticos o diferentes tomados del conjunto formado por

20

los grupos de fórmula :



25

(X)

en las cuales R₄ es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono

- n es un número que va de 0 a 2000.

30

Más precisamente los diversos símbolos que figuran

en las fórmulas (I) a (X) pueden tomar los significados siguientes:

I - Radicales R_0 y R'_0
=====

5

Estos radicales representan un grupo alquileo lineal o ramificado eventualmente sustituido por 1 a 4 átomos de halógeno en particular de cloro y/o flúor; un grupo cicloalquileo eventualmente sustituido por 1 a 4 átomos de halógeno, en particular de cloro y/o de flúor.

10

Más específicamente R_0 y R'_0 simbolizan grupos etileno; propileno - 1,3; propileno-1,2; butileno-1,4; butileno-1,3; butileno-2,3; pentileno-1,5; pentileno-1,4; hexametileno; octametileno; decametileno; monocloroetileno; dicloroetileno; difluoro-1,2 etileno; ciclohexileno-1,4; ciclohexileno-1,3.

15

Con preferencia R_0 y R'_0 representan grupos alquileños lineales que comprenden de 2 a 6 átomos de carbono.

II - Radicales R_1 y R'_1 y Q_1 a Q_6 .
=====

Representan más específicamente:

20

. grupos alquilos lineales o ramificados que poseen de 1 a 10 átomos de carbono, eventualmente sustituidos por uno a cuatro átomos de cloro y/o de flúor o por un grupo nitrilo

. grupos fenilos eventualmente sustituidos por 1 a 4 átomos de cloro y/o de flúor

25

. grupos alquilarilos que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, eventualmente sustituido por 1 a 4 átomos de cloro y/o de flúor, tales como los radicales toliilos, xililos, etilfenilos.

30

Más específicamente todavía pueden citarse a título de ejemplos los radicales simbolizados por R_1 , R'_1 , Q_1 a

Q_6 , los grupos metilo; etilo; propilo; isopropilo; butilo; isobutilo; a-pentilo; t-butilo; clorometilo; diclorometilo; a-cloroetilo; a, B-dicloroetilo; fluorometilo; difluorometilo; a, B-difluoroetilo; trifluoro-3,3,3 propilo; trifluoro-4,4,4 butilo; heptafluoro-3,3,4,4,5,5 pentilo; B-cianoetilo; -cianopropilo; fenilo; p-clorofenilo; m-clorofenilo; dicloro-3,5 fenilo; triclorofenilo; tetraclorofenilo; o-,p-, o m-tolilo; a,a,a-trifluorotolilo; xililos como dimetil-2,3 fenilo; dimetil-3,4 fenilo.

5

10

Con preferencia los radicales R_1 , R'_1 , O_1 a Q_6 representan los radicales alquilos que poseen a lo sumo 6 átomos de carbono; los radicales fenilos; tolilos y xililos, eventualmente sustituidos por 1 a 4 átomos de cloro y/o de flúor.

III - Radicales R_2 y R'_2
 =====

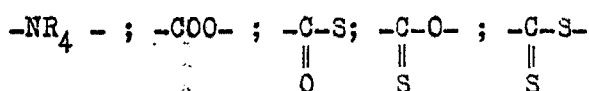
15

A título de ejemplos específicos pueden citarse los radicales metileno; etileno; propileno-1,3; propileno-1,2; etilideno; isopropileno; tetrametileno.

IV - Radicales X y X'
 =====

20

Representan oxígeno, azufre y los grupos funcionales:



V - Radicales r, r'.
 =====

25

Representan radicales tomados del grupo formado por:

1. radicales divalentes G y G' que simbolizan un radical alquileno recto o ramificado, alquilideno o cicloalquileno eventualmente sustituidos por uno o varios átomos de cloro; un radical arileno mono- o policíclico eventualmente sustituido por uno o varios radicales metilos y/o uno o varios

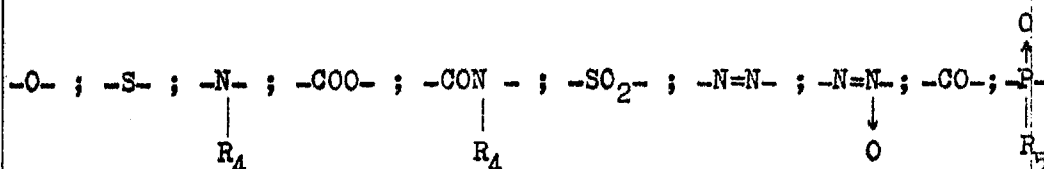
30

átomos de cloro.

5. . un radical heterocíclico saturado o no aromá-
tico, mono-o policíclico que comprende al menos uno de los
heteroátomos O, N, S, pudiendo eventualmente sustituirse es-
te radical heterocíclico por radicales metilos.

10 Por "radical heterocíclico policíclico" se desig-
na un radical que comprende al menos dos heterocíclicos o al
menos un heterocíclico asociado a por lo menos un ciclo hidro-
carbonado aromático o no, formando el conjunto un sistema
orto- u orto- y pericondensado. Se conservará el mismo signifi-
cado en lo sucesivo para esta expresión.

15 . una cadena de varios radicales alquileo y/o ci-
cloalquileo y/o arileno y/o heterocíclico divalentes, unidos
entre sí por un enlace valencial y/o por al menos uno de los
agrupamientos divalentes siguientes:



(XI)

20 (donde R₅ representan un radical alquilo que posee de 1 a 4
átomos de carbono tales como metilo, etilo, n-propilo, n-buti-
lo; un radical ciclohexilo; un radical fenilo),
y/o por un grupo alquileo o alquilideno que posee de 1 a 4
25 átomos de carbono tal como: metileno, etileno, isopropilideno.

Entre los radicales divalentes que acaban de men-
cionarse G y G' representan más particularmente todavía:

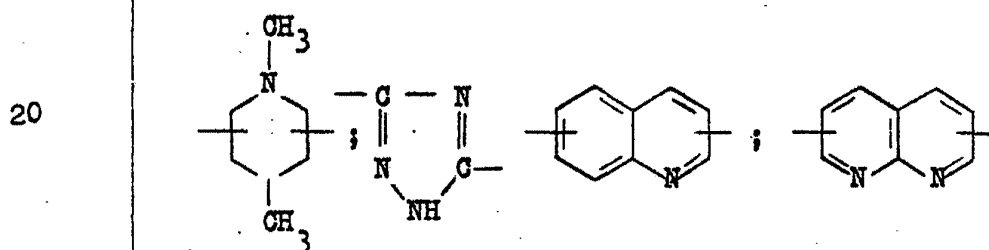
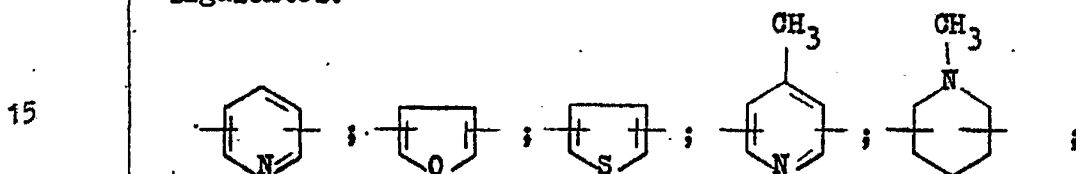
30 a) un radical alquileo o alquilideno que posee de 1 a 12 áto-
mos de carbono; un radical cicloalquileo que posee de 5 a 8
átomos de carbono.

A título ilustrativo pueden citarse los radicales metileno; etileno; propileno; butileno; hexametileno; ciclohexileno,

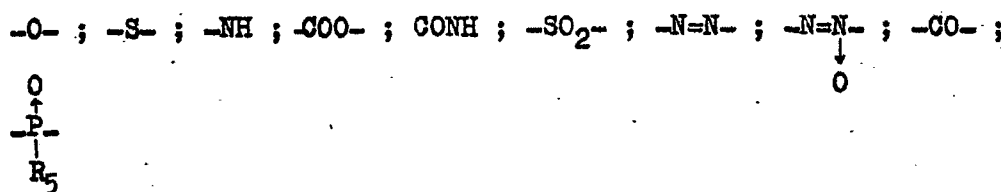
5 b) un radical arileno tal como m-fenileno; p-fenileno; toluileno tal como metil-5 fenileno-1,3; metil-2 fenileno-1,4; un radical xilileno tal como dimetil-1,2 fenileno-3,6; naftileno; antracenileno,

10 c) un radical heterocíclico saturado o nó o aromático que comprende uno o varios heteroátomos O, N, S y 4 a 6 átomos en el ciclo, eventualmente sustituido por uno o dos grupos metilos.

A título ilustrativo pueden citarse los radicales siguientes:



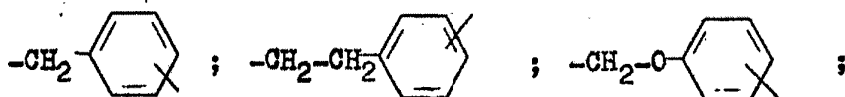
25 d) un radical divalente constituido por una cadena de 2 a 4 grupos seleccionados entre los definidos bajo a) y/o b) y/o c) unidos entre sí por enlace valencia y/o por al menos uno de los grupos



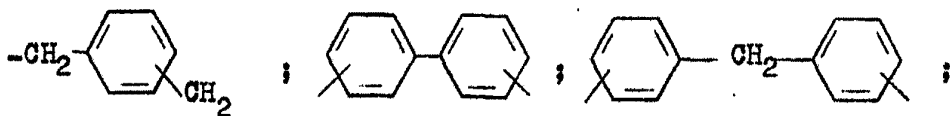
y/o por un grupo alquileno o alquilideno que posee de 1 a 4 átomos de carbono tales como los ya citados.

Como ejemplos de tales grupos pueden citarse los radicales siguientes:

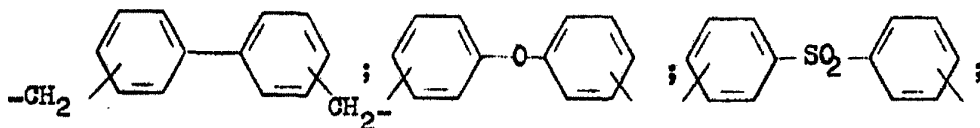
5



10



15



20

A título preferente G y G' representan un radical alquileno o alquilideno que posee de 1 a 6 átomos de carbono, un radical ciclohexileno; un radical m-o p-fenileno; tolileno; xilileno; un radical formado por dos grupos fenileno unidos entre sí por un enlace valencial, un grupo alquileno o alquilideno que posee de 1 a 4 átomos de carbono (metileno, etileno; propileno; isopropileno); un átomo de oxígeno; un grupo -NH- ; -SO₂- ; -C(=O)-NH- ; -CO-

25

2. Los radicales trivalentes G₁ y G'₁ que representan más particularmente:

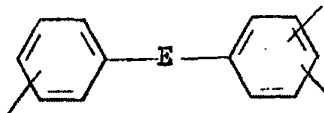
30

- un radical bencenotriilo tal como bencenotriilo-1,2,4

- un radical naftalenotriilo tal como naftalenotrii-
10-2,3,6

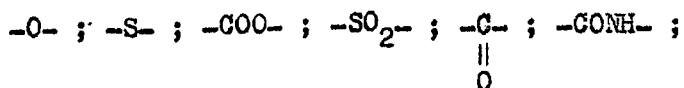
- un radical de fórmula:

5



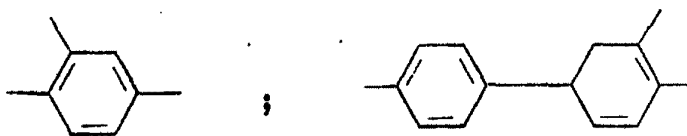
en la cual E representa un enlace valencial o un grupo alqui-
leno o alquilideno que posee de 1 a 4 átomos de carbono ta-
les como los ya citados; o un grupo

10

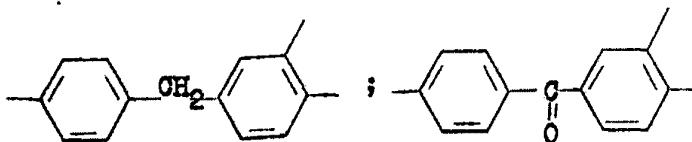


Entre los grupos trivalentes G₁ y G'₁ represen-
tan más preferentemente los grupos:

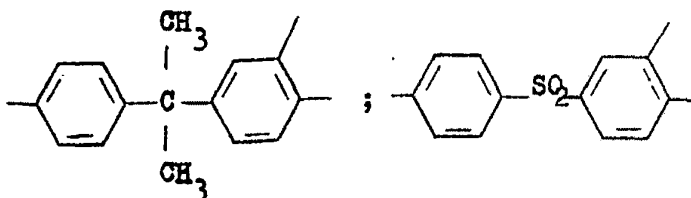
15



20



25



30

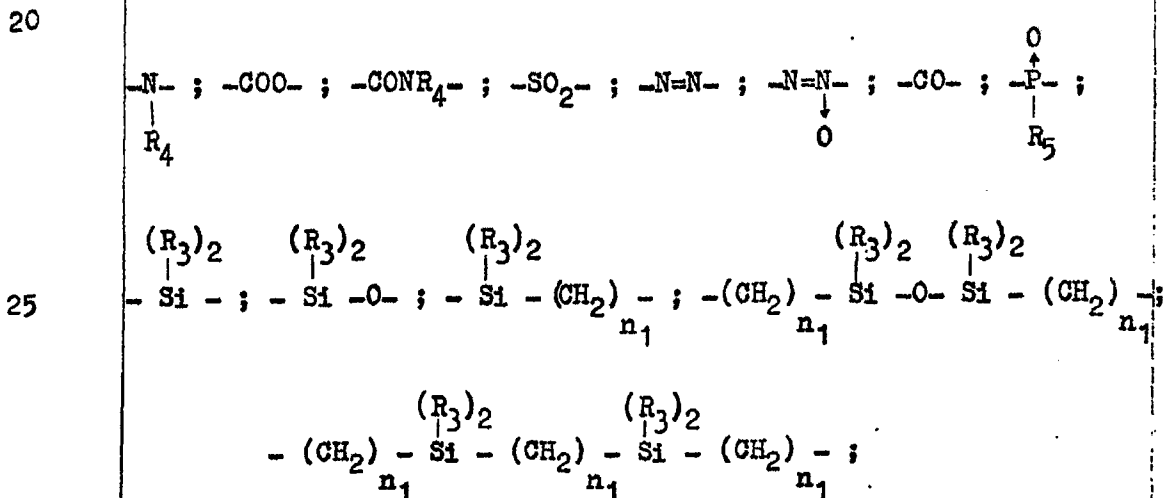
VI - Radical R''

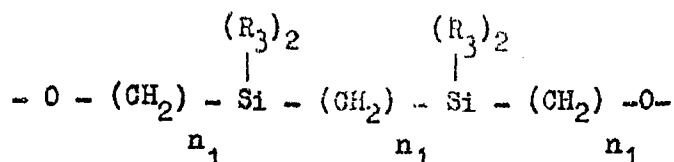
Designa más particularmente:

5 1. un radical alquileo lineal o ramificado o alquilideno; un radical cicloalquileo; un radical arileno mono-o policíclico eventualmente sustituido por uno o varios radicales alquilos que posean de 1 a 4 átomos de carbono tales como los ya citados y/o por uno o dos grupos funcionales: nitrilo, amida, nitro, éster (en particular metilcarboniloxi y metoxicarbonilo), alcoxi, hidroxilo, amina, hidroxicarbonilo y/o por uno o varios átomos de halógenos y en particular de bromo, cloro, flúor,

10 2. un radical heterocíclico saturado o nó, aromático mono-o policíclico que comprende al menos uno de los heteroátomos O, N, S, eventualmente sustituido por radicales metilos,

15 3. una cadena de varios radicales tales como los definidos bajo 1) y/o 2) unidos entre sí por un enlace valencial y/o un átomo de oxígeno y/o de azufre y/o por al menos uno de los grupos:





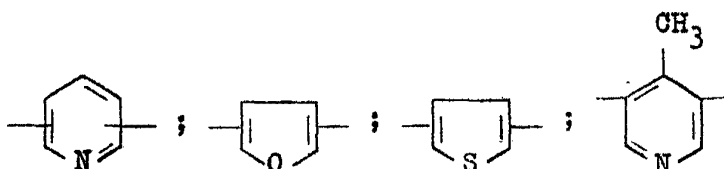
5 donde R_3 , R_4 , R_5 y n_1 poseen los significados dados ya más arriba, y/o por un radical alquileo o alquilideno que posea de 1 a 4 átomos de carbono tales como los ya citados.

Entre los radicales que acaban de mencionarse R'' representa más particularmente:

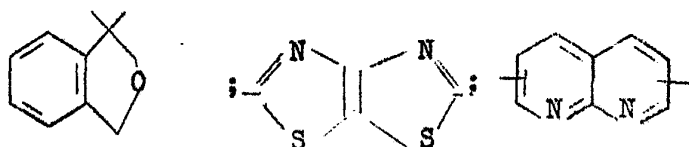
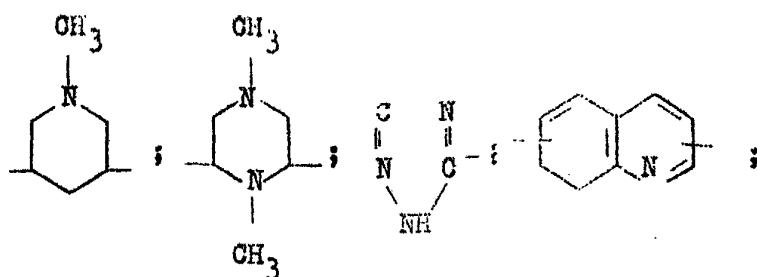
10 a) un radical alquileo lineal o ramificado o alquilideno que tenga a lo sumo 12 átomos de carbono; cicloalquileo con 5 a 8 átomos de carbono en el ciclo. A título ilustrativo pueden citarse los radicales metileno; etileno; etilideno; propileno-1,3; isopropilideno; butileno; ciclohexileno; hexametileno; dodecametileno.

15 b) un radical fenileno, toilileno, xilileno, naftileno, antracenileno, eventualmente sustituidos por uno o varios átomos de cloro; grupos nitrilo; amida; éster; (en particular metilcarbonilo y metoxicarbonilo) alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono (metoxi por ejemplo).

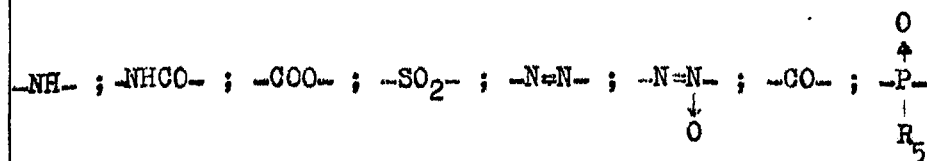
20 c) un radical heterocíclico saturado o no o aromático y que comprende en tanto que heteroátomo, uno o dos átomos de nitrógeno y/o de oxígeno y/o de azufre y que contiene de 4 a 6 átomos en el ciclo; eventualmente sustituido por uno o dos grupos metilos. A título ilustrativo pueden citarse los radicales siguientes



30

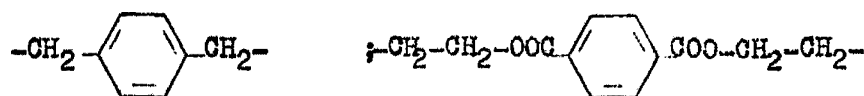
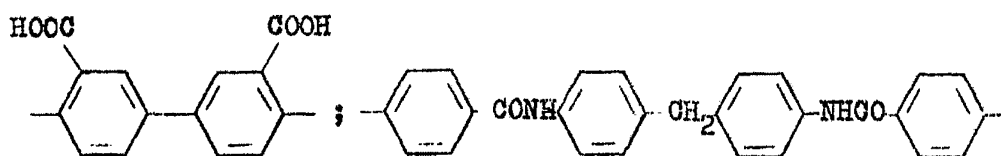


15 d) un radical divalente constituido por una cadena de 2 a 4 grupos seleccionados entre los que se definen en los párrafos a) y/o b) y/o c) y unidos entre sí por un enlace valencial y/o un átomo de azufre y/o de oxígeno y/o por al menos un grupo de fórmula:



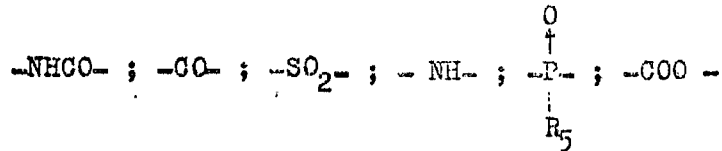
y/o por un grupo alquileno o alquilideno que posee de 1 a 4 átomos de carbono tales como los ya citados.

20 A título ilustrativo pueden citarse los grupos ya indicados para G_1 y G'_1 a los cuales pueden agregarse los grupos de fórmulas:



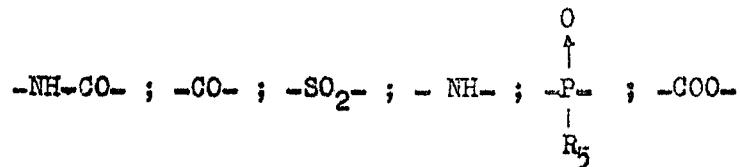
Con preferencia R" representa un radical alquileo que posee de 1 a 8 átomos de carbono; un radical ciclohexileno; un radical m-o p-fenileno; un radical divalente que comprende de 2 a 4 grupos fenilenos unidos entre sí por un enlace valencial y/o un átomo de oxígeno y/o los grupos:

5



y/o por un grupo metileno y/o isopropileno; un radical que comprende dos grupos alquilenos que poseen de 1 a 4 átomos de carbono unidos a un ciclo bencénico por un enlace valencial y/o un átomo de oxígeno y/o los grupos:

10



15

VII - Radicales R" y R"".

Simbolizan los radicales multivalentes siguientes:

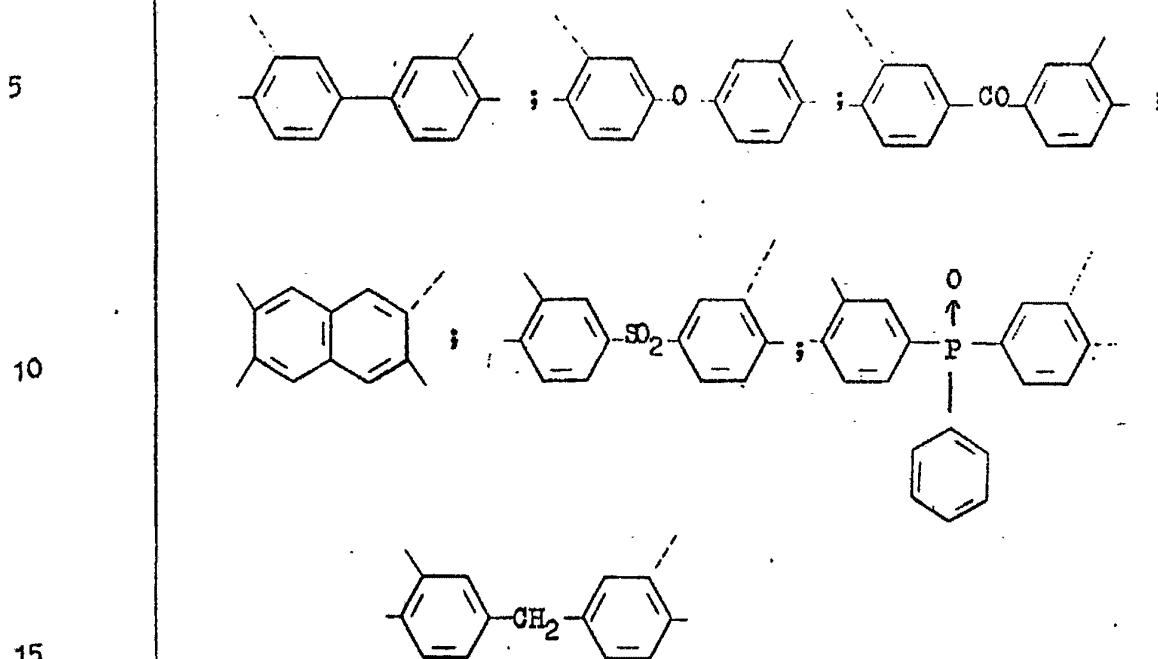
1. un radical hidrocarbonado alifático saturado lineal o ramificado que posee de 2 a 20 átomos de carbono,
2. un radical hidrocarbonado cicloalifático saturado que comprende de 5 a 6 átomos de carbono,
3. un radical heterocíclico saturado o no o aromático que contiene al menos uno de los átomos O, N, S y de 4 a 6 átomos en el ciclo,
4. un radical aromático, mono- o policíclico en el cual los ciclos están condensados o unidos entre sí por un enlace valencial y/o un radical alquileo o alquilideno que posee de 1 a 4 átomos de carbono y/o un átomo de oxígeno y/o

20

25

30

§) un radical aromático mono- o policíclico tal como los radicales bencenotriilo-1,2,4; bencenotetrailo-1,2,4,5; los radicales de fórmulas

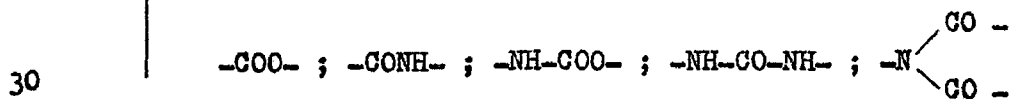


Con preferencia R''' y R'''' representan radicales tri- o tetravalentes que comprenden uno o dos núcleos fení-
 los unidos entre sí por un enlace valencial, por un átomo
 de oxígeno, un radical metileno; un radical isopropilideno;
 un grupo



VIII - Radicales T y T'

Representan con preferencia una de las funciones:



X - n se halla con preferencia comprendido entre 3 y 500.

Entre los compuestos de fórmula (I) se reivindican más particularmente aquellos para los cuales los diversos radicales de dicha fórmula poseen los significados siguientes:

- $R_0 = R'_0$ es un radical alquileno lineal que posee de 2 a 6 átomos de carbono

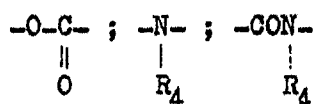
- $\lambda = \lambda'$ es un enlace valencial

- $R_1 = R'_1$ es un radical alquilo que posee de 1 a 6 átomos de carbono eventualmente sustituidos por uno a 4 átomos de cloro y/o de flúor; un radical fenilo, tolilo y xililo eventualmente sustituido por 1 a 4 átomos de cloro y/o de flúor

- Q_1 a Q_6 idénticos o diferentes poseen el mismo significado que R_1

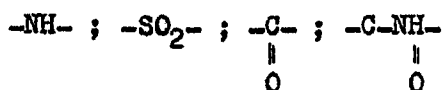
- $R_2 = R'_2$ es un radical metileno o etileno

- $X = X'$ es un átomo de oxígeno, de azufre o uno de los radicales



Siendo R_4 hidrógeno o un grupo metilo o etilo

- $G = G'$ es un radical alquileno o alquilideno que posee de 1 a 6 átomos de carbono; un radical ciclohexileno; un radical fenileno; tolileno; xilileno bencileno; un radical formado por dos grupos fenilenos unidos entre sí por el enlace valencial, un grupo alquileno o alquilideno que posee de 1 a 4 átomos de carbono; un átomo de oxígeno; un grupo

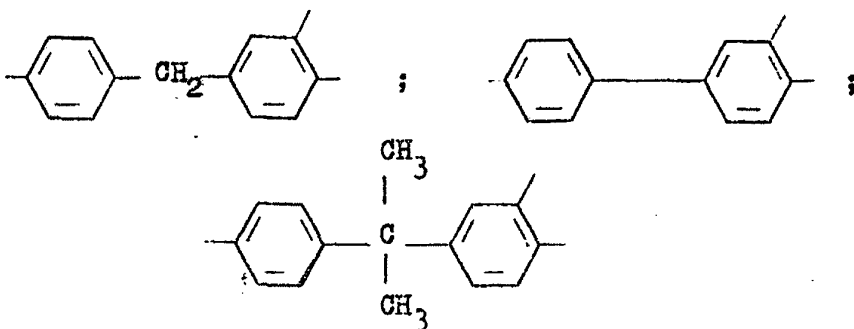


- G₁ = G'₁ es un radical benceno-triilo-1,2,4 o uno de los radicales siguientes:

5



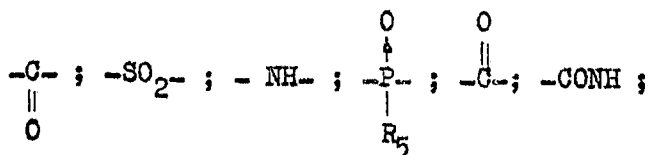
10



15

- Rⁿ representa un radical alquilenos que posee de 1 a 8 átomos de carbono; un radical ciclohexileno; un radical fenileno; un radical tolileno; un radical xilileno; un radical divalente que comprende 2 a 4 grupos fenileno unidos entre sí por un enlace valencial, un átomo de oxígeno o los grupos:

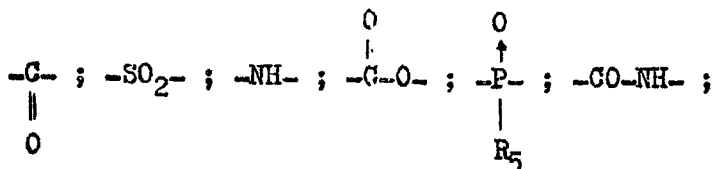
20



25

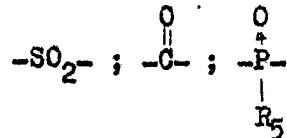
o un grupo alquilenos o alquilideno que comprende de 1 a 4 átomos de carbono; un radical divalente que comprende 2 grupos alquilenos que poseen de 1 a 4 átomos de carbono unidos a un grupo fenileno por un enlace valencial, un átomo de oxígeno o uno de los grupos

30



- R''' y R'''' representan radicales tri- o tetra-
valentes que comprenden uno o dos núcleos bencénicos unidos
entre sí por un enlace valencial, un átomo de oxígeno, un ra-
dical metileno; un radical isopropilideno; un grupo

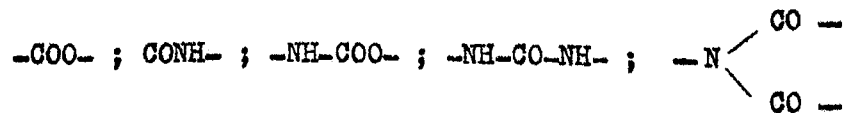
5



- n se halla comprendido entre 10 y 200 y más par-
ticularmente entre 10 y 80.

10

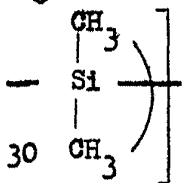
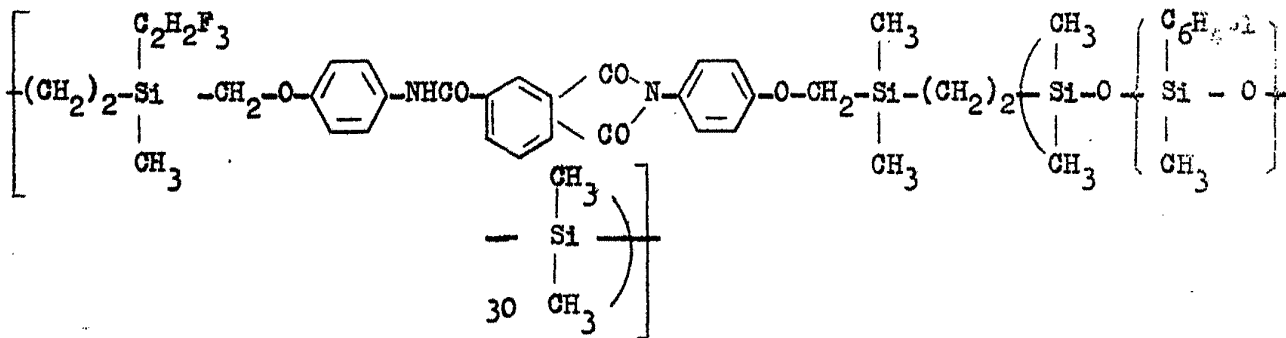
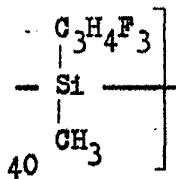
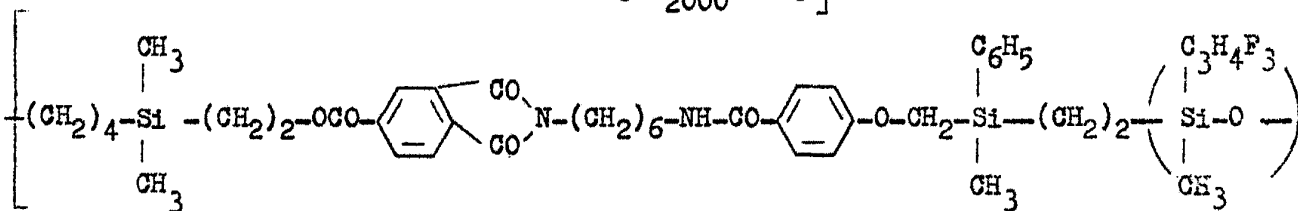
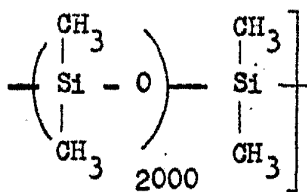
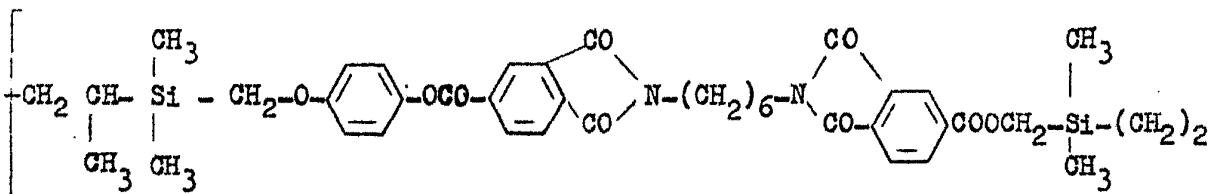
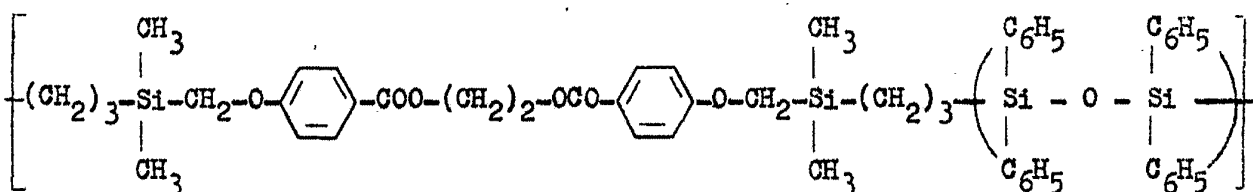
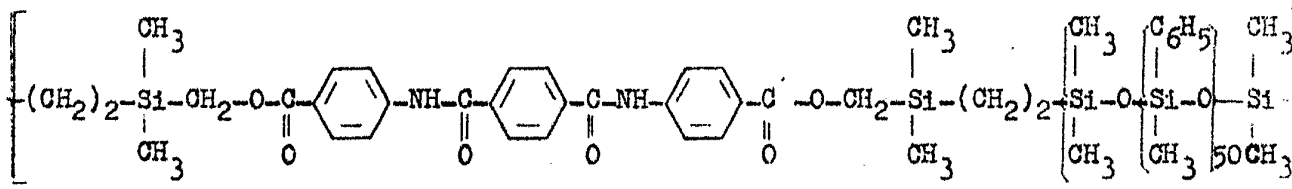
- T y T' representan una de las funciones

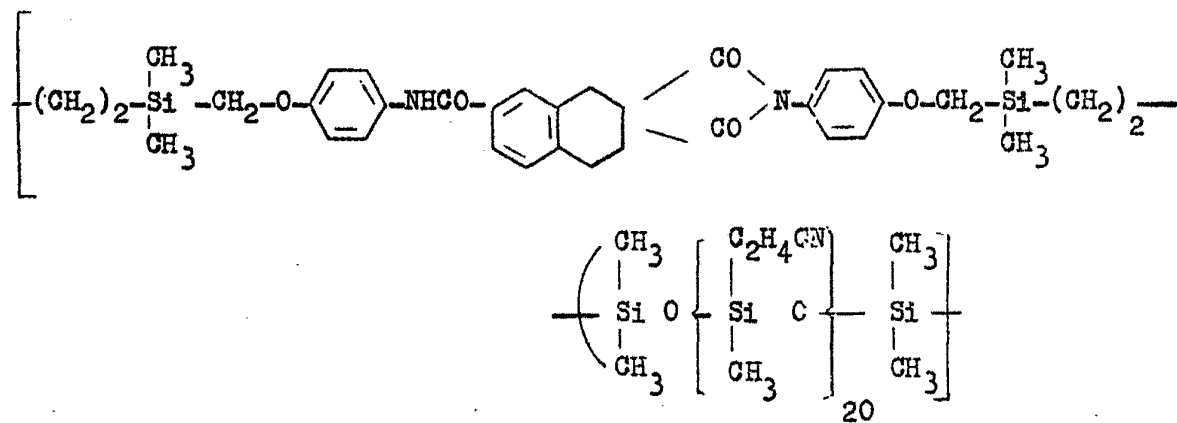
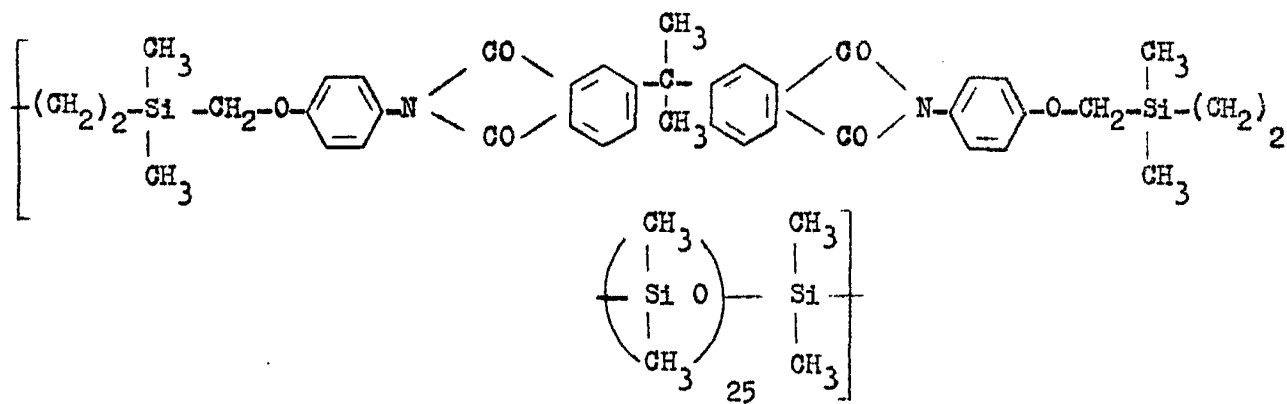
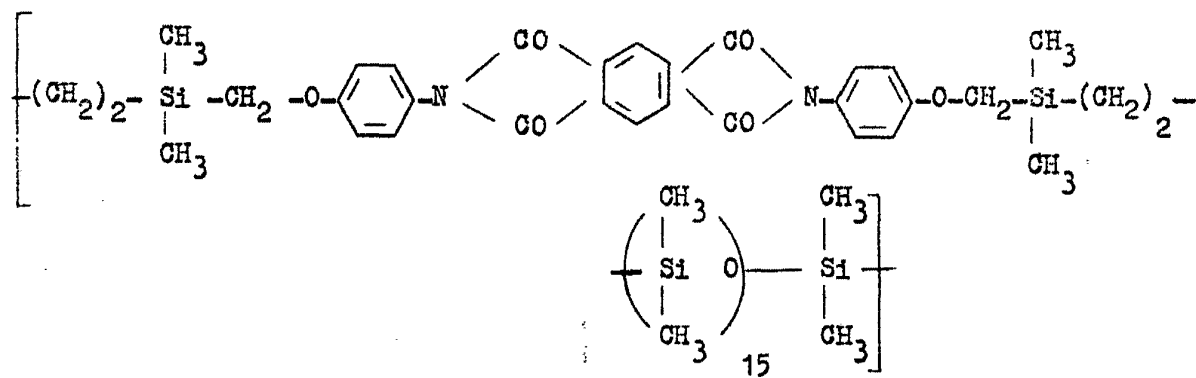
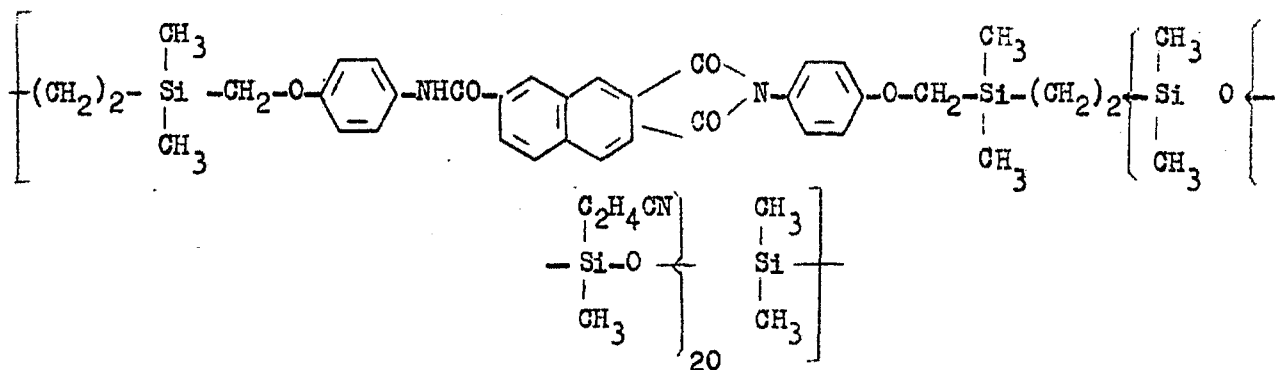


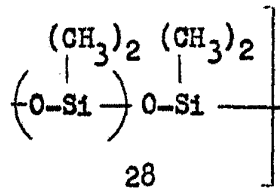
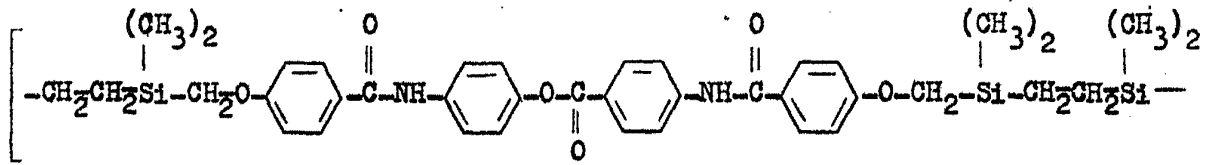
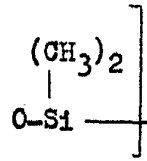
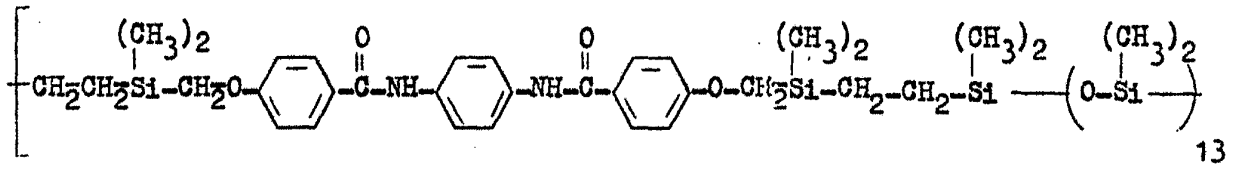
- B = B' es un átomo de oxígeno

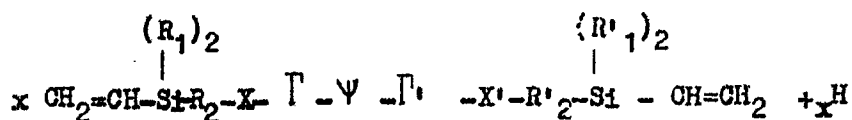
15

Como ejemplo específico de compuestos de fórmulas
(I) pueden citarse los que comprenden una pluralidad de moti-
vos recurrentes de fórmulas:

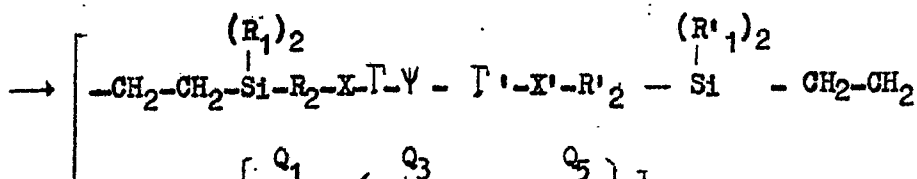
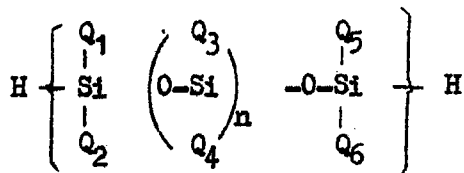




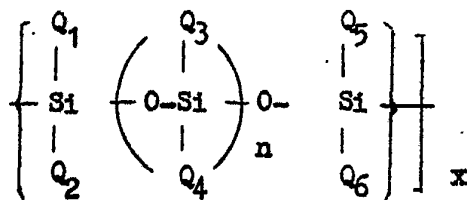




5



10



15

Más específicamente R y R' representan: radicales alcenilos lineales o ramificados eventualmente sustituidos por uno o varios átomos de halógenos, en particular de cloro y/o flúor; radicales cicloalquenilos eventualmente sustituidos por uno o varios átomos de halógenos, en particular de cloro y/o de flúor.

20

Más específicamente aún R y R' representan con preferencia radicales alquenilos lineales que poseen de 2 a 6 átomos de carbono y más preferentemente todavía radicales de doble enlace etilénico terminal.

25

Como ejemplos específicos de radicales R y R' pueden citarse los radicales: vinilo; alilo; propeno-2 ilo-1; propeno-2 ilo-2; buteno-3 ilo-1; buteno-2 ilo-1; buteno-1 ilo-1; penteno-2 ilo-1; penteno-2 ilo-2; penteno-4 ilo-1; penteno-4 ilo-2; hexeno-5 ilo-1; octeno-7 ilo-1; α-clorovinilo; α,β-dicloro-vinilo; α,β-difluorovinilo; ciclohexeno-3 ilo-1; ciclohexeno-2 ilo-1.

30

A - Condiciones de la reacción de polindición.

La reacción del compuesto (XIV) con el compuesto (XV) se conduce en las condiciones habitualmente utilizadas en el curso de la adición de los compuestos de grupos = Si-H sobre los compuestos etilénicos de cf. W NOLL chemistry and technology de Silicones (1968) páginas 49 y siguientes.

Así pues la reacción de hidrosililación puede conducirse mediante caldeo de los reactivos entre 150 y 350°C bajo presión autógena, en ausencia de catalizadores. Puede operarse igualmente en presencia de los catalizadores corrientes, lo que permite la utilización de temperaturas menos elevadas, del orden de 0 a 200°C y un desarrollo más rápido de la reacción a presión normal.

Como catalizadores puede recurrirse a generadores de radicales libres tales como los compuestos peroxídicos (peróxidos de acilo, peróxidos de alquilo, perésteres por ejemplo) o los compuestos azo. Como especies ilustrativas de estos compuestos pueden citarse: el peróxido de bencilo; el peróxido de acetilo; el peróxido de lauroilo; el perbenzoato de t-butilo; el peracetato de t-butilo; el peróxido de t-butilo; el N,N'-azo-bis-isobutironitrilo. Se obtiene el mismo efecto cuando se opera bajo irradiación ultravioleta en lugar de conducir la reacción en presencia de catalizadores generadores de radicales libres.

Otro grupo de catalizadores a los cuales puede recurrirse para preparar los elastómeros termoplásticos de la invención, está constituido por los metales del grupo VIII de la clasificación periódica de los elementos (cf Handbook of chemistry and Physics 53ª Ed.) y sus derivados minerales u orgánicos. Entre estos metales pueden citarse en particular

Pt, Ru, Rh, Pd, Ir. Los metales nobles son particularmente idóneos, y muy especialmente el platino. Pueden utilizarse en forma elemental o en forma de sales de ácidos minerales, en particular de halogenuros; de sales de ácidos orgánicos o de complejos. Tales catalizadores se han descrito en la literatura cf. por ejemplo: patentes americanas 2 637 738; 2 632 013; J.L. SPEIER y al J. Am. Chem. Soc. 79, p 974 y siguientes (1957); A.J. CHALK y al J. Am. Chem. Soc. 87, 16 (1965).

Entre estos catalizadores a base de metales del grupo VIII, son particularmente convenientes aquellos a base de platino y se utilizan de forma preferente. Pueden adoptar diversas formas bien conocidas en la literatura técnica. Así se pueden utilizar los diversos catalizadores a base de platino elemental finamente dividido depositado o no sobre soportes variados tales como negro de carbón, aluminio, sílice; catalizadores de este tipo se han descrito en particular en la patente americana 2 970 150. Otra familia de catalizadores de platino está constituida por el ácido cloroplatínico (cf. patente americana 2 823 218) y los compuestos derivados del mismo, tales como los cloroplatinatos alcalinos (cf. J.L. SPEIER loc. cit.); compuestos obtenidos por reacción del ácido cloroplatínico con alcoholes éteres o aldehidos (patente americana 3 220 972), olefinas (patente americana 3 159 601), ciclopropano (patente americana 3 159 662). Pueden igualmente utilizarse los complejos de los halogenuros de platino con compuestos donadores de dobletes electrónicos tales como las fosfinas, por ejemplo el bis (tributilfosfino) dicloroplatino (II); el bis (trifenilfosfino) dicloroplatino (II) (cf. A.J. CHALK y al loc. cit.). El platino elemental

depositado sobre carbono y el ácido cloroplátinico y sus derivados con los catalizadores al platino utilizados preferentemente en la presente invención.

5 La reacción de hidrosililación puede conducirse en ausencia de disolvente o por puesta en contacto de los reactivos y eventualmente del catalizador en un medio orgánico constituido por un disolvente o un diluyente inerte en las condiciones de la reacción. A este título pueden utilizarse en particular hidrocarburos alifáticos saturados: pentano, hexano,
10 heptano; hidrocarburos cicloalifáticos saturados (ciclohexano); hidrocarburos aromáticos: benceno, tolueno; hidrocarburos halogenados: cloroformo; dicloroetano; clorobenceno; alcoholes: etanol; propanol; isopropanol; éteres: tetrahydrofurano; ésteres: acetato de metilo; acetato de etilo, acetato de
15 butilo. La elección del medio de reacción depende de la naturaleza de los reactivos de partida y de la temperatura a la cual se desarrolle la reacción. Esta última puede desarrollarse en solución o en suspensión según que uno o los dos reactivos sean solubles o insolubles en el medio escogido.

20 Las cantidades relativas de los compuestos de fórmula (XIV) que se denominarán más adelante "monómero dialcenilsilano" o "dialcenilsilano" y de α, ω -dihidrogenopolisiloxano, que se designará por el término "monómeros dihidrógeno", pueden variar en amplios límites. Así, la cantidad relativa de
25 los reactivos expresados por la relación del número de los grupos alcenilos aportados por el monómero dialcenilsilano con respecto al número de los átomos de hidrógeno activos aportados por el monómero dihidrógeno puede variar de 2 a 0,5. Sin embargo para obtener polímeros de elevados pesos moleculares
30 es preferible que la relación definida anteriormente sea próxi-

5 ma a 1, pudiendo utilizarse en este caso un ligero exceso de uno u otro de los reactivos. Así la relación grupo alcenilo/H puede variar entre 1,2 y 0,8. En este caso el peso molecular del elastómero termoplástico de la invención puede ajustarse llegado el caso al valor deseado por intervención de un agente limitador de cadena consistente en un compuesto silíceo que comprende un solo grupo = Si-H o en un compuesto orgánico u organosilícico que comprende un solo doble enlace etilénico.

10 Aunque cualquier compuesto de grupo = Si-H pueda utilizarse como limitador de cadena, se citará muy particularmente el trimetilsilano; el trietilsilano; el tri-n-propilsilano; el dietilmetilsilano.

15 Entre los limitadores de cadena de grupo alcenilo se recurre con preferencia a los compuestos organosilícicos tales como el trimetilvinilsilano; el trietilvinilsilano; el aliltrimetilsilano, aunque se pueda, sin salir del marco de la presente invención, recurrir a compuestos monoinsaturados orgánicos tales como acetato de vinilo, estireno o alilbenzeno.

20 La cantidad de agente limitador de cadena está determinada en función del peso molecular deseado para el elastómero termoplástico, según las reglas bien conocidas por el experto en la química de los polímeros.

25 Cuando se utiliza un catalizador para conducir la reacción de hidrosililación, la cantidad utilizada puede variar en límites muy amplios según la naturaleza de los catalizadores, la naturaleza de los reactivos implicados y las condiciones de la reacción. En el caso en que se utilice un generador de radicales libres puede utilizarse por ejemplo 1×10^{-4}

30

a 0,1 mol de catalizador por mol de monómero dialquenilasilano, aunque se pueda salir sin inconveniente de estos límites. Si el catalizador es uno de los metales citados más arriba o un derivado de estos metales, en particular el platino, la cantidad de catalizador, expresada en átomo-gramo de metal por grupo alquenilo presente en el monómero dialquenilo, puede variar entre 10^{-6} y 10^{-1} átomo-gramo de metal por grupo alquenilo y con preferencia entre 10^{-5} y 10^{-2} .

Como ya se ha indicado, la temperatura de la reacción puede variar en amplios límites según que se opere en presencia o no de un catalizador o, en el primer caso, según la naturaleza y la cantidad del catalizador utilizado. Globalmente la temperatura puede variar entre 0 y 300°C y preferentemente entre 20 y 250°C. El empleo de catalizadores al platino permite operar a temperaturas del orden de 10 a 200°C. La reacción puede igualmente conducirse a presión superior, inferior o igual a la presión atmosférica.

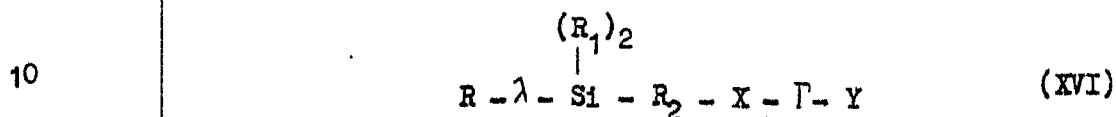
Para preparar elastómeros elásticos de fórmula (I) en la cual R" es un radical arileno que comprende uno o varios grupos funcionales tales como los especificados anteriormente es preferible utilizar compuestos de fórmula (XIV) en los cuales los grupos funcionales portados por los radicales arileno R" son inertes respecto del dihidrogenosiloxano en las condiciones de la reacción. Para obtener compuestos de fórmula (I) en la cual R" representa un radical arileno sustituido por un grupo funcional susceptible de reaccionar con el dihidrogenosiloxano (por ejemplo un grupo amino), se utiliza un compuesto de fórmula (XIV) en la cual el o los grupos funcionales portados por los grupos arilenos R" son bloqueados en forma de grupos inertes, y después liberados

por tratamiento del polímero obtenido tras la hidroxilación (por ejemplo por hidrogenación de grupos nitro en amino de forma conocida).

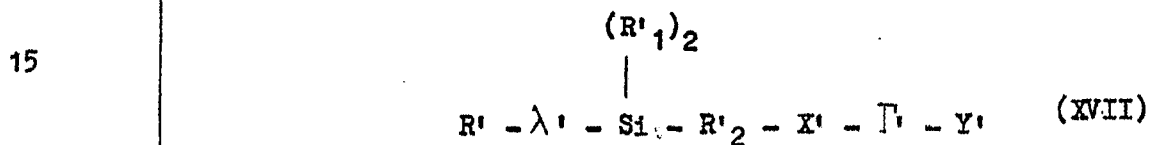
B - Monómeros utilizados en la reacción de poliadición.

5 1. - Los monómeros dialcenilsilanos de fórmula (XIV) son compuestos preparados por reacción.

a) de un compuesto organosilícico de fórmula:



solo o asociado a un compuesto de fórmula:



con

20 b) un compuesto de fórmula general



en las cuales:

25 . R, R₁, R₂, X, Γ, R', R'₁, R'₂, X', y λ' y λ' poseen la significación dada anteriormente

. Y e Y' representan las funciones:



30





5



10

donde R_4 tiene el significado ya dado y R_6 representa un átomo de hidrógeno o un radical alquileo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono: metilo; etilo; propilo; butilo. Cuando Y e Y' representan las funciones (a) a (f), r y r' representan G y G' definidos anteriormente por la fórmula (I); cuando Y e Y' representan la función (g) r y r' representan G_1 y G'_1 .

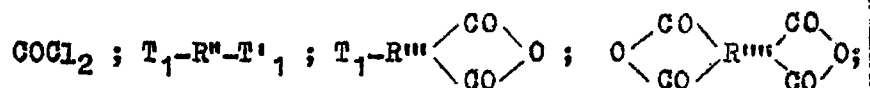
15

. E representa el grupo divalente $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \\ \text{O} \end{array}$, y los radicales R'' ; R''' y R'''' tales como se definen para las fórmulas (VII) a (IX).

20

. T_1 y T'_1 idénticos o diferentes representan un átomo de cloro o una de las funciones definidas para Y e Y', representando $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ cuando T_1 y T'_1 un átomo de cloro y R''' y R'''' cuando T_1 y T'_1 representan uno o dos funciones anhídrido. Por consiguiente, los compuesto difuncionales (XVIII) pueden representarse más precisamente por las fórmulas:

25



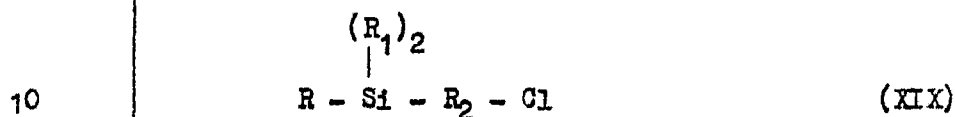
30

La preparación de los monómeros dialcanisilanos, que no constituye uno de los objetos de la presente invención, por reacción de los compuestos de fórmulas (XVI) y (XVII) con los compuestos difuncionales (XVIII) puede realizarse utilizando los principios generales de la química bien conocidos por el experto en la técnica en cuanto a la reacción de los

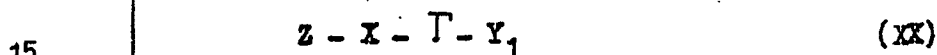
ácidos o de sus derivados (cloruros, anhídridos, ésteres) con las funciones alcohol, tiol, amina isocianato; o de las funciones isocianatos con las funciones alcohol, amina o tiol.

Preparación de los compuestos XVI y XVII.

5 Los compuestos monoalcenilsilanos funcionales de fórmulas (XVI) y (XVII) utilizados para preparar los monómeros dialcenilsilanos se obtienen según un procedimiento que utiliza la reacción de un compuesto de fórmula general:



en la cual R, R₁, R₂ poseen los significados ya dados con un compuesto de fórmula:

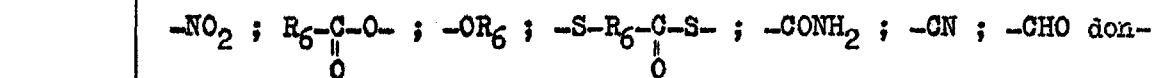


en la cual:

X y r poseen los significados ya mencionados y T representa un átomo de hidrógeno; un metal alcalino tal como Na, K o Li; un grupo amonio cuaternario de fórmula

20 $(R_6)_3 - NH -$ donde R₆ posee la significación ya dada para la función (a).

Y₁ posee los significados dados para Y e Y' en las fórmulas (XVI) y (XVII) y puede ser además un grupo funcional precursor de Y e Y' tal como los grupos:



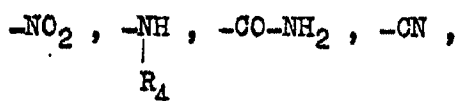
de R₆ posee la significación ya formulada.

30 Cuando X representa un átomo de oxígeno, un átomo

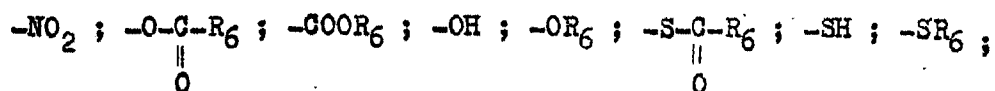
mo de azufre o un agrupamiento carboxílico o tiocarboxílico, Z es preferentemente un átomo de sodio, o de potasio o de litio, o incluso un agrupamiento amonio $[(R_6)_3NH]$. Por comodidad las sales alcalinas y las sales de aminas terciarias de los ácidos o de los fenoles han sido representadas por una fórmula que utiliza enlaces covalente. Innecesario es decir que estos compuestos pueden utilizarse bajo forma iónica.

Innecesario es decir que el grupo Y_1 debe ser inerte en la reacción de condensación del compuesto (XIX) con el compuesto (XX) y que se seleccionará un grupo Y_1 no susceptible de reaccionar ya sea con el cloro del compuesto (XIX) o bien con el grupo Z-X del compuesto (XX). El técnico en la materia es libre de escoger convenientemente los grupos Y_1 aplicando las leyes generales de la química. Cuando Y_1 es un precursor de las funciones Y, el compuesto de función Y se obtendrá por transformación de Y_1 por medio de las reacciones corrientes tales como hidrogenación, hidrólisis, saponificación etc.

A título indicativo cuando Z - X - representa un agrupamiento que contiene un átomo de metal alcalino o un agrupamiento amonio cuaternario, Y_1 puede ser uno de los agrupamientos funcionales siguientes:



Cuando Z - X - representa un agrupamiento amino, el agrupamiento Y_1 puede ser:



-CONH₂ ; -ON.

5 Los compuestos organosilícicos (XIX) pueden obtenerse según los métodos generales de obtención de derivados organosilícicos con agrupamientos cloroalquilos. Se preparan habitualmente a tal efecto cloroalquilclorosilanos que se transforman por síntesis magnésica en los compuestos organosilícicos etilénicos correspondientes. Estos métodos se describen por ejemplo en el tratado de Baborn: Organosilicons compounds p. 379-381 (1960).

10 A título puramente ilustrativo pueden citarse entre los compuestos organosilícicos (XIX) los compuestos siguientes:

- 15 - vinildimetilclorometilsilano
- alildimetilclorometilsilano
- vinildifenilclorometilsilano
- alildifenilclorometilsilano
- vinildimetilcloropetilsilano
- vinildimetilcloropropilsilano
- 20 - buteno-1 il dimetilclorometilsilano
- tricloro-1,2,2 vinil dimetilclorometilsilano
- vinilmetilfenilclorometilsilano
- γ -cianopropil, vinilmetilclorometilsilano
- tetrametil-1,1,3,3,vinil-3, clorometil-1 disiloxano
- 25

Los compuestos de fórmula (XX) pueden ser compuestos aminados tales como:

30 p-etoxicarbonilfenil metilamina, p-nitrofenilmetilamina, N-metil, amino-4 nitro-4'difenilmetano; o incluso sales alcalinas, o sales de aminas terciarias de ácidos carboxílicos,

tales como: ácido p-metoxibenzoico, el monoéster etílico del ácido tereftálico, el monoéster metílico del ácido dicarboxi-4,4'difenilmetano, ácido p- o m-nitrobenzoico, ácido dinitro-3,4 benzoico, ácido p-nitrotiobenzoico.

5 Estos compuestos (XX) pueden igualmente ser alcoholatos o tiolatos alcalinos tales como las sales de los compuestos siguientes: p-hidroxibenzoato de metilo; p-hidroxinitrobenzenceno; hidroxil-4, nitro-4'difenilmetano, hidroxil-4, etoxil-4'difeniléter, mercapto-4 benzoato de etilo, mercapto-4
10 nitrobenzenceno, mercapto-4 etoxibenzenceno; el éster etílico del ácido tioglicólico, el éster metílico del ácido hidroxil-4 butanóico.

Las reacciones de condensación del compuesto organosilícico (XIX) y del compuesto (XX) se efectúan según los procedimientos generales descritos en la literatura y se refieren a las reacciones de sustitución nucleofílica que utilizan un compuesto organosilícico de agrupamiento cloroalquilo
15 (Eaborn : organosilicon compounds p. 393; 411; 412; 413 (1960) y patentes americanas 2 783 262; 2 783 263; 2 833 802).

20 Como ejemplos de compuestos (XVI) ó (XVII) que sirven para la preparación de los dialfenilsilanos de fórmula (XIV) pueden citarse:

- amino-1, (vinildimetilsililmetoxi)-4 benzenceno
- hidroxil-1, (vinildimetilsililmetoxi)-4 benzenceno
- mercapto-1 (vinildimetilsililmetoxi)-4 benzenceno
- 25 - carboxil-1 (vinildimetilsililmetoxi)-4 benzenceno
- cloruro del ácido (vinildimetilsililmetoxi)-4 benzoico
- 30 - metoxicarbonil-1 (vinildimetilsililmetoxi)-4

- benceno
- isocianato-1 (vinildimetilsililmetoxi)-4 benceno
 - amino-1 (vinildimetilsilil-2, etoxi)-4 benceno
 - hidroxil-1 (vinildimetilsilil-2 etoxi)-4 benceno
 - 5 - amino-1 (vinildimetilsilil-3 propoxi)-4 benceno
 - mercapto-1 (vinildimetilsilil-3 propoxi)-4 benceno
 - amino-1 (vinildimetilsililmetoxicarbonil)-4 benceno
 - 10 - carboxil-1 (vinildimetilsililmetoxicarbonil)-4 benceno
 - amino-1 (vinildimetilsililmetiltio)-4 benceno
 - etoxicarbonil-1 (vinildimetilsililmetiltio)-4 benceno
 - 15 - etoxicarbonil-1 (vinildimetilsililmetiltiocarbonil)-4 benceno
 - etoxicarbonil-1 (vinildimetilsililmetiltio, tiocarbonil)-4 benceno
 - vinildimetilsililmetoxi-4, amono-4' difenilmetano
 - 20 - vinildimetilsililmetoxi-4, clorocarbonil-4' difenilmetano
 - vinildimetilsililmetoxi-4, amino-4' difeniléter
 - vinildimetilsililmetoxi-4, metoxicarbonil-4' difeniléter
 - 25 - vinildimetilsililmetoxi-4, amino-4' difenilsulfona
 - vinildimetilsililmetoxi-4, amino-4' difenilo
 - vinildimetilsililmetoxi-4, hidroxil-4' bifenilo
 - 30 - vinildimetilsililmetoxi-4, clorocarbonil-4' bife-

- nilo
- amino-1 (alildimetilsililmetoxi)-4 benceno
- amino-1 ((buteno-1 ilo), dimetilsililmetoxi)-4 benceno
- 5 - amino-1 ((triclora-1,2,2 vinilo) dimetilsililmetoxi))-4 benceno
- amino-1 (vinildifenilsililmetoxi)-4 benceno
- amino-1 (vinil bis (diclora-3,4 fenil) sililmetoxi)-4 benceno
- 10 - amino-1 (metilfenilvinilsililmetoxi)-4 benceno
- amino-1 (metil,γ -cianopropilvinilsililmetoxi)-4 benceno:
- N-p-aminofenil, N-vinildimetilsililmetil, metilamina
- 15 - N-p-etoxicarbonilfenil, N-vinildimetilsililmetil, metilamina
- éster etílico del ácido (vinildimetilsililmetoxi)-4 butanóico
- vinildimetilsililmetoxi-4 butilamina
- 20 - amino-3, (vinildimetilsililmetoxi)-5 piridina
- etoxicarbonil-3 (vinildimetilsililmetoxi)-5 piridina
- amino-1 ((dimetilvinilsiloxi) dimetilsililmetoxi)-4 benceno
- 25 - aminometil-1,vinildimetilsililmetoxi-4 benceno
- hidroximetil-1, vinildimetilsililmetoxi-4 benceno
- éster etílico del ácido vinildimetilsililmetil)-2 tioglicólico
- 30 - amino-1, (metil,γ -trifluoropropilvinilsilil-

metoxi)-4 benceno

- anhídrido del ácido (vinildimetilsililmetoxi)-4 ftálico

5 Entre los compuestos difuncionales de fórmula (XVIII) que puedan utilizarse para la preparación de los monómeros dialfenilsilanos pueden citarse:

- fosgeno

- diácidos dicarboxílicos (o sus ésteres, sus anhídridos o sus cloruros) tales como

10 ácido oxálico

ácido succínico

ácido glutárico

ácido adípico

ácido dodecanedióico

15 ácido ciclohexanodicarboxílico-1,4

ácido o-ftálico

ácido tereftálico

ácido naftalenodicarboxílico-1,5

ácido difenildicarboxílico-4,4'

20 óxido de fenil bis (hidroxicarbonil-4 fenil)

fosfina

- diaminas tales como:

hexametilendiamina

etilenodiamina

25 bis (amino-4 ciclohexil) metano

diamino-1,4 ciclohexano

bis (amino-4 fenil)-2,2 propano

óxido de amino-4,4'fenilo

m-fenilenodiamina

30 p-fenilenodiamina

bis (amino-4 fenil)metano

sulfuro de diamino-4,4' fenilo

óxido de bis (amino-4 fenil) fenilfosfina

- diisocianatos tales como:

5

diisocianato-1,2 propano

diisocianato-1,2 butano

diisocianato-1,3 butano

diisocianato-1,6 hexano

diisocianato-1,3 benceno

diisocianato-1,4 benceno

10

diisocianato-2,4 tolueno

diisocianato-2,6 tolueno

diisocianato-2,4 xileno

diisocianato-2,6 xileno

diisocianato-3,3' bifenilo

15

diisocianato-4,4' bifenilo

diisocianato-3,3' difenilmetano

diisocianato-4,4' difenilmetano

diisocianato-4,4' dimetil-3,3' difenilo

diisocianato-4,4' dimetil-3,3' difenilmetano

20

diisocianato-4,4' difeniletano

diisocianato-3,3' difenileter

diisocianato-4,4' difenileter

diisocianato-3,3' difenilsulfona

diisocianato-4,4' difenilsulfona

25

diisocianato-3,3' benzofenona

diisocianato-4,4' benzofenona

diisocianato-3,3' diciclohexilmetano

diisocianato-4,4' diciclohexiletano

diisocianato-1,5 naftaleno

30

diisocianato-4,4' dicloro-3,3' difenilo

diisocianato-4,4' dimetoxi-3,3' difenilo

- dioles y difenoles tales como:

etilenoglicol

dietilenoglicol

5 trietilenoglicol

tetraetilenoglicol

propanediol-1,3

propanediol-1,2

butanediol-1,4

10 butanediol-1,3

pentanediol-1,5

pentanediol-1,4

pentanediol-1,3

hexanediol-1,6

15 heptanediol-1,7

tereftalato de bis (B-hidroxi-etilo)

hidroquinona

dihidroxi-4,4' bifenilo

bis (hidroxi-4 fenil) metano

20 bis (hidroxi-4 fenil)-2,2 propano

oxido de dihidroxi-4,4' fenilo

bis (hidroxi-4 fenil) sulfona

oxido de bis (hidroxi-4 fenil) fenilfosfina

- ditiolos como:

25 etano ditiol-1,2

propano ditiol-1,3

dimercapto-1,4 benceno

- aminoacidos, aminoalcoholes, aminofenoles,

ácidos-alcoholes tales como:

30 ácido amino-6 caproico

ácido hidroxil-6 caproico

etanolamina

amino-6 hexanol

p-hidroxianilina

5

- ácido tri- o tetracarboxílicos (o sus anhídridos o cloruros) como:

ácido trimélico

tris (hidroxicarbonil-3,4,4') difenilo

10

óxido de hidroxicarbonil-4 fenilo y de dihidroxicarbonil-3,4' fenilo

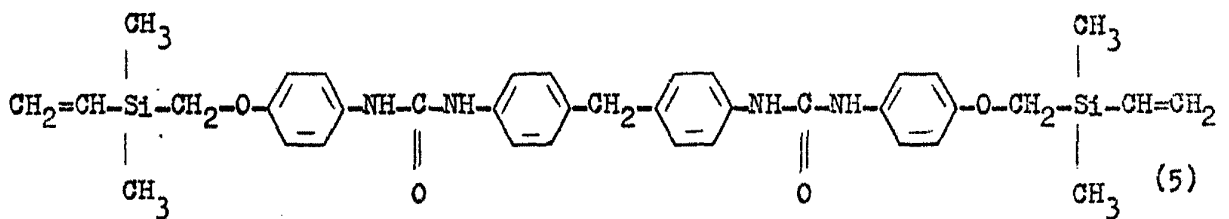
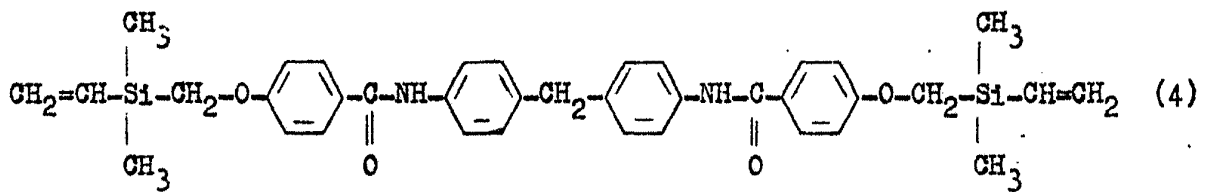
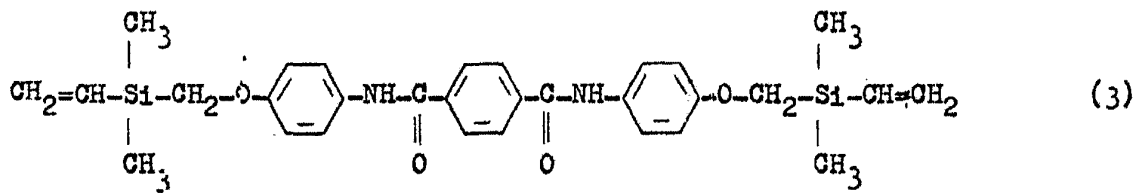
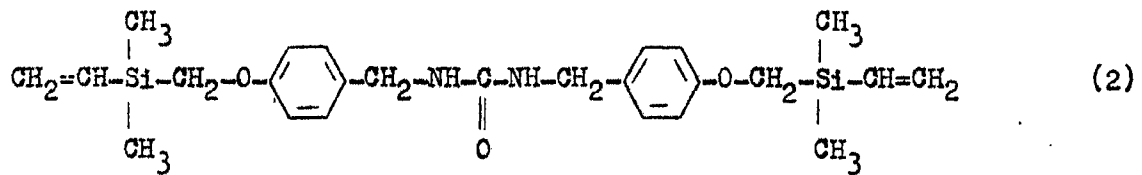
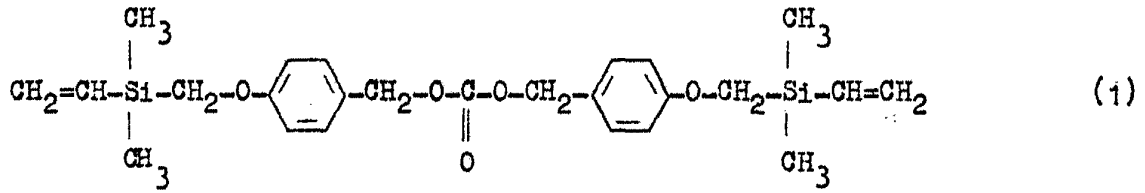
trihidroxi-4,3,4' difenilsulfona

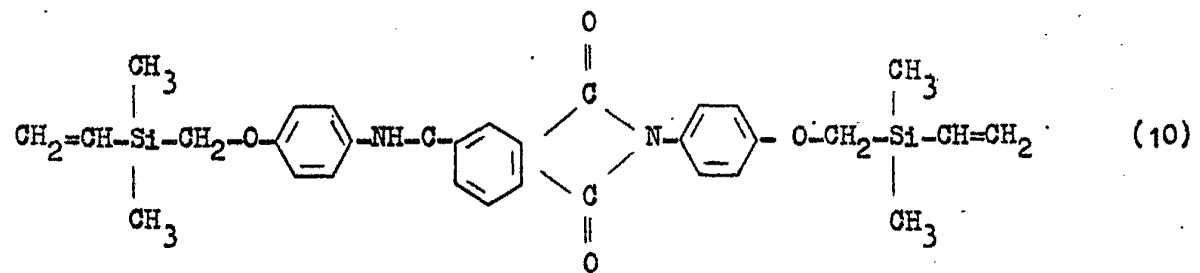
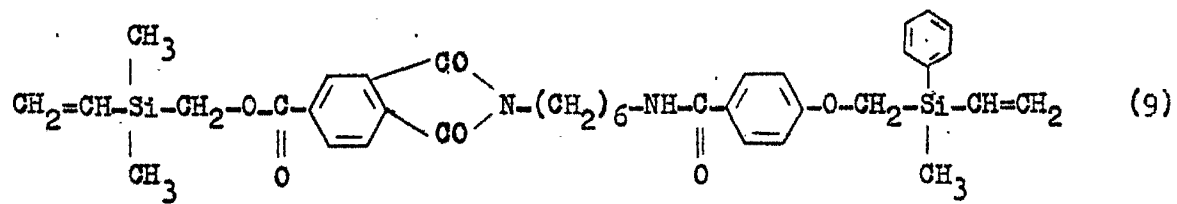
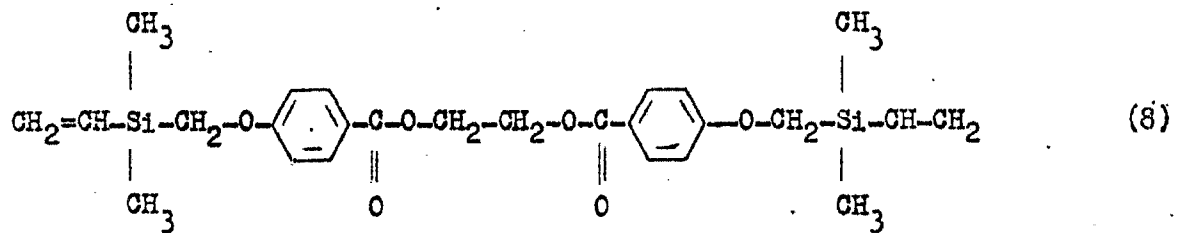
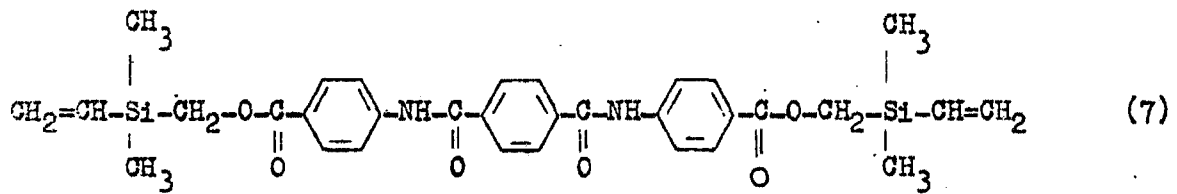
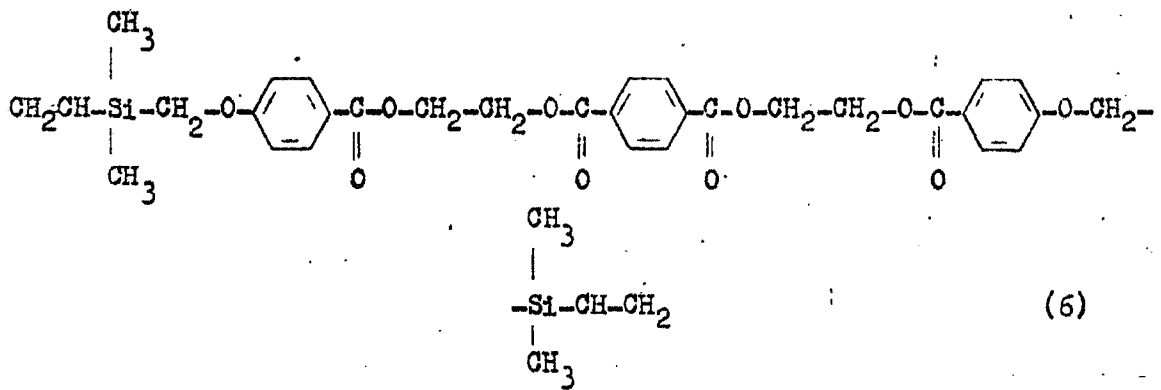
ácido piromélico

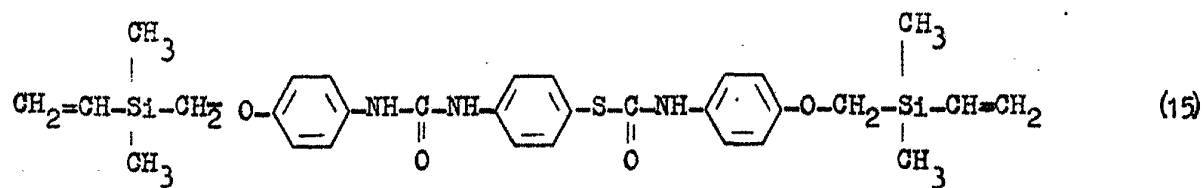
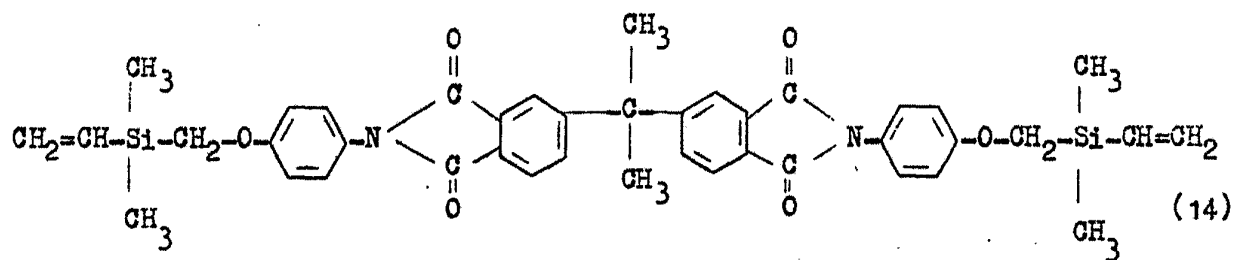
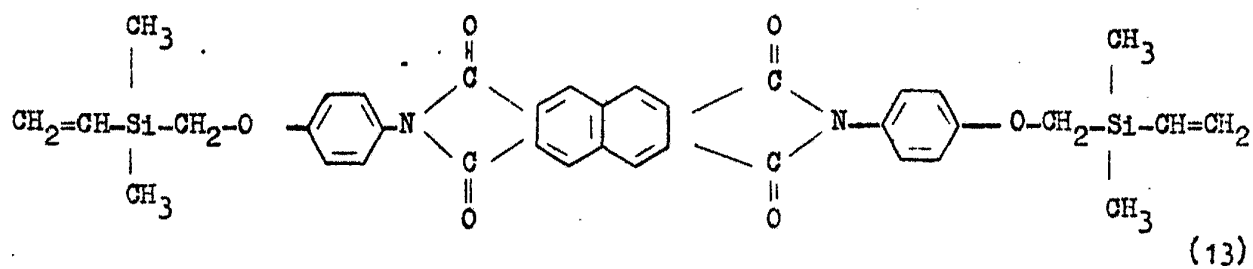
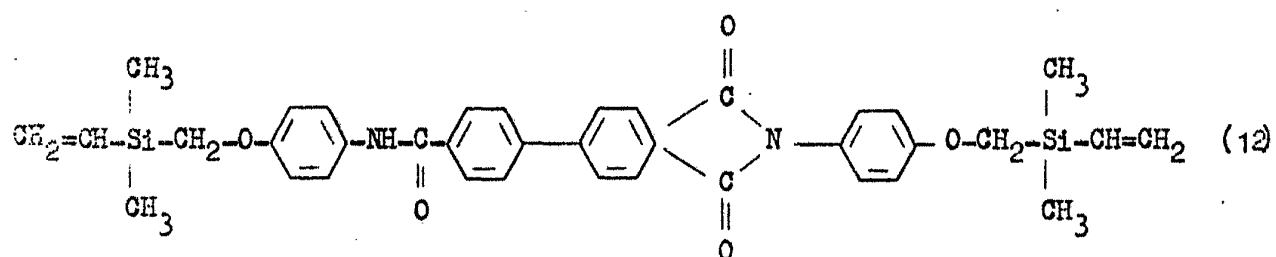
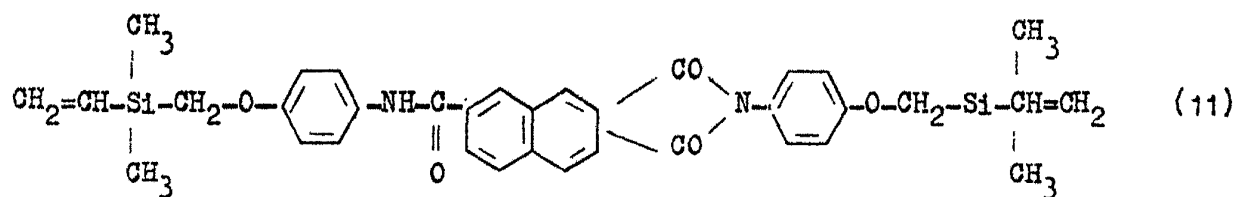
ácido difeniltetracarboxílico-3,4,3',4'.

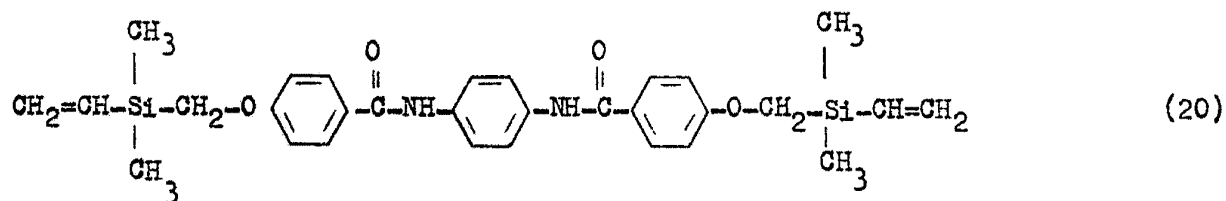
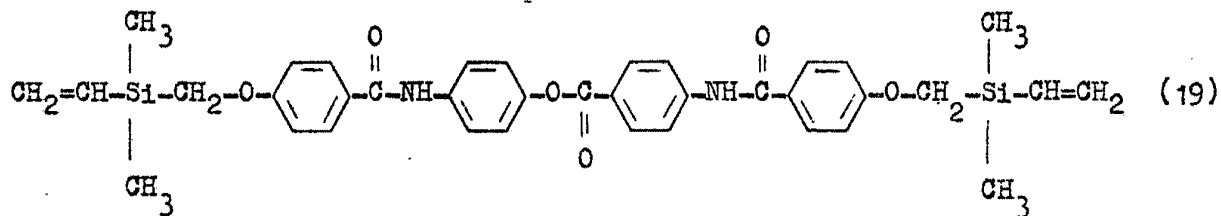
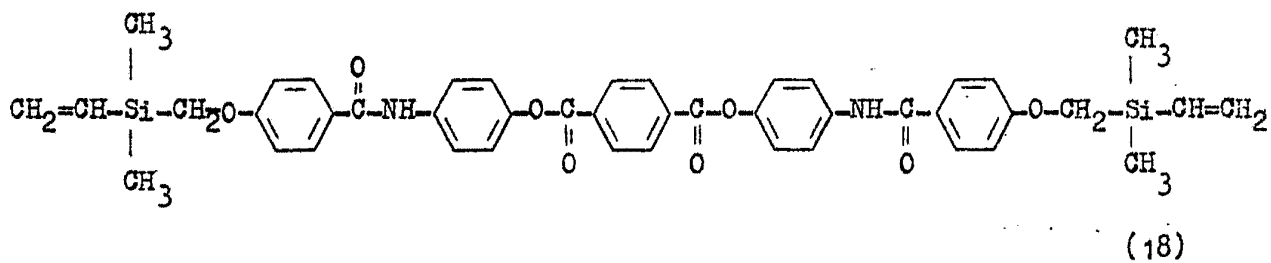
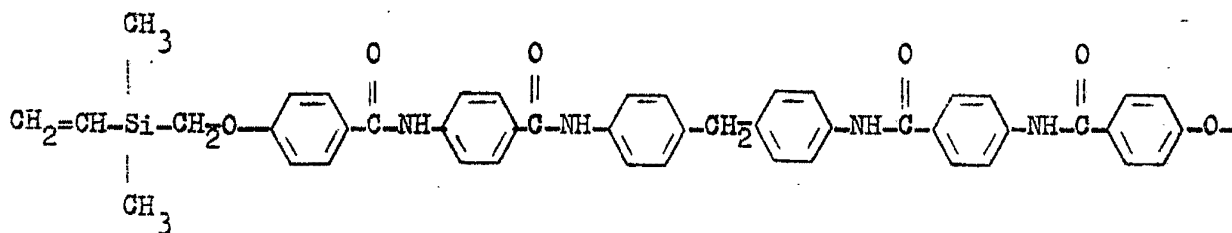
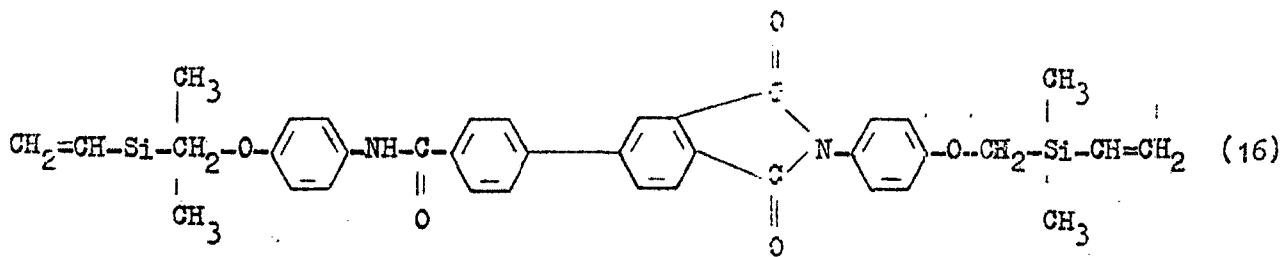
15

Como ejemplos específicos de monómeros dialcenilsilanos de fórmula (XIV) que puede utilizarse para la preparación de los elastómeros termoplásticos silíceos, pueden mencionarse los compuestos de fórmulas:









2. Los α, ω -dihidrogenopolisiloxano de fórmulas (XV) que sirven de comonómeros para la preparación de los elastómeros termoplásticos son productos conocidos obtenidos según los procedimientos habituales de la química de las silicinas. Puede procederse por ejemplo a la hidrólisis del monohalogenodiorganosilano como el monoclorodimetilsilano; a la cohidrólisis de un monohalogenodiorganosilano, de un dihalogenodiorganosilano y/o de un poliorganosiloxano cíclico como el octametilciclotetrasiloxano; puede hacerse reaccionar igualmente un monohalogenodiorganosilano con un α, ω -dihidroxipolisiloxano de pesos moleculares variados o un α, ω -dialcoxipolisiloxano; puede hacerse reaccionar igualmente un dihidrogenodiorganosiloxano con un α, ω -dihidroxipolisiloxano o un α, ω -dihalogenodiorganosiloxano con un hidruro metálico como aluminohidruro de litio.

Pueden incluso obtenerse por polimerización catiónica de un optaorganociclotetrasiloxano como el octametilciclotetrasiloxano, con un α, ω -dihidrogenomonosiloxano como el α, ω -dihidrogenotetrametilsiloxano.

El peso molecular del α, ω -dihidrogenosiloxano de fórmula (XV) está determinado por el valor de n que puede variar entre 0 y 2000. En general, se recurre a compuestos en los cuales n está comprendido entre 3 y 500 y con preferencia entre 10 y 200 y más particularmente entre 10 y 80.

El α, ω -dihidrogenopolisiloxano puede ser un homopolisiloxano o un copolímero derivado de dos o más de dos dihalogenodiorganosiloxano. En el caso de los copolímeros puede tratarse tanto de compuestos en los cuales los diferentes motivos se dispongan al hazar como de copolímeros de bloques.

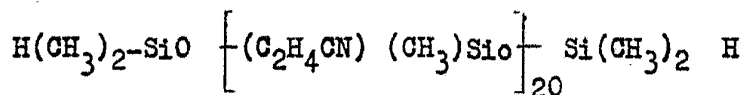
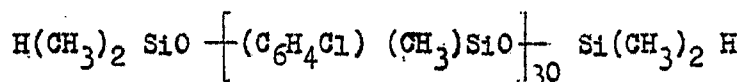
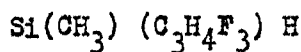
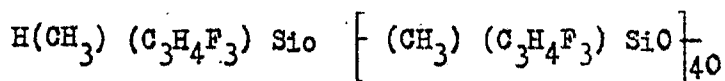
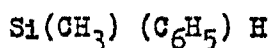
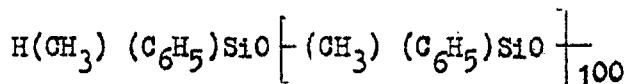
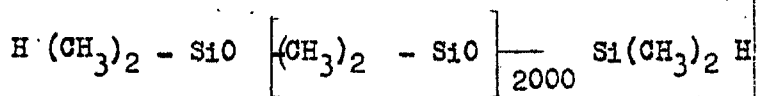
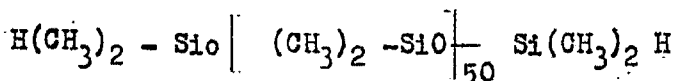
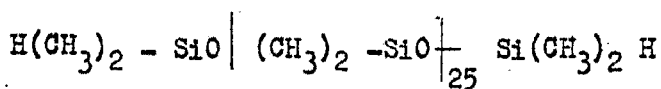
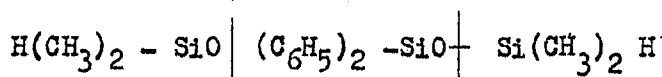
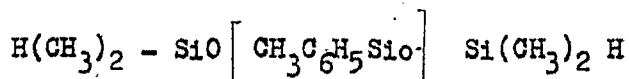
Como ejemplos específicos de compuestos de fórmulas (XV) pueden nombrarse:

dihidrogenotetrametildisiloxano

dihidrogenodietildimetildisiloxano

dihidrogenodifenildimetilsiloxano

o los compuestos de fórmula:



Para la preparación de los elastómeros termoplásticos según la invención pueden utilizarse, como se ha mencionado anteriormente, uno o varios monómeros dialcenilsilanos (XIV) con uno o varios ω -dihidrogenopolisiloxanos (XV). En este último caso se puede hacer reaccionar 2 o más de dos monómeros (XIV) ó (XV). Se obtienen en este caso elastómeros termoplásticos copolímeros. Sin salir del marco de la presente invención, pueden igualmente obtenerse copolímeros de bloques haciendo reaccionar un elastómero termoplástico que comprenda una pluralidad de motivos recurrentes de fórmula (I) y que tenga en cada extremo de la cadena un motivo monoalcenilsilano o un motivo hidrogenosiloxano con un elastómero termoplástico que comprende una pluralidad de motivos recurrentes de fórmula (I) diferentes de los del primer elastómero y terminado según el caso por un motivo hidrogenosiloxano o monoalcenilsilano.

Los elastómeros termoplásticos según la invención pueden encontrar un empleo en todos los campos donde se utilizan los elastómeros de siliconas de los cuales conservan las propiedades pero igualmente en otros campos que son los de los polímeros termoplásticos en razón de su facilidad de utilización. Pueden transformarse en objetos moldeados diversos por extrusión o inyección en estado fundido o por embutido. Se prestan particularmente a la obtención de películas o de fibras. Pueden igualmente transformarse en objetos acabado a partir de sus soluciones en los disolventes orgánicos.

Con anterioridad a su utilización los elastómeros termoplásticos según la invención pueden mezclarse con los aditivos usuales: pigmentos, cargas tales como las diver-

5 sas clases de sílice, el óxido de titanio, los negros de carbón, plastificantes o agentes estabilizantes respecto del calor y de la luz.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención y muestran como puede ponerse en práctica.

Ejemplo 1:

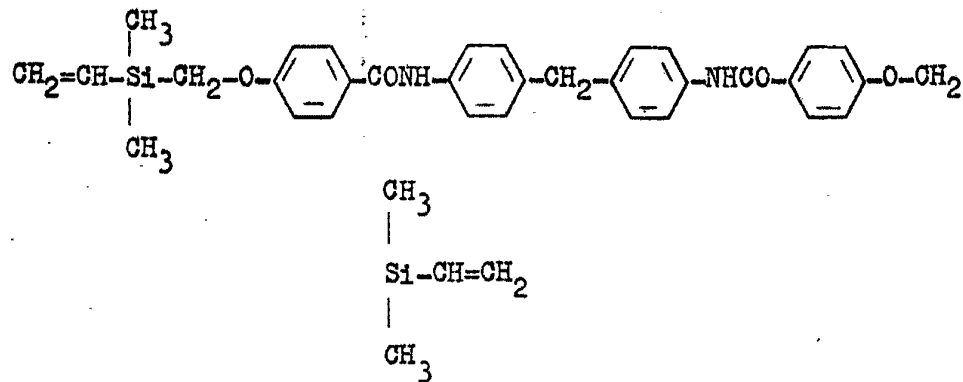
12) Preparación de elastómeros termoplástico

En un reactor cilíndrico de vidrio de un litro, equipado con un sistema de agitación, un dispositivo de caldeo, un termómetro y un refrigerante ascendiente, se carga:

419 g de tolueno

108,14 g de un α, ω -dihidrogenopolidimetilsiloxano de masa molecular media en número 2150, de viscosidad medida a 25°C igual a 26,5 cst, que comprende 0,093 átomo de hidrógeno por 100 g de polisiloxano (n=28 en la fórmula I).

31,7 g de N, N' bis(p(vinildimetilsililmetoxi)-benzoil)diamino-4,4' difenilmetano de fórmula:



Se agita el contenido del reactor, bajo atmósfera de nitrógeno y después se caldea a reflujo hasta la obtención de una solución homogénea. Se agrega entonces 3,3 cm³ de una solución que contiene ácido cloroplátinico (H₂PtCl₆)

30

en isopropanol (concentración: 3×10^{-6} at. g de Pt/cm³). Se observa inmediatamente un aumento en la viscosidad de la masa reaccional. Se mantiene en estas condiciones durante 4 horas y después se enfría la solución toluénica a 20°C.

5

La viscosidad de la solución llevará a 20% en peso de extracto seco por adición de tolueno es, a 25°C, de 30 poises.

10

Se prepara una película depositando con ayuda de una coladora una capa uniforme de 0,5 mm de la solución al 25% de extracto seco sobre una placa de vidrio, y después se evapora el disolvente por caldeo a 80°C durante una hora. Se obtiene una película transparente elástica de 70 μ de espesor, cuyas propiedades mecánicas son las siguientes:

15

carga a la rotura determinada según la norma N.F. 46002: 88Kg/cm²

alargamiento a la rotura determinada según la norma N.F. T 46007 : 660%.

20

Se disuelve una muestra de la película obtenida anteriormente en cloroforno a razón de 0,5 g/100 cm³. La viscosidad inherente de esta solución medida a 25°C es de 65 cm³/g.

25

El examen en espectrometría infrarroja del producto obtenido permite comprobar la ausencia de banda a 10,5 μ correspondiente al grupo \equiv Si-CH=CH₂ y la presencia de las bandas siguientes:

3,05 μ correspondiente al grupo -NH-

6,10 μ correspondiente al grupo $\begin{array}{c} \text{-C-} \\ || \\ \text{O} \end{array}$

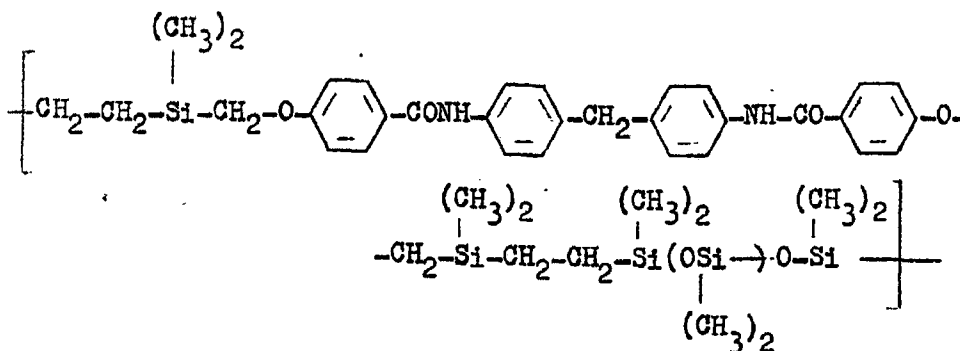
6,64 μ correspondiente a la cadena -C-NH

30

Por otra parte el hidrógeno activo no ha podi-

do dosificarse por gasometría tras el tratamiento del producto por potasa.

El polímero obtenido anteriormente presenta un punto de reblandecimiento de 160°C y un peso molecular medio en peso \overline{M}_w medido por difusión de la luz sobre una solución en acetato etílico de 170.000; corresponde a la estructura



2º) Preparación del N, N'-bis(p-(vinildimetilsililmetoxi)benzoil) diamino-4,4' difenilmetano

En un matraz de 500 cm³ equipado con un sistema de agitación un refrigerante ascendente, una ampolla de colada y un termómetro, se carga:

65,5 g de diamino-4,4' difenilmetano

350 cm³ de cloroformo

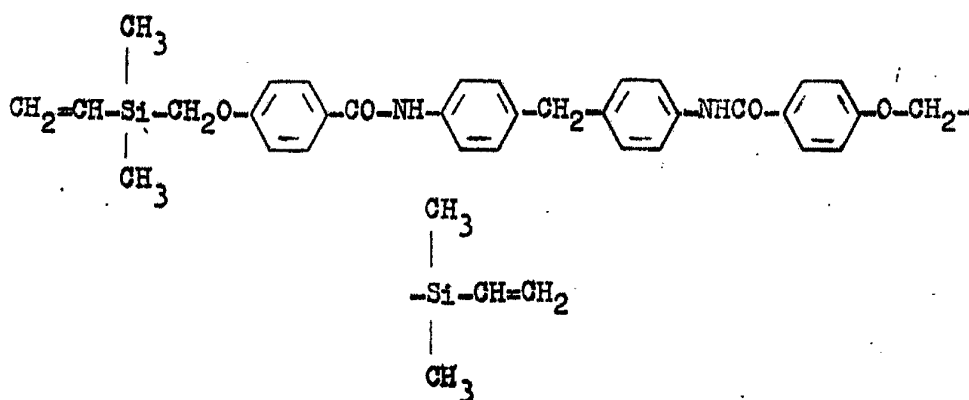
74 g de trietilamina

Se enfría el contenido del matraz a 0°C con agitación, y después se agrega lentamente en una hora treinta minutos 168 g de cloruro de p-(vinildimetilsililmetoxi)-benzoilo, manteniendo la temperatura a 0°C.

Se agrega la masa reaccional a 400 cm³ de agua destilada. Se separa la capa orgánica la cual se lava con 3 veces 200 cm³ de agua, y después se seca en Na₂SO₄ anhidro y se evapora a peso constante.

Se obtiene de esta forma 219 g de un producto bruto que se trata con negro de carbón y recristaliza en 500 cm³ de etanol anhidro. Se obtiene así 171 g de N, N'-bis(p-(vinildimetilsililmetoxi) benzoiil)diamino-4,4' difenilmetano, con punto de fusión a 154°C.

La composición centesimal corresponde a la del compuesto de fórmula:



3ª) Preparación del cloruro de p-(vinildimetilsililmetoxi)benzoilo

En un matraz se introduce 760 g de p-hidroxibenzoato de metilo, 850 cm³ de N-metilpirrolidona y se cuele entre 82 y 100° en 2 h 20 mn una solución metálica de metilato sódico preparada a partir de 960 g de metanol y de 115 g de sodio. Se elimina después por destilación el metanol y se cuele entre 108 y 128° en 1 h 5 mn 672 g de vinildimetilclorometilsilano.

Tras la destilación de la N-metilpirrolidona, se recupera el residuo de destilación con 2 l de ciclohexano, se lava con agua y se rectifica el p-(dimetilvinilsililmetoxi) benzoato de metilo. Se obtiene así 1136 g de una fracción Eb_{0,1} : 110-113° cuyo punto de fusión es de 25,5°.

Por tratamiento del p-(dimetilvinilsililmetoxi)benzoato de metilo con ayuda de una solución de sosa contentiva de 100 g de sosa, 250 g de agua y 1000 cm³ de metanol, se prepara la sal sódica del ácido p-(dimetilvinilsililmetoxi)benz

5

zónico. Tras acidificación de una solución que contiene la sal sódica del ácido p-(dimetilvinilsililmetoxi)benzónico, se aísla tras filtración un producto blanco que funde a 118° y que corresponde al ácido p-(dimetilvinilsililmetoxi)benzónico.

10

Se introduce en un matraz 354 g del ácido previamente preparado y se cuele en 40 mn entre 28 y 29° 357 g de cloruro de tionilo. La masa reaccional es a continuación caldeada y mantenida 1 hora a 102°. Por redtificación se obtiene una fracción Eb_{0,1} 126-127° de 344 g que corresponde al cloruro de p-(dimetilvinilsililmetoxi)benzoilo.

15

Ejemplo 2:

Se prepara un elastómero termoplástico de igual estructura que en el ejemplo 1 operando de la misma forma pero reemplazando el tolueno por 476 cm³ de acetato de butilo. La duración total de la reacción es de 5 h.

20

La solución obtenida, diluida al 20% en peso de materia sólida por adición de acetato de butilo, posee una viscosidad a 25°C de 2 poises.

25

La viscosidad inherente de una muestra del producto de la reacción medida sobre una solución clorofórmica a 0,5 g/100 cm³, a 25°C, es de 53 cm³/g.

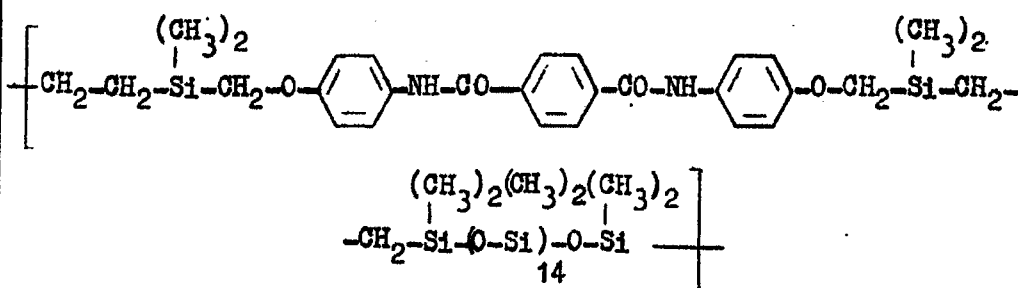
30

El polímero así obtenido posee un punto de reblandecimiento de 160°C. La carga a la rotura y el alargamiento medidos como en el ejemplo 1 son respectivamente de 68 Kg/cm² y de 600%.

El análisis centesimal y el espectro infrarrojo corresponde al producto del ejemplo 1.

Ejemplo 3:

1^a) Preparación del elastomero termoplástico de motivo recurrente



En un reactor equipado como en el ejemplo 1 se carga:

- 15
- 4,088 g de N, N'-bis(p-(vinildimetilsililmetoxi)fenil) tereftalamida
 - 8,36 g de un α, ω -dihidrogenopolidimetilsiloxano de masa molecular media en número igual a 1114, que comprende 0,181 átomo de hidrogeno activo por 100 g de polímero y que posee una viscosidad a 25°C de 9,3 cst. Comprende aproximadamente 15 motivos dimetilsiloxano.
 - 43 cm³ de tolueno.

25

Se caldea el contenido del reactor a reflujo y después se agrega 0,36 cm³ de una solución de ácido cloroplatínico a 8×10^{-6} at. g de Pt/cm³. La disolución de la tereftalamida se realiza en 7 mn. Se agrega de nuevo 0,90 cm³ de ácido cloroplatínico y se mantiene el caldeo durante 5 h 30 mn. La solución es muy viscosa; por enfriamiento se obtiene un gel que se dispersa en 200 cm³ de metanol y se

30

agita fuertemente. Se filtra el polímero obtenido y se colo-

ca de nuevo en suspensión en 200 cm³ de metanol. Se filtra y después se seca a 80°C en 2 mm de mercurio.

5 Se obtiene de esta forma un producto con un punto de reblandecimiento a 190°C y de viscosidad inherente medida a 25°C sobre una solución a 0,5 g/100 en CHCl₃ de 32 cm³/g.

10 La composición centesimal y el espectro infrarrojo corresponden a los de un polímero que posee el motivo recurrente mencionado más arriba. La presencia de hidrógeno activo dosificable por gasometría tras tratamiento con potasa del producto obtenido no ha podido ponerse en evidencia. El espectro infrarrojo del producto no comprende las bandas características del grupo vinilsililo.

15 Se procede al moldeado de una muestra operando de la forma siguiente:

20 En un molde cuadrado de 10 x 10 x 0,4 cm se carga 10 g del polímero obtenido anteriormente y se dispone el molde entre dos placas de acero inoxidable. Se coloca el conjunto entre las plataformas de una prensa llevadas a 194°C, y después se aplica a una presión de 15 Kg/cm² y se mantiene así durante 15 mn.

Después del enfriamiento se obtiene una placa transparente elástica cuyas propiedades mecánicas son las siguientes:

- 25
- carga a la rotura determinada según la norma N.F. T 46002 : 141 Kg/cm²
 - alargamiento a la rotura determinado según la norma N.F. T 46002 : 396%
 - resistencia al desgarramiento según la norma
- 30 N.F. T 46.007 : 45 Kg/cm.

2^a) Preparación del N, N'-bis (p-(vinildimetilsililmetoxi)fenil) tereftalamida

En un matraz de tres tubos de 250 cm³ provisto de una agitación mecánica, un refrigerante ascendente, una ampolla de colada y un termómetro, manteniéndose el conjunto bajo atmósfera de nitrógeno seco, se carga 10,35 g de amino-1 (vinildimetilsililmetoxi)-4 benceno, 5,05 g de trietilamina y 50 cm³ de tetracloruro de carbono.

El medio reaccional, con agitación, se enfría a -48°C. Se introduce en la ampolla de colada una solución de 5,22 g de cloruro de tereftalilo en 17 cm³ de acetona que se agrega después regularmente en 27 mn al contenido del matraz. Durante la adición, se mantiene la temperatura entre -4 y +2°C. Se deja todavía el medio reaccional bajo fuerte agitación durante 1 hora 30.

Se vierte a continuación la masa reaccional en 100 cm³ de agua; se escurre el precipitado formado, se lava por 4 veces 40 cm³ de una mezcla agua/acetona, se escurre de nuevo y después se seca a 110°C bajo presión reducida (5mm de mercurio).

Se recoge así 12,90 g de un producto cuyo punto de fusión es de 315°C.

Los espectros IR y RMN y la composición centesimal muestran que se trata del N, N'-(p-(vinildimetilsilil)metoxifenil) tereftalamida.

3^a) Preparación del amino-1(vinildimetilsililmetoxi)-4 benceno

Se disuelve 64,4 g de p-nitrofenato sódico en 203 g de N-metilpirrolidona y se introduce esta solución en un matraz. Después de calentada a 90° se cuele en 13 mn 53,8 g

de dimetilvinilclorometilsilano y se agrega 10 cm³ de N-metilpirrolidona. Se mantiene la mezcla reaccional a 100° aproximadamente durante 20 h, se filtra el cloruro sódico y se destila la N-metilpirrolidona a presión reducida. La masa reaccional residual se disuelve en éter y se lava la solución eterea con una solución acuosa de carbonato de sosa. Tras destilación del éter se obtiene 91 g de un producto amarillo que cristaliza a 34°. El análisis centesimal y el análisis infrarrojo muestran que se trata del p-(dimetilvinilsililmetoxi)nitrobenzeno.

Se prepara otra cantidad de este último compuesto según la misma forma de operación. Se realiza a continuación la reducción del derivado nitrado.

Se introduce en un matraz 775 g de cloruro estannoso, 700 g de ácido clorhídrico (d = 1,19), y después se cuele entre 30 y 45° en 50 mm una solución de p-(vinildimetilsililmetoxi)nitrobenzeno que contiene 118,5 g de derivado nitrado y 150 cm³ de etanol.

Se mantiene la masa reaccional durante 2 h a 45°. Tras el enfriamiento se filtra el tetracloruro de estaño, se lava con agua, se neutraliza con ayuda de una solución de sosa concentrada y se filtra el precipitado formado. Este precipitado formado. Este precipitado se disuelve en un exceso de sosa.

Tras extracción con éter y eliminación de éste por evaporación se obtiene después de efectuada la rectificación una fracción Eb_{0,8}:115-117° de 79,8 g de p-(vinildimetilsililmetoxi)aminobenceno.

Ejemplo 4 :

Se prepara un polímero elastómero termoplástico derivado del N, N'-bis(p-vinildimetilsililmetoxi)-4 fenil) tereftal-

mida de la forma siguiente:

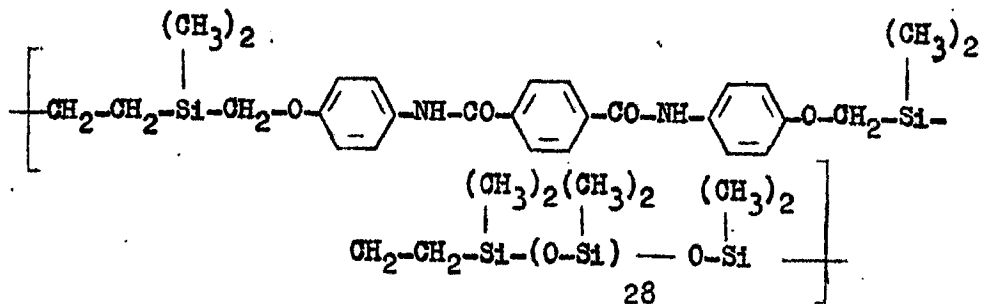
En un reactor equipado como en el ejemplo 1 se carga:

- 5 - 3,17 g de N, N'-bis(p-(vinildimetilsililmeto-
xi)-4 fenil) tereftalamida
- 10,804 g del α, ω -dihidrogenopolidimetilsiloxano
utilizado en el ejemplo 1
- 42 g de ciclohexano
- 10 - 0,3 cm³ de una solución toluénica de H₂PtCl₆
que contiene 3,3 x 10⁻⁶ at. g de Pt/cm³.

y se caldea con ebullición la suspensión obtenida. Tras una hora se observa un aumento en la viscosidad de la masa reaccional; se prosigue el caldeo durante 7 h 30 mn; la masa reaccional se presenta entonces en forma de una solución homogénea. Se enfría a 20°C y se observa la precipitación de un polímero hinchado de disolvente. Se lleva a 80°C la masa enfriada para provocar la disolución del polímero y después se prepara una película como en el ejemplo 1 colando la solución sobre una placa caldeada a 80°C.

Se obtiene de esta forma una película cuya viscosidad inherente a 25°C sobre una solución clorofórmica a 0,5 g/100 cm³ es de 36 cm³/g.

Su composición centesimal y su espectro infrarrojo corresponden a los de un polímero que tenga el motivo recurrente:

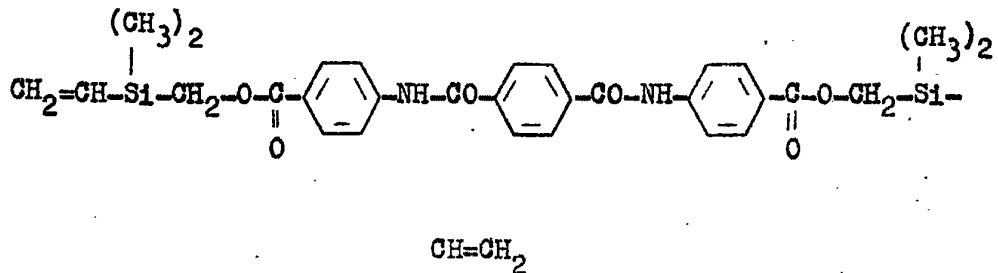


La película obtenida anteriormente posee las propiedades mecánicas siguientes (medidas como en el ejemplo 1):

- carga a la rotura: 48 Kg/cm²
- alargamiento a la rotura: 275 %

Ejemplo 5:

1º) Preparación de un elastomero termoplástico derivado del N,N'-bis(p-(vinildimetilsililmetoxycarbonil)fenil)tereftalamida de fórmula:



En un aparato equipado como en el ejemplo 1 se carga:

- 1,5 g de tereftalamida
- 7,1 g de α, ω -dihidrogenopolidimetilsiloxano de masa molecular media en número igual a 2930, que comprende 0,068 átomo de hidrógeno activo por 100 g de polímero, de viscosidad a 20°C igual a 48 cst.

Comprende aproximadamente 30 motivos dimetilsiloxano.

Se lleva el contenido del matraz a 110°C y se agrega 0,3 cm³ de una solución de ácido hexacloroplatínico en tolueno, que contiene 8×10^{-6} at. g de platino por cm³, y después se agrega una cantidad suplementaria de ácido cloroplatínico ($1,9 \times 10^{-5}$ at. g. de platino). Se prosigue el caldeo durante 24 h a 110°C y después se enfría y vierte la solución en 2 l. de metanol bajo fuerte agitación.

Se lava el precipitado con 100 cm³ de metanol y después se seca 24 h a 80°C bajo presión reducida (3 mm de mercurio).

La viscosidad inherente del polímero medida a 25°C sobre una solución a 0,5 g/100 cm³ en cloroformo es de 30 cm³/g. Su temperatura de reblandecimiento es de 120°C.

2ª) Preparación del N,N'-bis(p-(vinildimetilsililmetoxicarbonil) fenil) tereftalamida.

En un matraz de vidrio de 3 conductos, de 250 cm³, provisto de un sistema de agitación, un refrigerante ascendente, una ampolla de colada y un termómetro, se carga:

-20 g de amino-1 (vinildimetilsililmetoxicarbonil)-4 benceno

- 8,6 g de trietilamina

- 50 cm³ de acetona.

Se carga en la ampolla de colada una solución de 8,8 g de cloruro de tereftalilo disuelto en 100 cm³ de acetona que se introduce a continuación en el medio reaccional mantenido a 35°C.

Tras adición de 11 cm³ de solución de cloruro de tereftalilo, se forma un precipitado blanco.

Se prosigue la colada que dura 1 h 15 mn.

Se lleva entonces la mezcla reaccional a ebullición se mantiene 1 h a su temperatura de ebullición, o sea 58°C.

Tras el enfriamiento, se filtra el precipitado sobre vidrio fritado, y después se lava este precipitado por 5 veces 50 cm³ de agua, se escurre y después se seca 4 h. a 100°C bajo una presión de 25 mm.

Se recoge así 21,2 g de producto.

Se precipita el filtrado por 500 cm³ de agua, lo que permite obtener todavía 3,57 g de producto.

5 Se recristaliza 10 g de producto procedente de la 1ª filtración en 250 cm³ de clorobenceno que permite obtener 8,9 g de cristales nacarinos identificados como la N, N'bis p-((vinildimetilsililmetoxicarbonil)fenil) tereftalamida y cuyo punto de fusión es de 260°C.

Ejemplo 6 :

10 1º) Preparación del elastomero termoplástico

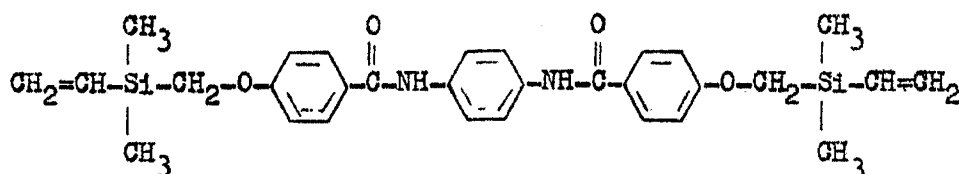
En un matraz de 250 cm³ equipado con un sistema de agitación, un termómetro, un refrigerante ascendente y un dispositivo de caldeo, se carga:

67,47 g de tolueno

15 15,06 de un α,ω -dihidrogenopolidimetilsiloxano de masa molecular media en número 1100 (n= 13 aproximadamente en la fórmula I)

7,42 g de N, N'bis(p-vinildimetilsililmetoxi)benzoi) diamino-4,4' benceno de fórmula

20



25

Se caldea la suspensión a reflujo con agitación y después se agrega 0,8 cm³ de una solución toluénica de ácido cloroplatínico a 3 x 10⁻⁶ at. g. de platino por cm³. La masa reaccional se hace viscosa y homogénea. Se mantiene a reflujo durante 6 h. 15 mn.

30

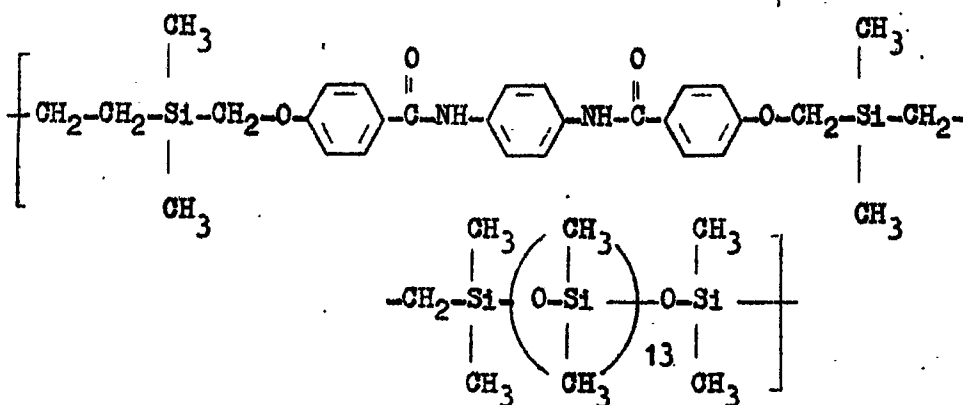
Operando como en el ejemplo 1, se prepara una

película a partir de la solución reaccional. Se obtiene de esta forma un elastómero blanco que posee un punto de reblandecimiento de 190°C y una viscosidad inherente medida a 20°C, sobre una solución clorofórmica a 0,5 g/100 cm³ de 40 cm³/g.

5

La composición centesimal y el espectro infrarrojo corresponden a los de un polímero que posea una pluralidad de motivos recurrentes de fórmula:

10



15

2^a) Preparación del N, N' -bis(p-(vinildimetilsililmetoxi)benzoil)diamino-4,4' benceno

20

En un matraz de 3 conductos de 500 cm³ equipado con una agitación mecánica, un termómetro, un condensador, una ampolla de colada u una llegada de nitrógeno, se carga:

21,6 g de p-fenilenodiamina

200 cm³ de N-metilpirrolidona

25

Se enfría la solución a 5-10°C y se agrega en 1 h una solución de 102 g de cloruro de ácido p-(vinildimetilsililmetoxi) benzoico en 100 cm³ de N-metilpirrodilona.

30

A continuación se lleva el contenido del matraz a 60°C y se mantiene 1 h a esta temperatura. La solución reaccional caliente se agrega a 1 l de agua helada, con agitación. Se obtiene un precipitado beige que se separa por filtración, se lava con agua y después se disuelve en dioxano

caliente. Se filtra esta solución, y después se enfría el filtrado a 20°C.

Se obtiene un precipitado cristalizado blanco que se filtra y se seca hasta un peso constante. Se aísla de esta forma 83,5 g de un producto de fusión 255°C, exento de impurezas y cuyo espectro infrarrojo es conforme al del N,N'-bis(p-vinildimetilsililmetoxi)benzoil) diamino-4,4' benceno.

El análisis centesimal de los elementos C, H y N ha dado los resultados siguientes:

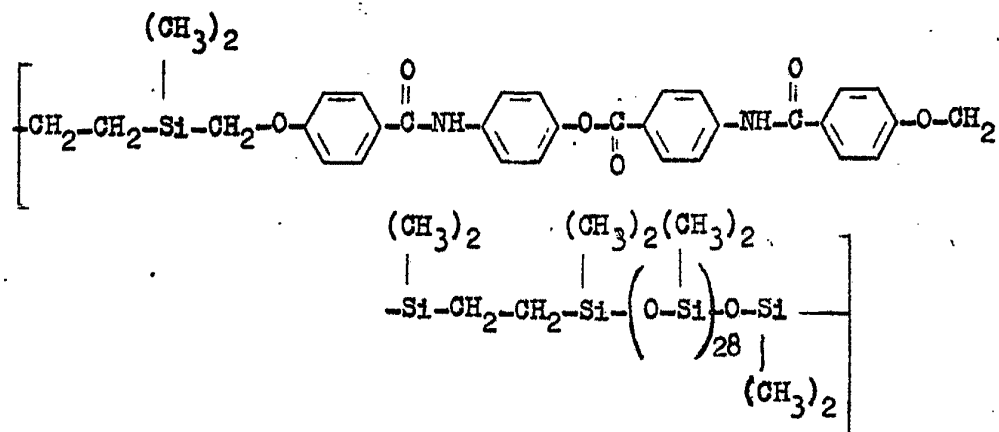
C % = 65,13

H % = 6,75

N % = 5,25

Ejemplo 7:

1º) Preparación del elastómero termoplástico de motivo recurrente.



En el aparato descrito en el ejemplo 6 se carga:

40,11 g de dioxano

10,21 g de α,ω-dihidrogenopolidimetilsiloxano de masa molecular media en número 2150, utilizado en el ejemplo 1.

3, 15 g de N,N'-bis(p-(vinildimetilsililmetoxi)-benzoil)p-amino-benzoato de p-aminofenil.

El contenido del matraz es llevado a reflujo con agitación, y después se agrega 3 cm³ de la solución catalítica utilizada en el ejemplo 6.

Se mantiene 5 h. 30 mn. en estas condiciones. A partir de la solución reaccional se preparó una película. Se obtiene de esta forma un elastómero blanco que posee un punto de reblandecimiento de 160°C y cuya viscosidad inherente medida como en el ejemplo 6 es de 25 cm³/g.

La composición centesimal y el espectro infrarrojo son conformes a los del polímero que posee el motivo recurrente citado anteriormente.

2ª) Preparación del N, N'-bis(p-(vinildimetilsililmetoxi)benzoil) p-aminobenzoato de p-aminofenilo .

En el aparato descrito en el ejemplo 6 se carga:

24 g (0,1 mol) de p-aminobenzoato de p-aminofenilo
100 cm³ de N-metilpirrodilona.

Se obtiene una suspensión que se mantiene entre 5 y 10°C en tanto que se le agrega en 1 h una solución de 51 g (0,2 mol) de cloruro del ácido p-(vinildimetilsililmetoxi) benzóico en 50 cm³ de N-metilpirrodilona. Se mantiene la solución reaccional 2 h a 20°C al final de la colada y después se le agrega a 800 cm³ de agua helada con agitación. Se forma así un precipitado que se filtra y después se lava con agua sobre filtro. Se disuelve el precipitado en el dióxano caliente, se filtra la solución y se enfría el filtrado a 20°C. Se obtiene así 56 g de un producto blanco cristalizado exento de impurezas de punto de fusión 213°C y cuyo

espectro infrarrojo es conforme al del N, N'-bis(p-vinildimetilsililmetoxi)benzoil)p-aminobenzoato de p-aminofenilo.

El análisis centesimal de los elementos C, H, N ha dado los resultados siguientes:

5 C % = 66,59
 H % = 6,18
 N % = 4,04

Ejemplos 8 a 11 :

10 Operando como en el ejemplo 1 se preparó una serie de elastómeros termoplásticos por poliadición del N, N'-bis (p-(vinildimetilsililmetoxi)-benzoil)diamino-4,4' difenilmetano utilizado en el ejemplo 1 con una serie de α, ω -dihidrogenopolidimetilsiloxano de peso molecular medio en número variable: los elastómeros obtenidos comprende una pluralidad
 15 de motivos recurrentes análogos al indicado en el ejemplo 1.

 A partir de los polímeros así obtenidos se prepara, según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, películas sobre las cuales se procede a la determinación de las propiedades mecánicas y de la viscosidad inherente; los resultados
 20 han sido consignados en la tabla que sigue:

EJEMPLOS	α, ω -dihidrogenopolidimetilsiloxano		Elastómeros		
	Mn	n	vinil en cm ³ /g	carga a la rotura en Kg/cm ²	Alargamiento a la rotura en %
8	1430	17,5	54	115	600
9	1820	22,7	66	88	690
10	2420	31	68	56	730
11	2800	36	77	46	720

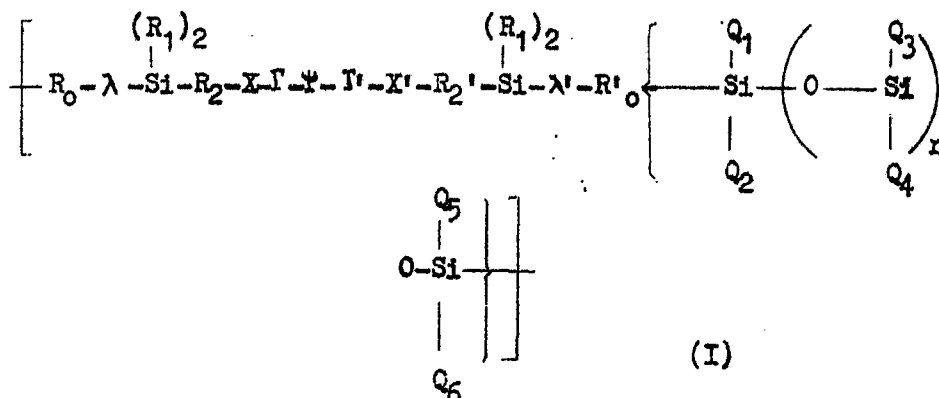
25

30

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamenta. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patentes presentadas en Francia con nº 74 33041 de 1 de Octubre de 1.974, y con el nº 75 04192 de 11 de Febrero de 1.975; acogiéndose por lo tanto a los 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 PREPARAR ELASTOMEROS TERMOPLASTICOS POLISILOXANICOS; caracterizándose por lo siguiente:

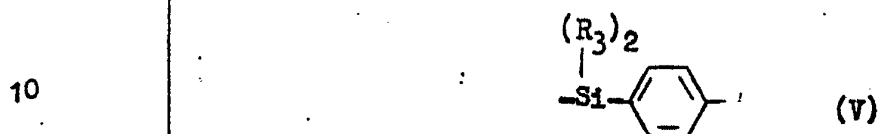
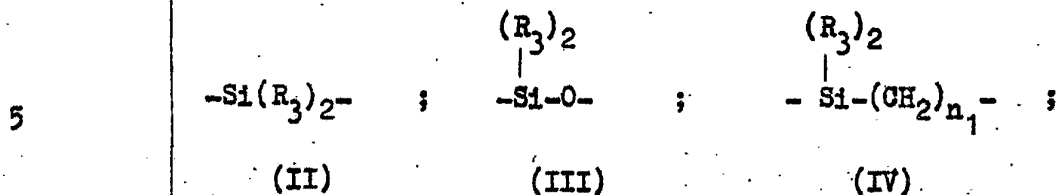
1. Procedimiento para preparar elastómeros termoplásticos polisiloxánicos, que presentan una pluralidad de motivos recurrentes de fórmula general:



en la cual los diferentes símbolos poseen la significación siguientes:

- R₀ y R'₀ idénticos o diferentes representan radicales orgánicos divalentes que comprenden de 2 a 10 átomos de carbono.

- λ y λ' idénticos o diferentes designan un enlace valencial o uno de los agrupamientos organosilícicos siguientes:



donde los radicales R_3 llevados por el silicio son idénticos o diferentes y representan un radical metilo o un radical fenilo y n_1 es 1, 2 o 3.

15 - R_1 , R_2 y Q_1 a Q_6 idénticos o diferentes son radicales alquilos lineales o ramificados, eventualmente sustituidos por uno o varios átomos de halógenos o grupos nitrilos; radicales arilos, radicales alquilarilos eventualmente sustituidos por uno o varios átomos de halógenos.

20 - R_2 y R_2' idénticos o diferentes representan un radical alquilenos o alquilideno lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

25 - X y X' idénticos o diferentes son radicales divalentes constituidos por o que contienen al menos un heteroátomo tomado del grupo formado por O, S, N, unidos a R_2 y R_2' por el heteroátomo.

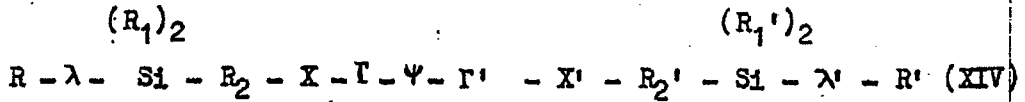
- r y r' idénticos o diferentes son radicales orgánicos que comprenden de 1 a 30 átomos de carbono tomados del grupo formado por

30 a) radicales divalentes: $\text{G} <$ y $\text{G}' <$

en las cuales R_4 es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono.

n es un número que va de 0 a 2000; caracterizado por que se hace reaccionar al menos un compuesto dietilénico silíceo de fórmula general:

5



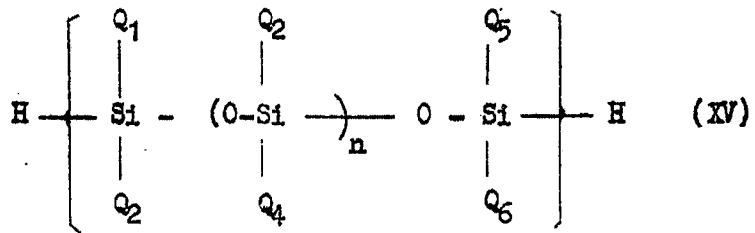
en la cual:

10

$\lambda, \lambda'; R_1, R_1'; R_2, R_2'; X, X'; \Gamma, \Gamma'$ y Ψ poseen uno de los significados dados para la fórmula (I).

R y R' idénticos o diferentes son radicales orgánicos monovalentes, que comprenden un doble enlace etilénico y al menos 10 átomos de carbono, con al menos un α, ω -dihidrogenopolisiloxano de fórmula general:

15



20

donde Q_1 a Q_6 y n poseen las significaciones indicadas por la fórmula (I), eventualmente en presencia de los catalizadores corrientes de hidroxilación de los dobles enlaces etilénicos.

25

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto dietilénico silíceo es un compuesto de fórmula (XIV) en la cual R y R' son radicales alquenos lineales o ramificados eventualmente sustituidos por uno o varios átomos de halógenos; radicales cicloalque-

30

nilos eventualmente sustituidos por uno o varios átomos de halógenos.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto dietilénico siliceo es un compuesto de fórmula (XIV) en la cual R y R' son radicales alquénilos lineales que poseen de 2 a 6 átomos de carbono.

10 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto dietilénico siliceo es un compuesto de fórmula (XIV) en la cual R y R' son radicales alquénilos lineales de doble enlace etilénico terminal.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el compuesto dietilénico siliceo es un compuesto de fórmula (XIV) en la cual R y R' son idénticos.

15 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el compuesto dietilénico siliceo es un compuesto de fórmula (XIV) donde R y R' son grupos vinilo, alilo, propeno-2 ilo-1, buteno-3 ilo-1, penteno-4 ilo-1, hexeno-5 ilo-1.

20 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la reacción se conduce a una temperatura comprendida entre 0 y 300°C y a presión inferior, superior o igual a la presión atmosférica.

25 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la reacción se conduce en presencia de un iniciador de radicales libres como catalizador de hidroxilación.

30 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la reacción se conduce en presencia de metales o de derivados de metales del grupo (VIII) como catalizadores.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque los metales utilizados se seleccionan entre el grupo formado por Pt, Ru, Rh, Pd e Ir.

5 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se utiliza como catalizador de hidroxilación: el platino elemental depositado sobre un soporte, el ácido hexacloroplatínico, sus sales alcalinas y sus derivados de reacción con los alcoholes, los éteres, los aldehidos, el ciclopropano; los complejos de los halogenuros de platino con las fosfinas.

10 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la reacción se conduce en solución o en suspensión en un disolvente orgánico inerte con respecto a los reactivos tomados del grupo de los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos saturados, de los hidrocarburos aromáticos, eventualmente sustituidos por átomos de halógenos; de los alcoholes; de los éteres; de los ésteres.

15 20 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque las cantidades relativas de los reactivos (XIV) y (XV) expresadas por la relación del número de los grupos alcenilos respecto al número de los hidrógenos activos son tales que esta relación está comprendida entre 2 y 0,5.

25 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la relación grupo alquenilo/hidrógeno activo está comprendida entre 1,2 y 0,8.

30 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la reacción se conduce en presencia de al menos un agente limitador de cadena

tomado del grupo formado por los compuestos silíceos que comprenden un solo átomo de hidrógeno unido al silicio; los compuestos silíceos que comprenden un solo grupo alquénilo; los compuestos orgánicos mono-etilénicos.

5
16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, caracterizado porque la cantidad de catalizador metálico expresada en número de at. g de metal por grupo alquénilo presente en el compuesto (XIV) varía entre 10^{-6} y 10^{-1} .

10
17. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar el N, N'-bis(p-(vinildimetilsililmetoxi)benzoil)diamino-4,4'difenilmetano con un α, ω -dihidrogenopolidimetilsiloxano de masa molecular media en número 2150 y de viscosidad a 25°C igual a 26,5 est, en presencia de ácido cloroplátinico en tolueno o acetato de butilo.

15
18. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar N, N'-bis(p-(vinildimetilsililmetoxi)fenil)tereftalamida con un α, ω -dihidrogenopolidimetilsiloxano de masa molecular media en número 1114 y de viscosidad a 25°C 9,3 est, en presencia de ácido cloroplátinico en tolueno.

20
19. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar N, N'-bis(p-(vinildimetilsililmetoxi)fenil)tereftalamida con un α, ω -dihidrogenopolidimetilsiloxano de masa molecular media en número 2150 y de viscosidad a 25°C, 26,5 est, en presencia de ácido cloroplátinico y en ciclohexano.

25
30
20. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar N, N'-bis(p-(vinil-

dimetilsililmtoxycarbonil))fenil tereftalamida con un α ,
 ω -dihidrogenopolidimetilsiloxanc de masa molecular media en
número 2930 y de viscosidad a 20°C igual a 48 cst.

5

21. Procedimiento para preparar elastómeros
termoplásticos polisiloxánicos, tal y como queda sustancial-
mente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 76 hojas, escritas a
máquina por una sola cara.

10

Madrid,

- 2 OCT 1975

RHONE-POULENC INDUSTRIES,

L. GOMEZ LEBEY Y NOBET
p. Firmado: L. Gasta Fernández

