



ESPAÑA

(10) ES	(11) NÚMERO	44 9304	(12) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION	28-6-1976	

P.- 63.320

C-9917-SP

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
592.092	30-6-75	E.U.A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F//C08G	

(54) TITULO DE LA INVENCION
"METODO PARA LA PREPARACION DE SULFOLANILOXIALCOHILHEPTAALCOHILCICLOTETRASTILOXANOS"

(71) SOLICITANTE (ES)
UNION CARBIDE CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, Estados Unidos de América

(72) INVENTOR (ES)
Curtis Louis Schilling, Jr.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

1 La presente invención se refiere a organopolisiloxanos particulares, que contienen un grupo sulfolaniloxialcoholo unido a silicio.

5 De acuerdo con las enseñanzas de la solicitud de patente española Nº 449.306, se proporciona una clase particular de hidruros de organopolisiloxano modificados por sulfolaniloxialcoholo, que incluyen aquéllos que contienen unidades de dialcoholisiloxi difuncionales. Entre otras aplicaciones de uso final, los hidruros son útiles como agentes de hidrosilación y condensación para la formación de copolímeros de polioxialcoholenos y organopolisiloxanos sustituidos por sulfolaniloxialcoholo, que se describen y reivindican también en dicha solicitud de patente.

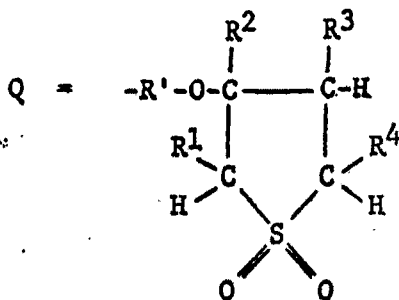
10 Los copolímeros son, a su vez, especialmente utilizables como estabilizadores de la espuma de poliuretano flexible, incluida la espuma producida con un agente retardador de la llama. La presente invención se refiere a una nueva clase de monómeros que encuentran aplicación particular en la preparación de los hidruros anteriormente mencionados, que contienen unidades dialcoholisiloxi difuncionales, además del grupo sulfolaniloxialcoholo unido a silicio.

15 Esta invención proporciona sulfolaniloxialcoholo-
taalcoholociclotetrasiloxanos como nuevas composiciones. Como se utiliza aquí, el término "sulfolaniloxialcoholo" se refiere a radicales (a los que se hace referencia colectivamente, por razones de brevedad, con el símbolo "Q") que tienen la fórmula

20

25

30

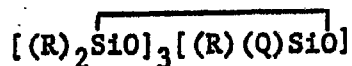


5

en la que: R' es un alcoholeno divalente de 2 a 8 átomos de carbono; y R¹, R², R³ y R⁴ mostrados unidos a los respectivos átomos de carbono en las posiciones 2 a 5 del núcleo sulfolanilo cíclico son, independientemente, hidrógeno o alcoholo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

10

La presente invención proporciona, más en particular, tetrasiloxanos cíclicos que tienen la fórmula general



15

en la que: R es alcoholo de 1 a 10 átomos de carbono y Q es sulfolaniloxialcoholo, como se ha definido anteriormente.

Los heptaalcoholciclotetrasiloxanos substituidos por Q descritos aquí, son útiles como agentes tensioactivos para medios orgánicos y como monómeros para la preparación de polímeros que comprenden una cadena principal de organopolisiloxano, que contiene tanto unidades de dialcoholosiloxi $\left[(R)_2SiO_{2/2} \right]$, como unidades sulfolaniloxialcoholmonoalcoholosiloxi $\left[(R)(Q)SiO_{2/2} \right]$.

20

25

Descripción detallada de la invención y realizaciones preferidas.

30

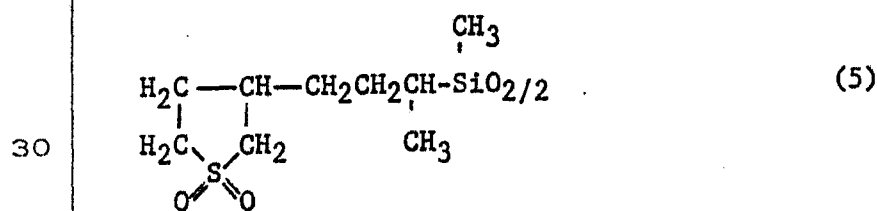
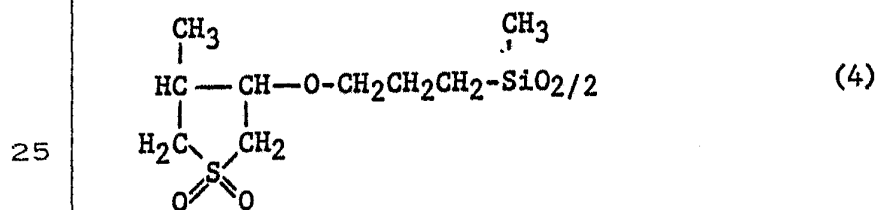
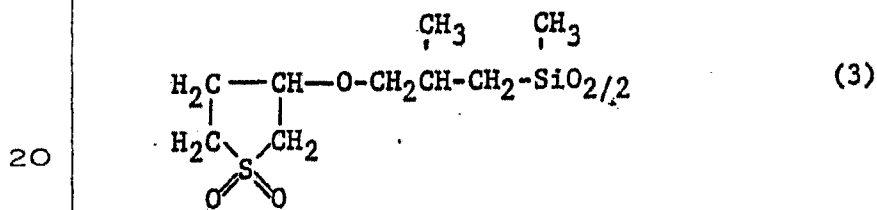
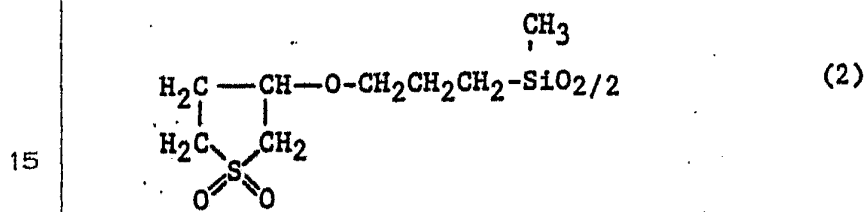
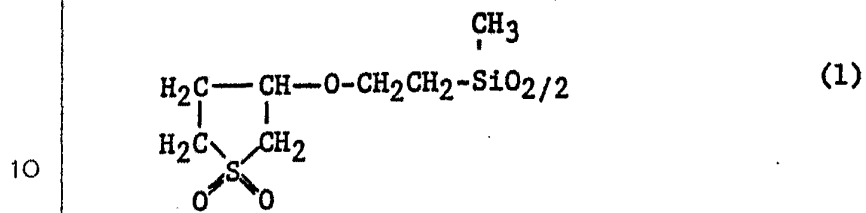
Los grupos R unidos a silicio, de los polisiloxanos cíclicos substituidos por Q, de la presente invención, son alcoholos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, incluidos los alcoholos lineales y ramificados. Son ilustra-

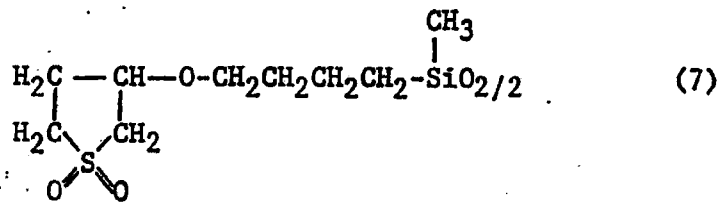
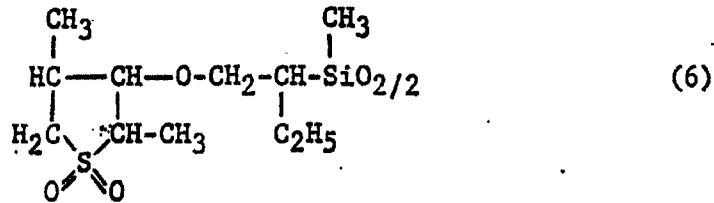
1 tivos de grupos adecuados comprendidos por R : metilo, etilo,
2 lo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, t-butilo, pentilo,
3 hexilo, octilo y decilo. De éstos, se prefieren los alcohi-
4 los inferiores (es decir, aquellos que tienen de 1 a 4 átomos
5 de carbono) de los cuales es especialmente adecuado el me-
6 tilo. Ha de entenderse que en cualquier composición dada de
7 la invención, los grupos R pueden ser iguales o diferentes
8 entre sí.

9 En el grupo sulfolaniloxialcoholo (ψ) de los tetra-
10 siloxanos cíclicos de la presente invención, usualmente no
11 más de dos de los grupos R^1 a R^4 son alcoholos, como en el
12 núcleo 2,4-dimetilsulfolan-3-iloxi-alcoholo. Preferiblemen-
13 te, cada uno de los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , son hidrógeno.
14 El grupo R^5 de ψ es un radical alcoholeno divalente, que
15 incluye radicales lineales y ramificados, de las series
16 $-C_{\underline{c}}H_{2\underline{c}}-$, en la que \underline{c} es un entero que tiene un valor de 2
17 a 8. Son ilustrativos de los radicales alcoholeno divalen-
18 tes saturados lineales y ramificados comprendidos en $-R^5-$,
19 los siguientes, en los que la valencia del átomo de carbono
20 designado en la posición 1 está satisfecha por un enlace con
21 un silicio de la cadena de siloxano, y la otra valencia de
22 $-R^5-$ está satisfecha por el enlace con oxígeno del grupo
23 sulfolaniloxi de ψ : etileno; 1,3-propileno o trimetileno;
24 1,2-propileno; 2-metil-1,3-propileno; 1-metil-1,3-propileno;
25 1-metil-metileno; 1,4-butileno o tetrametileno; 3-metil-1,3-
26 propileno; 3-etil-1,3-propileno; 1,5-pentileno o pentameti-
27 leno; 4-metil-1,4-butileno; 1,6-hexileno o hexametileno; 1-
28 metil-3,3-dimetil-1,3-propileno; 1-etil-2,2-dimetil-etileno;
29 4,4-dimetil-1,4-butileno; 3-propil-1,3-propileno; 1-etil-1,4-
30 butileno; 1-propil-1,3-propileno; 1,8-octileno u octumetile

no; y similares. Preferiblemente, -R'- tiene de 2 a 6 átomos de carbono y, más preferiblemente, tiene de 3 a 4 átomos de carbono.

Son ilustrativos de las unidades de sulfolanilo xialcoholmonoalcohol siloxi $\left[\text{(R)(Q)SiO}_2/2 \right]$ de los polisiloxanos de la invención, los siguientes:

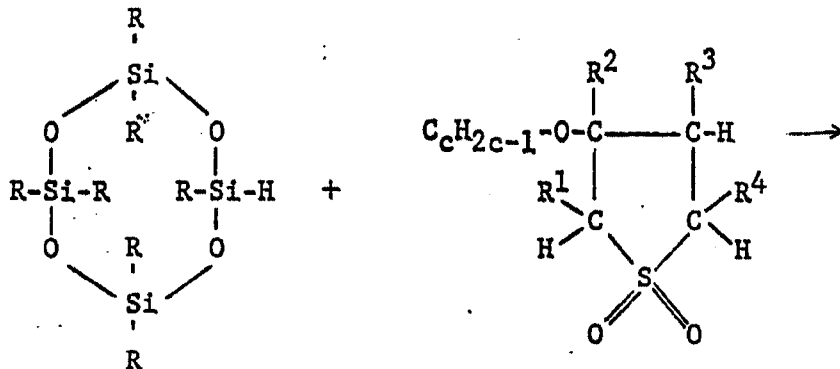


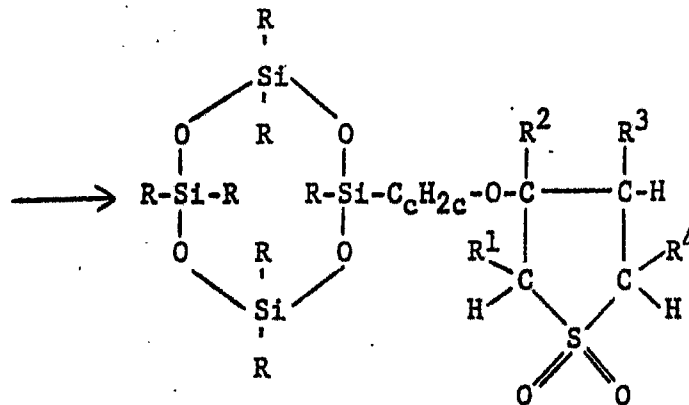


y unidades correspondientes, en las que el grupo metilo unido al silicio es etilo, propilo, butilo y similares.

Los sulfolaniloxialcoholheptaalcoholciclotetrasiloxanos de la presente invención, se pueden preparar por varios tipos diferentes de reacciones, incluidas las reacciones de hidrosilación y de cohidrólisis-cocondensación. Un método comprende la reacción de hidrosilación catalizada por platino, entre los heptaalcoholciclotetrasiloxanos $\overline{\text{[(H)(R)SiO]_2} \overline{\text{[(R)_2SiO]_3}}$, y los éteres alquensulfolanílicos como fuente del grupo sulfopaniloxialcoholo (Q). Esta reacción se muestra mediante la ecuación 1 siguiente:

Ecuación 1:



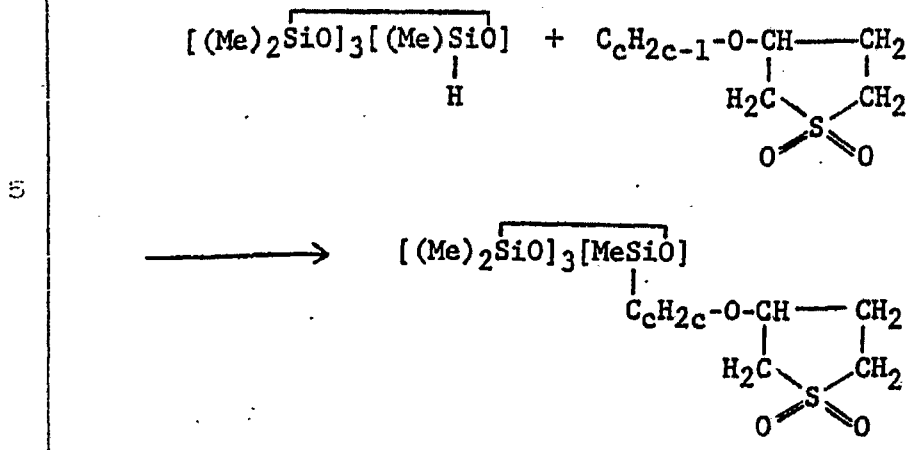


en las que R, como se ha definido anteriormente, es alcohol de 1 a 10 átomos de carbono; y, como se ha definido con relación a Q, R¹ a R⁴ son hidrógeno o alcohol con 1 a 4 átomos de carbono y c tiene un valor de 2 a 8.

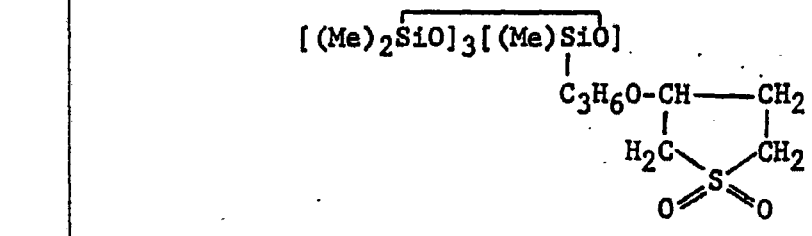
Ilustrativos de los reaccionantes de éter alquénilsulfolanílico para ser utilizados en la preparación de heptaalcoholciclotetrasiloxanos modificados por Q, de la invención, son el éter alilsulfolan-3-ílico (conocido también como aliloxisulfolano); el éter metalilsulfolan-3-ílico; el éter crotilsulfolan-3-ílico; el éter buten-3-il-sulfolan-3-ílico; y similares. Los reaccionantes de éter alquénilsulfolanílicos se preparan por la conocida reacción de los alcoholes no saturados, tales como, por ejemplo, alcoholes alílico y metalílico, con 3-sulfoleno (conocido también como 3-tiolen-1,1-dióxido), como se describe en la patente de Estados Unidos número 2.419.082 y en la memoria de la patente británica 566.930.

La preparación de los tetrasiloxanos cíclicos substituidos por Q, particularmente preferidos, de la invención, se ilustra mediante la siguiente ecuación 2, en la que el reaccionante Si-H es heptametilciclotetrasiloxano.

Ecuación 2:



15 en la que Me es metilo y c tiene un valor de 3 ó 4. Por ejemplo, la realización de la reacción de hidrosilación de la ecuación 2, que emplea 3-aliloxisulfolano, proporciona 3-(sulfolan-3-iloxi)propilheptametilciclotesrasiloxa no, es decir:



De igual modo, la realización de la ecuación 2, empleando éter metalilsulfolan-3-ílico, proporciona un compuesto de adición en el cual $-C_cH_{2c}-$ es 2-metil-1,3-propileno $[-CH_2CH(CH_3)_2CH-]$.

25 Las reacciones ilustradas por las ecuaciones 1 y 2 se pueden llevar a cabo en presencia de cualquiera de los catalizadores de platino conocidos en la técnica como catalizadores de hidrosilación.

30 Es ilustrativo el platino en forma de ácido cloro platínico disuelto, si se desea, en un disolvente, tal como

1 tetrahidrofurano, etanol, butanol, 1,2-dimetoxietano o di-
solventes mezclados, tales como etanol/1,2-dimetoxietano.
Asimismo, son adecuados como favorecedores de la reacción
de hidrosilación, los catalizadores de platino preparados
5 por reacción de ácido cloroplatínico y un alcohol, tal co-
mo octanol, como se describen en la patente de Estados Uni-
dos número 3.220.972. El platino está presente en una can-
tidad catalítica, tal como, por ejemplo, comprendida entre
aproximadamente 5 y aproximadamente 400 partes en peso por
10 millón (ppm) del peso combinado de los reaccionantes que
contienen silicio y de los reaccionantes orgánicos. La con-
centración de platino más usual no es superior a 200 partes
por millón aproximadamente. Las temperaturas de reacción
adecuadas están comprendidas entre la temperatura ambiente
15 (20°C) y aproximadamente 200°C y, más usualmente, entre
aproximadamente 60°C y aproximadamente 160°C.

La reacción de hidrosilación puede ser llevada a
cabo en ausencia o en presencia de un disolvente. Disolven-
tes ilustrativos son cualesquiera de los siguientes, emplea-
dos individualmente o en combinación uno con otro : los
20 hidrocarburos aromáticos normalmente líquidos, tales como
benceno, tolueno y xileno; los alcoholes, tales como n-pro-
panol e isopropanol; éteres; eter-alcoholes; y otros, ta-
les como disolventes no polares o polares. Después de com-
pletada la reacción, cualquier exceso de reaccionantes y,
25 si se utilizan, disolventes orgánicos, pueden ser elimina-
dos por técnicas de separación convencionales, para obtener
el producto final, que comprende los tetrámeros cíclicos de
la invención. Sin embargo, ha de entenderse que alguna par-
30 te o la totalidad del disolvente y del exceso de reaccio-

1 nantes, incluidos los productos secundarios de los mismos,
pueden permanecer en el producto y que tales composiciones
de polímero diluidas son útiles, también, para las aplica-
ciones de uso final descritas aquí. La eliminación o neutra-
5 lización del catalizador es deseable, usualmente, para la
estabilidad del producto a largo plazo. La neutralización
se lleva a efecto fácilmente, mediante la adición de bicar-
bonato sódico a la mezcla de reacción, seguida por filtra-
ción de la suspensión resultante para eliminar el agente de
10 neutralización y los residuos de platino.

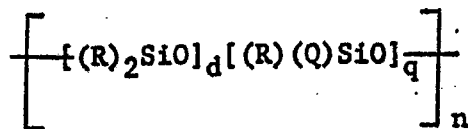
Otro método para preparar los sulfolaniloxialco-
hilheptaalcoholciclotetrasiloxanos de la presente invención
comprende la cohidrólisis y cocondensación de mezclas de
dialcoholdiclorosilanos (es decir $(R)_2SiCl_2$) y sulfolanilo-
15 xialcoholmonoclorosilanos (es decir, $(Q)(R)SiCl_2$),
empleando aproximadamente 3 moles de $(R)_2SiCl_2$ por mol de
 $(Q)(R)SiCl_2$. Estos últimos compuestos son proporcionados,
a su vez, por la hidrosilación catalizada por platino, de
los éteres alquensulfolanílicos anteriormente descritos,
20 como fuente de Q y de alcoholdiclorosilanos (es decir,
 $(R)(H)SiCl_2$). Las reacciones de cohidrólisis y de cocondensación
se pueden realizar a temperaturas comprendidas entre
aproximadamente 20°C y aproximadamente 150°C, en ausencia
o en presencia de un disolvente, tal como los descritos an-
25 teriormente, siguiendo procedimientos conocidos en la téc-
nica.

Los sulfolaniloxialcoholheptaalcoholciclotetrasiloxanos
descritos aquí, son polimerizables a organopolisilo-
xanos modificados por U de más alto peso molecular, bien
30 sea como esencialmente experimentando el monómero solo la

1 polimerización, o como comonomero con uno o más de otros
 precursores de unidades siloxi formadoras de polímeros. Ta-
 les polimerizaciones son reacciones de equilibración y son
 aceleradas por catalizadores de equilibración conocidos.

5 La autopolimerización de los tetrasiloxanos cíclicos sus-
 tituidos por sulfolaniloxialcoholo de la presente invención,
 proporciona una composición polímera que consiste esencial-
 mente en una cadena fundamental de polisiloxano, que tiene
 la fórmula empírica media

10



en la que : R es alcoholo y Q es sulfolaniloxialcoholo co-
 mo se ha definido anteriormente; el valor medio de la propor-
 15 ción $d:q$ es 3:1; y n tiene un valor medio comprendido entre
 aproximadamente 10 y aproximadamente 200. Dicha polimeriza-
 ción de los tetrasiloxanos cíclicos sustituidos por q de la
 presente invención, como el monómero solo esencialmente, es
 acelerada por adición de catalizadores de equilibración co-
 20 nocidos de la variedad ácida o básica. La naturaleza de las
 unidades de bloqueo extremas de los polímeros formados por
 autoequilibración de los monómeros cíclicos de esta invención,
 no ha sido aclarada. Sin embargo, se supone que los políme-
 ros pueden comprender especies polímeras macrocíclicas auto
 25 terminadas, especies polímeras lineales terminadas por un en-
 lace siloxi de un elemento de bloqueo extremo cíclico, o una
 combinación de las mismas. Otra explicación es que los po-
 límeros pueden ser bloqueados en el extremo por una impure-
 za introducida en el sistema como un componente de los reac-
 30 cionantes empleados en la preparación de los monómeros cícli-
 cos modificados por q descritos aquí, o como un producto se-

cundario formado durante la preparación de los monómeros cícl
 1 icos. Sin embargo, ha de entenderse que otras teorías pueden
 explicar igualmente la manera en la que los polímeros auto
 equilibrados son terminados. En cualquier caso, tales flú-
 idos de sílicona modificada por sulfolaniloxialcoholo y
 5 autoequilibrada, son útiles como agentes tensioactivos en
 medios orgánicos. Por ejemplo, pueden ser utilizados como
 aditivos para hacer descender la tensión superficial de ma-
 teriales hidrocarbonados, tales como petróleo crudo.

Los sulfolaniloxialcoholheptaalcoholciclotetrasí
 10 loxanos de la presente invención son también útiles como
 monómeros para la formación de organopolisiloxanos susti-
 tuidos por sulfolaniloxialcoholo en los que la proporción
 de $(R)_2SiO:(R)(Q)SiO$ es distinta de 3:1, así como los orga-
 nopolisiloxanos sustituidos por sulfolaniloxialcoholo que
 15 contienen otros tipos de unidades siloxi. Por ejemplo, la equi-
 libración catalizada por ácido de un medio de reacción, que
 contiene:

(1) Polímeros de dialcoholisiloxano cíclicos como
 una fuente adicional de unidades de dialcoholisiloxi

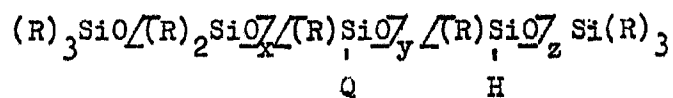
20 $\left[(R)_2SiO_{2/2} \right]_n$, tal como, en particular, dimetilsiloxi;

(2) los tetrasiloxanos cíclicos modificados por
 de esta invención;

(3) los hidruros de alcoholisiloxano polímeros, co-
 mo una fuente de unidades $(R)(H)SiO_{2/2}$, tales como, en par-
 25 ticular, $(CH_3)(H)SiO_{2/2}$; y

(4) hexaalcoholdisiloxanos, $(R)_3SiOSi(R)_3$, como
 una fuente de unidades de trialcoholisiloxi de bloqueo extre-
 mo, $(R)_3SiO_{1/2}$, tales como trimetilsiloxi;
 proporciona hidruros de polialcoholisiloxano sustituidos por
 30 sulfolaniloxialcoholo, equilibrados, que tienen la siguien-

1 te composición media:



5 en la que Q y R son como se ha definido previamente aquí.
 En el producto equilibrado, los valores de \underline{x} , \underline{y} y \underline{z} están
 determinados por las proporciones relativas de los reaccio-
 nantes anteriores (1), (2) y (3) y se expresan sobre la
 base normalizada de 2 moles de unidades de bloqueo extremo,
 10 $(R)_3SiO_{1/2}$. En vista de la presencia del reaccionante (1),
 la proporción de $\underline{x}:\underline{y}$ en el producto es mayor de 3:1. Como
 se ha descrito previamente aquí, tales hidruros de polial-
 cohilsiloxano-sulfolaniloxialcoholo son útiles agentes de
 hidrosilación y de condensación, y están dentro de las en-
 señanzas de la solicitud de patente española N.º 449.306
 15 anteriormente mencionada.

Son ilustrativos de catalizadores adecuados para
 la equilibración de mezclas de reacción que contienen los
 tetrasiloxanos cíclicos modificados por Q de la presente
 20 invención, el ácido trifluorometilsulfónico (CF_3SO_3H) y el
 ácido sulfúrico concentrado (93-98% en peso). El ácido se
 emplea en una cantidad catalíticamente eficaz, tal como
 comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente
 4% en peso, con relación al peso total de reaccionantes.
 25 Las reacciones de equilibración catalizadas por ácido se rea-
 lizan, usualmente, con vigorosa agitación mecánica, a tem-
 peraturas dentro del margen de aproximadamente 20°C a apro-
 ximadamente 120°C, por lo menos hasta que la mezcla de reac-
 ción se vuelve homogénea. La realización de la reacción a
 30 temperaturas comprendidas entre aproximadamente 20°C y apro-

1 ximadamente 50°C, proporciona usualmente una velocidad de
reacción satisfactoria. Después de completada la reacción,
se neutraliza el producto de reacción con una base, tal co-
mo bicarbonato sódico, y se filtra, añadiendo algunas ve-
5 ces un hidrocarburo líquido, tal como xileno o tolueno, o
un auxiliar de filtración para facilitar la filtración. Cuan-
do se utiliza un diluyente, éste se separa convenientemente
del producto de la reacción, por evaporación bajo vacío con
rotación, según se desee.

10 Los siguientes ejemplos son simplemente ilustrati-
vos de la presente invención y no se pretende que consti-
tuyan una limitación sobre el alcance de la misma.

Ha de entenderse que en las fórmulas incluidas en
los datos que siguen, "Me" designa metilo (-CH₃).

15 EJEMPLO 1.

Heptametilciclotetrasiloxano, que había sido re-
destilado a 83,5°C y aproximadamente a presión de 17 mm de
mercurio, se combinó, en una cantidad de 28,2 g (0,1 moles)
con aproximadamente 40 ml de tolueno. A esta mezcla se aña-
20 dió 3-aliloxisulfolano (17,6 g, 0,1 moles) y aproximadamen-
te 15 ml de tolueno. La reacción de hidrosilación se efec-
tuó en presencia de catalizador de platino añadido en forma
de una solución al 4% en peso de ácido cloroplatínico en
dimetoxietano, mientras se calentaba hasta una temperatura
25 máxima de 118°C. El análisis cromatográfico en fase de va-
por de una muestra de la mezcla de reacción tomada después
de los primeros 20 minutos del tiempo de reacción, indicaba
que la reacción había avanzado hasta más de un 50% de ter-
minación. Se continuó el calentamiento durante un tiempo de
30 reacción total de aproximadamente una hora. Después de neu-

1 tralización con bicarbonato sódico y de filtración, se
destiló el producto para eliminar el tolueno, el tetráme-
ro cíclico sin reaccionar (3,7 g) y un total de 8,3 g de
fracción de cabezas con un punto de ebullición de hasta
5 128°C y presión de 0,3 mm de mercurio. En esta preparación
se recogió el 3-(sulfolan-3-iloxi)propilheptametilciclote-
trasiloxano como producto residual (22,5 g).

EJEMPLO 2

10 Se calentó heptametilciclotetrasiloxano (141,0
gramos, aproximadamente 0,5 moles) hasta 110°C, seguido por
la adición a éste de catalizador de platino añadido en for-
ma de una solución al 4% en peso de ácido cloroplátinico
en dimetoxietano. A lo largo de un periodo de aproximada-
mente 20 minutos, se añadieron un total de 78,7 gramos
15 (0,44 moles) de 3-aliloxisulfolano, durante los cuales la
temperatura de reacción no fue superior a 134°C. Una vez
completada la adición, la temperatura de la mezola de reac-
ción era de 118°C. Se continuó el calentamiento a 148°-140°C,
durante aproximadamente 1,5 horas. Seguidamente, se trató
20 el producto con bicarbonato sódico, con auxiliar de filtra-
ción y con carbón vegetal activado. Después de dejar agitando
durante la noche, la mezola de reacción se filtró bajo pre-
sión y se destiló bajo vacío. Se recuperó tetrámero cíclico
sin reaccionar (75,6 gramos) y olefina (aproximadamente
25 52,8 gramos). En esta preparación, el producto 3-(sulfolan-3-
-iloxi)propilheptametilciclotetrasiloxano, se recogió a apro-
ximadamente 150°C y 0,8 mm de mercurio de presión. Después
de enfriar, se volvió a tratar el producto con carbón vege-
tal activado y se filtró bajo presión. El análisis cromato-
30 gráfico en fase de vapor de este producto destilado era iden-

1 tico al del producto residual del ejemplo 1 anterior.

La finalidad de los ejemplos siguientes 3 y 4, es demostrar el uso de los tetrasiloxanos cíclicos sustituidos por sulfolaniloxialcoholo de la invención, como
5 monómeros para la formación de hidruros de sulfolaniloxialcohol-polialcohol-siloxano.

EJEMPLO 3

De acuerdo con este ejemplo, se preparó un hidru-
ro de polimetilsiloxano modificado con 3-(sulfolan-3-iloxi)propilo, mediante la equilibración catalizada por ácido de una
10 mezcla de reacción que contenía lo siguiente:

Reaccionante (1) : Hexametildisiloxano en una cantidad de 0,7 gramos (0,0041 moles), correspondiendo a 0,0082 moles de $\text{Me}_3\text{SiO}_{2/2}$.

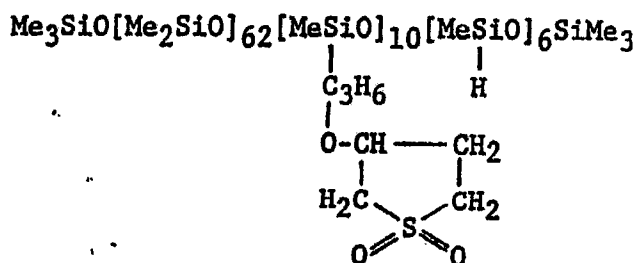
15 Reaccionante (2) : Tetrámero de dimetilsiloxano cíclico en una cantidad de 9,7 g, correspondiente a 0,131 moles de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$.

Reaccionante (3) : Hidruro de polimetilsiloxano en una cantidad de 1,5 gramos, correspondiente a 0,025 moles de $\text{Me(H)SiO}_{2/2}$.

20 Reaccionante (4) : 3-(sulfolan-3-iloxi)propilhexametilciclotetrasiloxano preparado como se ha descrito en el Ejemplo 1, en una cantidad de 18,8 gramos (0,041 moles), correspondiente a 0,123 moles de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$, y 0,041 moles
25 de la unidad 3-(sulfolan-3-iloxi)propil-metil-siloxi.

La mezcla de reacción fue equilibrada en presencia de ácido trifluorometilsulfónico (2 gotitas) y se dejó en agitación a la temperatura ambiente durante aproximadamente 22 horas. Seguidamente, el producto equilibrado fue
30 neutralizado con bicarbonato sódico, fue tratado con carbón

vegetal activado, fue filtrado bajo presión y fue fracciona-
do bajo vacío, habiéndose añadido tolueno para reducir la
viscosidad del producto y facilitar de este modo la filtra-
ción. Los resultados del análisis cromatográfico por permea-
ción a través del gel, indicaron que había tenido lugar la
equilibración. Basado en las proporciones relativas de los
reaccionantes (1)-(4), normalizada a dos moles de $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$,
la composición media del hidruro de polimetilsiloxano mo-
dificado por 3-(sulfolan-3-iloxi)propilo es:



y el contenido teórico de $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}$ es 4,82% en peso. El
análisis de este producto para determinar hidrógeno silánico
proporcionó 16,9 y 17,1 cm^3 de H_2 /gramo, que corresponde a
un contenido medio encontrado de $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}$ de 4,55 por cien-
to en peso, lo cual se halla sustancialmente de acuerdo con
el valor teórico.

EJEMPLO 4

De acuerdo con este ejemplo, se preparó un hi-
druro de polimetilsiloxano modificado por 3-(sulfolan-3-
-iloxi)propilo, mediante la equilibración catalizada por
ácido de una mezcla de reacción que contenía lo siguiente:

Reaccionante (1): Hexametildisiloxano en una can-
tidad de 1,6 gramos (0,01 moles), que corresponde a 0,02
moles de $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$.

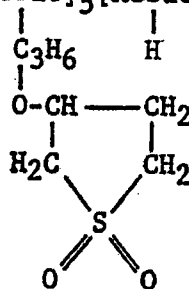
Reaccionante (2): Tetrámero de dimetilsiloxano cí-

clico, en una cantidad de 38,8 gramos, que corresponde a 0,52 moles de $\text{Me}_2\text{SiO}_2/2$.

Reaccionante (3): Hidruro de polimetilsiloxano, en una cantidad de 3,6 gramos, que corresponde a 0,06 moles de $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}_2/2$.

Reaccionante (4): 3-(sulfolan-3-iloxi)propilheptametilciclotetrasiloxano preparado como se ha descrito en el ejemplo 2, en una cantidad de 22,9 gramos (0,05 moles), que corresponde a 0,15 moles de $\text{Me}_2\text{SiO}_2/2$ y 0,05 moles de la unidad 3-(sulfolan-3-iloxi)propil-metil-siloxi.

La mezcla de reacción fue equilibrada en presencia de ácido trifluorometilsulfónico (4 gotitas) mientras se agitaba a la temperatura ambiente durante la noche. El producto equilibrado fue neutralizado por agitación con bicarbonato sódico durante aproximadamente 4 horas, añadiendo carbón vegetal activado durante la última hora. Seguidamente, el producto viscoso fue filtrado bajo presión, añadiendo tolueno hasta una viscosidad inferior y facilitando con ello la filtración. Después de arrastre con vapor bajo vacío, se recogieron 59,5 gramos de producto viscoso. Basado en las proporciones relativas de reaccionantes 1 a 4, normalizados a dos moles de $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$, la composición media del hidruro de polimetilsiloxano modificado por 3-(sulfolan-3-iloxi)propilo es:



1 y el contenido teórico de Me(H)SiO es de 5,41 por ciento
en peso. El análisis de este producto para determinar hi-
drógeno silánico proporcionó 19,5 y 19,4 cm³ de H₂/gramo,
que corresponde a un contenido medio encontrado de Me(H)SiO
5 de 5,21 por ciento en peso, lo cual está de acuerdo sustan-
cialmente con el contenido teórico.

La reacción de los respectivos hidruros de poli-
metilsiloxano sustituidos por Q, de los ejemplos 3 y 4, en
presencia de un catalizador de hidrosilación de platino,
10 con un reaccionante de poli(oxietileno-oxipropileno)poliéter
rematado orgánicamente y bloqueado en el extremo por alque-
nilo, tal como un poliéter que tiene una composición media
de CH₂=CHCH₂(OC₂H₄)_{26,4}(OC₃H₆)₃₀OMe, empleado en una canti-
dad suficiente por lo menos para reaccionar sustancialmente
15 por completo con el hidrógeno silánico por adición Si-H/CH₂=CH-,
proporciona los correspondientes copolímeros de bloque de
3-(sulfolan-3-iloxi)propil-poli(oxietileno-oxipropileno),
los cuales a su vez son eficaces estabilizadores de la espu-
ma de poliuretano de base de poliéter polioliol, flexible.

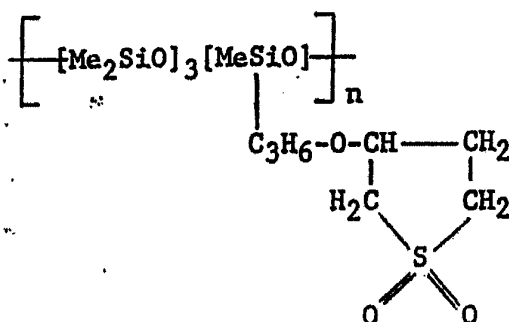
20 El siguiente ejemplo 5 ilustra una preparación adi-
cional de 3-(sulfolan-3-iloxi)propilheptametilciclotetrasiloxano,
por hidrosilación de heptametilciclotetrasiloxano
y aliloxisulfolano. El catalizador de platino empleado fue
preparado haciendo reaccionar 10 gramos de ácido cloroplatí-
25 nico hexahidrato con 100 gramos de octanol, a una tempera-
tura elevada y a una presión reducida, seguida por elimina-
ción del octanol por destilación (45°C/0,3 mm de presión) y
disolución del producto residual (35,3 gramos) en tolueno.
Tal como se utiliza en el ejemplo 5, la expresión "solución
30 de catalizador de platino reducido" se refiere a la solución

en tolueno resultante del producto de reacción de ácido cloroplatínico-octanol, y contiene aproximadamente 0,014 gramos de platino por gramo de solución, lo que corresponde sustancialmente a la típica solución al 4% en peso de ácido cloroplatínico hexahidrato en dimetoxietano, empleada en los ejemplos 1 y 2.

EJEMPLO 5

En un recipiente de reacción, de 100 ml de capacidad, provisto de una manta de calentamiento, agitador mecánico, termómetro, escape de nitrógeno, embudo de adición y condensador, se añadieron 44,7 g de heptametilciclotetra siloxano redestilado. El embudo de adición contenía 26,0 gramos de 3-aliloxisulfolano, varios ml de tolueno, 0,3 ml de la solución de catalizador de platino reducido anteriormente descrita. Después de calentar el heptametilciclotetra siloxano a 95°C, se añadió la mezcla catalizadora de aliloxi sulfolano/platino, en incrementos, a lo largo de un período de aproximadamente 35 minutos, durante el cual se mantuvo la temperatura de reacción a 96-100°C. Después de este período de tiempo, se añadieron 4 gotitas de solución de catalizador de platino reducido adicional. La mezcla de reacción se calentó (la temperatura máxima era 122°C) durante un período adicional de aproximadamente 35 minutos. El producto se neutralizó con bicarbonato sódico, se trató con auxiliar de filtración y carbón vegetal activado, se filtró bajo presión y se destiló a vacío. Después de separación del material que hervía hasta 122°C/0,9 mm de presión de mercurio, se recogió producto de 3-(sulfolan-3-iloxi)propilciclotetrasiloxano a 154-155°C, y 0,9 mm de mercurio de presión, en una cantidad total de 46,9 gramos, que corres-

1 pondría al 70 por ciento en peso de rendimiento, con rela-
 ción al reaccionante de aliloxisulfolano. Después de dejar
 en reposo durante aproximadamente seis meses, el producto
 de este ejemplo se sometió a análisis por cromatografía
 5 por permeación a través de gel. La exploración resultante
 demostró la presencia de una mezcla 50:50 del 3-(sulfolan-
 -3-iloxi)-propil heptametilciclotetrasiloxano y de políme-
 ros del mismo de más alto peso molecular, es decir



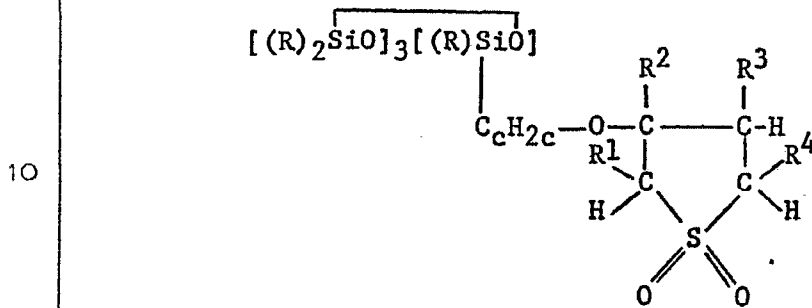
en la que n tiene un valor medio de aproximadamente 40. La
 aptitud aparente de los tetrasiloxanos cíclicos de la pre-
 sente invención para autoequilibrarse, se cree atribuible
 a la función sulfolanilo que actúa como un agente favorece-
 20 dor. Tal autoequilibración para formar polímeros de más
 alto peso molecular, es acelerada por la adición de cata-
 lizadores de equilibración más altamente ácidos, tales como
 ácido sulfúrico concentrado, como se ha descrito aquí ante-
 riormente.

25 REIVINDICACIONES

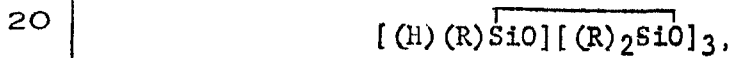
30 Los puntos de Invención propia y nueva, que se pre-

1 sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
 Invención, en España, son los que se recogen en las reivin-
 dicaciones siguientes:

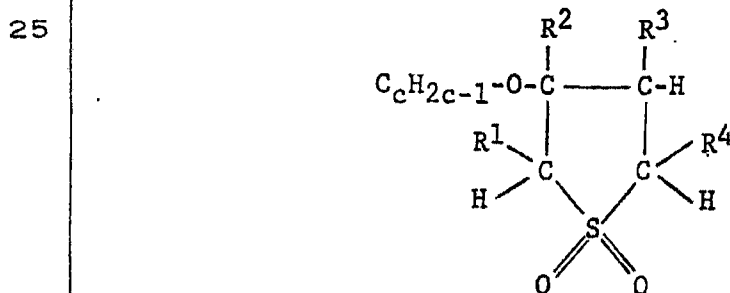
5 1a.-Método para la preparación de sulfolaniloxia-
 cohilheptaalcoholciclotetrasiloxanos que tienen la fórmula
 general:



15 en la que c tiene un valor de dos a ocho; R es alcoholo
 de uno a diez átomos de carbono; y R¹, R², R³ y R⁴ son in-
 dependientemente hidrógeno o alcoholo de uno a cuatro áto-
 mos de carbono, comprendiendo dicho método hacer reaccionar
 en condiciones de hidrosilación: (1) un heptaalcoholciclo
 tetrasiloxano que tiene la fórmula



en donde R es como se ha mencionado anteriormente, con (2)
 un éter de alquenilsulfolanilo que tiene la fórmula



1 en donde c y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son como se ha indicado anteriormente.

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que c tiene un valor de tres a seis; R es alcoholilo de uno a cuatro átomos de carbono; y cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es hidrógeno.

3ª.- Método según la reivindicación 2ª, en el que $-C_cH_{2c}-$ es trimetileno.

4ª.- Método según la reivindicación 2ª, en el que $-C_cH_{2c}-$ es $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$.

5ª.- Método según la reivindicación 2ª, en el que R es metilo.

6ª.- Método según la reivindicación 2ª, en el que c tiene un valor de tres, R es metilo y cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es hidrógeno.

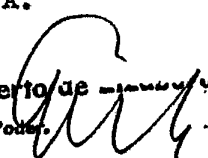
7ª.- "MÉTODO PARA LA PREPARACION DE SULFOLANILOXIAL
COHILHEPTAALCOHILCICLOTETRASILOXANOS"

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

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

Madrid, 15 JUL 1976

P.A.

25 Alberto de 
Por Poder

30

IAG/