



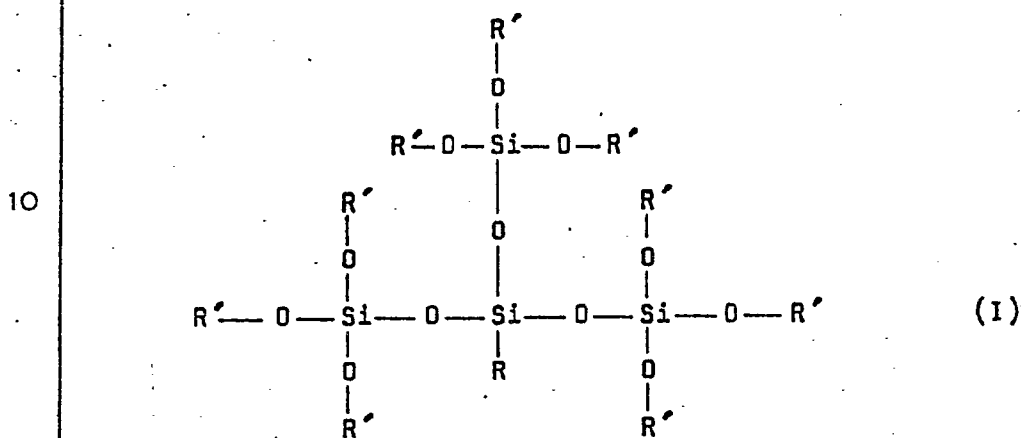
10 ES	11 21 22	456444	10 A.I
FECHA DE PRESENTACION			

P.- 65.154

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 616.438			32 FECHA 24.9.75			33 PAIS EE.UU.		
47 FECHA DE PUBLICIDAD			51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F			62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA 451.688		
54 TITULO DE LA INVENCION "UN METODO DE PREPARACION DE COMPUESTOS DE OXISILANO"								
71 SOLICITANTE (S) OLIN CORPORATION								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 275 Winchester Avenue, New Haven, Connecticut 06504, Estados Unidos de América								
72 INVENTOR (ES) Karl Otto Knollmueller								
73 TITULAR (ES)								
74 REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ								

1 La presente invención se refiere a nuevos com-
 puestos de oxisilano y a su preparación. Más particularmen-
 te, la presente invención se refiere a nuevos compuestos en
 racimo de alcoxisilano, y a su preparación, teniendo los
 5 compuestos la fórmula general:



donde R es hidrógeno, un alcoholo, alqueno, arilo o aral-
 cohilo, y cada R' está independientemente seleccionado del
 mismo grupo que R, con la condición de que al menos la ma-
 yoría de radicales R' sean grupos alcoholo con impedimento
 20 estérico que tengan al menos 3 átomos de carbono. Esta fór-
 mula general (I) puede escribirse también, en forma abre-
 viada, como $RSi[OSi(OR')]_3$, donde R y R' son como se han
 definido.

25 Los ésteres de silicato, silanos y oxisilanos
 son bien conocidos por su utilidad como flúidos funciona-
 les, y muchos de estos compuestos han sido propuestos como
 flúidos de transmisión de calor, flúidos hidráulicos, flúí-
 dos de frenos, flúidos de transmisión, y similares. Se han
 descubierto ahora nuevos compuestos de alcoxisilano con pro-
 30 piedades deseables como flúidos funcionales, que hasta aho-

1 ra no se habían descrito en la bibliografía. Los nuevos com-
puestos de la presente invención son compuestos de alcoxisi-
lano que son compuestos en racimo de silicio-oxígeno equi-
librados, de la Fórmula (I) indicada anteriormente. Morgan
5 y otros, en el Journal of The American Chemical Society,
Vol. 73, páginas 5193-5 (1951), describen compuestos que
se cree que son los compuestos de la técnica anterior más
parecidos a los de la presente invención, pero los compues-
tos de Morgan y otros son centrados, con un átomo de sili-
10 cio completamente rodeado por átomos de oxígeno, contraria-
mente a los compuestos de la presente invención.

Como se ha mencionado, los compuestos de la
presente invención son los representados por la Fórmula (I)
anterior en la que R es hidrógeno, un alcoholo, alquenilo,
15 arilo o aralcoholo. Deseablemente, R es hidrógeno, un al-
coholo o alquenilo que tiene de aproximadamente 1 a aproxi-
madamente 18 átomos de carbono, o un arilo o aralcoholo que
tiene de alrededor de 6 a alrededor de 24 átomos de carbo-
no. Preferiblemente, R es hidrógeno, un alcoholo que tiene
20 de alrededor de 1 a alrededor de 8 átomos de carbono, o un
arilo o aralcoholo que tiene de alrededor de 6 a alrededor
de 14 átomos de carbono. En la fórmula (I), cada R' está
seleccionado independientemente del mismo grupo que R, con
la condición de que al menos la mayoría de los radicales R'
25 son radicales alcoholo con impedimento estérico que tienen
al menos 3 átomos de carbono. Los grupos deseados y preferi-
dos para R' son los mismos que para R, sujetos a la condi-
ción antedicha. Deseablemente, al menos una mayoría de los
radicales R' son grupos alcoholo con impedimento estérico
30 que tienen de alrededor de 3 a alrededor de 24 átomos de car

bono, y preferiblemente son grupos alcohol con impedimento estérico que tienen de alrededor de 4 a alrededor de 12 átomos de carbono. Por radicales alcohol con impedimento estérico se entienden radicales alcohol que contribuyen a la estabilidad hidrolítica de la molécula, es decir que inhiben la reacción de agua con los enlaces silicio-oxígeno o carbono-oxígeno de la molécula. Son ejemplos de radicales alcohol con impedimento estérico radicales alcohol primarios no lineales que tienen una cadena lateral en posición beta, de al menos 2 átomos de carbono, radicales alcohol secundario y los radicales alcohol terciario. Grupos alcohol con impedimento estérico particularmente útiles incluyen sec-butilo, isobutilo, 2-etil-butilo, 2-etil-pentilo, 3-etil-pentilo, 2-etil-hexilo, 3-etil-hexilo, y 2,4-dimetil-3-pentilo, etc.

En el método de preparación de los nuevos compuestos en racimo de alcoxisilano de la presente invención, un trihalosilano se hace reaccionar con un trialcoxisilanol en presencia de una base aceptadora de halogenuro de hidrógeno, y opcionalmente un disolvente, para obtener un producto que contiene compuesto en racimo.

El trihalosilano usado en el método de preparación de los compuestos en racimo de la presente invención es un trihalosilano sustituido de fórmula



en la que R es como se ha definido antes, y cada X es un halógeno seleccionado de entre F, Cl, Br y I, y preferiblemente de Cl, Br y I, especialmente Cl.

El trihalosilano de la fórmula (II) anterior se hace reaccionar con un trialcoxisilanol con grupos al-

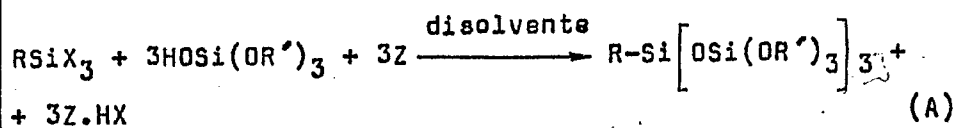
1 coxi con impedimento estérico, que está representado por la fórmula



donde R' es como se ha definido anteriormente.

5 El trihalosilano y el trialcoxisilanol se hacen reaccionar en presencia de un compuesto básico aceptador de halogenuro de hidrógeno. El aceptador puede ser cualquier compuesto que acepte halogenuro de hidrógeno, y favorezca así la formación de los compuestos en racimo de la
10 presente invención, conforme a la Ecuación (A) que se muestra más adelante. Entre los aceptadores preferidos se encuentran los compuestos básicos orgánicos nitrogenados terciarios que tienen al menos 3 átomos de carbono, por ej. las alcohilo inferior- y aril-aminas terciarias tales como
15 la trietil-amina, tributil-amina, así como piridina; piridina sustituida, N,N'-dimetilanilina, etc.

La formación de los nuevos compuestos en racimo de la presente invención usando los reaccionantes antedichos puede representarse por medio de la ecuación siguiente:
20



25 donde Z es la base aceptadora de halogenuro de hidrógeno y los otros reaccionantes son los descritos anteriormente.

La Ecuación (A) sugiere que la reacción principal en el método de preparación de los compuestos en racimo de la presente invención puede efectuarse en un disolvente.
30 Aunque el disolvente no es necesario, sirve para moderar la

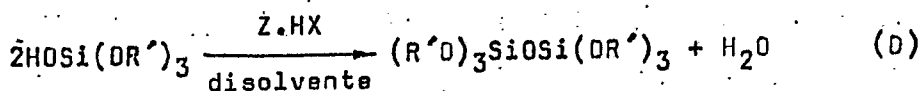
1 velocidad de reacción y mejorar con ello la separación del
aceptador Z-halogenuro de hidrógeno HX a partir del produc-
to de compuesto en racimo. El disolvente usado puede ser
cualquier disolvente no protónico que disuelva a los reac-
5 cionantes y no interfiera con la reacción de la Ecuación
(A). Entre los disolventes que pueden usarse están benceno,
tolueno, xileno, éter de petróleo de alto punto de ebulli-
ción, otros éteres tales como tetrahidrofurano, y simila-
res.

10 En general, se emplea un exceso, con respecto
a la proporción estequiométrica, de trialcoxisilanol sobre
el trihalosilano, para acrecentar la formación de los com-
puestos en racimo de la presente invención y favorecer el
completamiento de la reacción deseada. Así, se usan aproxi-
15 madamente 2,5 moles a aproximadamente 10 moles del trialco-
xisilanol por mol de trihalosilano, y preferiblemente al
menos alrededor de 3 moles a alrededor de 6 moles del trial-
coxisilanol. El total de disolvente usado en la reacción
es cuestión de elección, y no es crítico para la reacción,
20 aunque se logran buenos resultados cuando se usan de alre-
dedor de 20 moles a alrededor de 80 moles, y preferiblemen-
te alrededor de 40 a alrededor de 60 moles de disolvente
por mol de trihalosilano. En general, pueden usarse alrede-
dor de 0,3 a alrededor de 6 partes de disolvente por parte
25 en peso de reaccionantes totales. La base aceptadora de ha-
logenuro de hidrógeno se usa, ventajosamente, en una canti-
dad estequiométrica con respecto a la cantidad de trihalo-
silano usado, por ej. alrededor de 3 moles de aceptador por
mol de trihalosilano. En general, se usan alrededor de 2,5
30 moles a alrededor de 10 moles, y preferiblemente alrededor

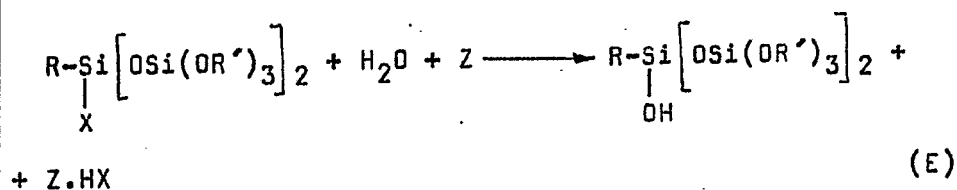
1 de 3 a alrededor de 6 moles, del aceptador por mol de trihalosilano.

La reacción representada por la Ecuación (A) puede efectuarse a temperaturas muy bajas, a temperatura ambiente, o incluso a temperaturas muy altas, siempre que no haya ningún efecto perjudicial para los reaccionantes o los productos. Así pues, la reacción puede efectuarse desde -30°C hasta la temperatura de reflujo del constituyente de más bajo punto de ebullición, y preferiblemente se efectúa de aproximadamente 0°C a aproximadamente 100°C. En una realización preferida de un método discontinuo, la reacción se inicia a una temperatura baja, por ej. entre -10°C y 20°C, para hacer mínimas las pérdidas de trihalosilanos volátiles, y se completa a una temperatura más alta para llevar la reacción hasta su finalización lo más rápidamente posible. Naturalmente, puede emplearse un trabajo continuo, con una serie de reactores en los que el primer reactor se mantiene a la temperatura inferior, y cada reactor subsiguiente tiene una temperatura incrementalmente más alta hasta hacer que la reacción se complete. En cualquier caso, los compuestos en racimo se separan de la mezcla de productos por filtraciones, destilaciones u otras técnicas de separación convencionales, y el sistema particular de separación elegido depende simplemente de la pureza deseada para el producto final y de su utilidad final.

Además de la reacción principal de la Ecuación (A) anterior, pueden ocurrir algunas otras reacciones, una de las cuales se representa por medio de la ecuación siguiente:



El disiloxano producido es un subproducto que puede ser separado del producto de compuesto en racimo por técnicas convencionales, tal como por fraccionamiento. El agua producida según la Ecuación (D) anterior es capaz de reaccionar, como se ha dicho, con el producto de la Ecuación (B) para formar un alcoxisilanol. Esto se representa por medio de la siguiente ecuación de reacción:

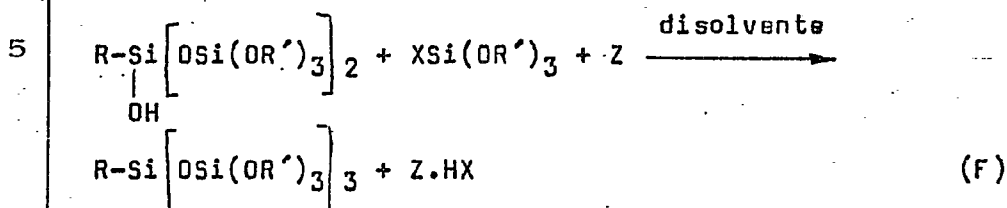


Este alcoxisilanol es por sí mismo un fluido funcional útil, igual que lo son otros compuestos intermedios y subproductos mostrados anteriormente. Sin embargo, puede separarse fácilmente de otros constituyentes del producto y convertirse en los compuestos en racimo deseables de la presente invención, haciéndolo reaccionar con alrededor de 1 a alrededor de 20 moles, y preferiblemente con alrededor de 1 a alrededor de 6 moles, de un halosilano por mol de alcoxisilanol, teniendo el halosilano la fórmula:



donde X y R' son como se han definido antes. Esta reacción incluye el uso de una base aceptadora, y puede efectuarse con cantidades de base similares, y en las mismas condiciones, expuestas anteriormente para la reacción de la Ecuación (A). En general puede usarse una temperatura de aproximadamente -30°C a aproximadamente la temperatura de reflujo

del constituyente de más bajo punto de ebullición, y preferiblemente de alrededor de 20°C a alrededor de 80°C. La reacción se representa por medio de la ecuación siguiente:



10 El producto de compuesto en racimo se separa de los demás productos del modo indicado anteriormente para la reacción de la Ecuación (A).

15 Los nuevos compuestos en racimo obtenidos por el método de la presente invención son los representados por la Fórmula (I) anterior, y contienen un número adecuado de átomos de silicio para producir buenas propiedades lubricantes sin necesidad de añadir mejoradores de la lubricación. Además, los átomos de silicio están protegidos adecuadamente por el número importante de grupos alcohol con impedimento estérico que tienen al menos 3 átomos de

20 carbono, y esto asegura la protección frente al ataque por el agua. Así, se ha encontrado que los nuevos compuestos en racimo de la presente invención tienen una buena estabilidad hidrolítica, buenas propiedades lubricantes, y bajos índices de viscosidad ASTM, teniendo muchos de ellos puntos

25 de congelación inferiores a -40°C. Los nuevos compuestos en racimo muestran estas propiedades, tanto en forma sustancialmente pura como en mezcla con los alcoxisilanoles obtenidos por la reacción expuesta en la Ecuación (E) anterior.

30 Los ejemplos siguientes ilustran varias formas de realización de la presente invención, pero ésta no ha de

considerarse limitada a ellos.

Ejemplo 1

Un matraz de un litro se equipa con un calentador, agitador, condensador de reflujo, termómetro y embudo de adición por goteo equilibrado. Para impedir que entre la humedad, el condensador de reflujo lleva en su parte superior un tubo de CaCl_2 , mientras se hace pasar una corriente lenta de nitrógeno seco a través del aparato por el embudo de adición por goteo equilibrado. Se introducen en el matraz 57,85 gramos (0,219 moles) de un trialcóxisilanol que tiene la fórmula $\text{HOSi}(\text{sec-OC}_4\text{H}_9)_3$, 24 gramos (0,303 moles) de piridina como la base aceptadora, y 300 ml. de disolvente de benceno. En el embudo de adición por goteo se dispone una solución de 10,9 gramos (0,073 moles) de un trihalosilano que tiene la fórmula CH_3SiCl_3 en 90 ml. de benceno. El contenido del matraz se lleva a una temperatura inicial de 15°C , y la solución de trihalosilano se añade gota a gota a una velocidad tal que se mantiene la temperatura inicial de 15°C . Una vez completada la adición, el contenido del matraz se agita sin enfriamiento durante alrededor de 30 minutos, y después se calienta a 55°C y se mantiene a esa temperatura durante alrededor de 5 horas. Después se deja que el contenido del matraz se enfríe hasta la temperatura ambiente y se deja reposar durante alrededor de 12 horas.

La mezcla de productos obtenida se hace pasar primero a través de un filtro para separar el clorhidrato de piridina que se forma. Después, el producto de filtra-

1 ción de la mezcla de productos de la fase en benceno se so-
mete a extracción con 200 ml. de agua, para hidrolizar cua-
lesquiera enlaces Si-Cl para formar enlaces Si-OH. La ex-
tracción se realiza cuatro veces, y después del último la-
5 vado el agua el producto está exento de cloruro. La mezcla
se hace pasar después sobre CaCl_2 y MgSO_4 para eliminar
cualquier cantidad de agua que quede en ella, y después se
somete a separación en vacío.

10 El producto filtrado, hidrolizado y seco (pe-
so bruto, 58,4 gramos) se introduce en una micro-columna
Vigreux de separación a aproximadamente 0,05 mm Hg.

15 La primera y segunda fracciones se retiran en
el intervalo de 60 a 140°C, y se encuentra que contienen
trialcoxisilanol y disiloxanos que no han reaccionado (pe-
so total 11,2 gramos).

20 La tercera fracción se retira a aproximadamen-
te 148 a 150°C, y se encuentra que consta de aproximadamen-
te 9,4 gramos de un producto que tiene la fórmula
 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{sec-OC}_4\text{H}_9)_3]_2\text{OH}$. La fórmula empírica es
 $\text{C}_{35}\text{H}_{58}\text{O}_9\text{Si}_3$. Con base en esta fórmula, se calcula que las
proporciones de los componentes son: C 51,24%; H 9,8%; Si
14,38%; encontrado: C 52,4%; H 9,74%; Si 14,2%. El radical
-OH se confirma por análisis de IR. El peso molecular teóri-
co es 586, y el encontrado es 590.

25 La cuarta fracción se retira a alrededor de
194 a 196°C, y se encuentra que consta de aproximadamente
34,5 gramos (rendimiento 56,7%) de un producto de compuesto
en racimo que tiene la fórmula $\text{CH}_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{sec-OC}_4\text{H}_9)_3]_3$. La
fórmula empírica es $\text{C}_{37}\text{H}_{84}\text{O}_{12}\text{Si}_4$; calculado C 53,31%; H
30 10,16%; Si 13,48%. Encontrado: C 53,3%; H 10,1%; Si 13,7%.

1 Peso molecular calculado, 834; encontrado 830.

Ejemplo 2

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, excepto en que se usan las cantidades siguientes de constituyentes, para asegurar la presencia de un exceso del trialcoxisilanol durante la reacción:

-162,5 gramos (0,615 moles) de

10 $\text{HOSi}(\text{sec-OC}_4\text{H}_9)_3$;

-53,9 gramos (0,68 moles) de piridina en 500 ml. de benceno;

-19,7 gramos (0,132 moles) de CH_3SiCl_3 en 80 ml. de benceno.

15 La reacción se efectúa a 0°C en lugar de 15°C, y la reacción se completa a 60°C durante 18 horas, en lugar de a 55°C durante 5 horas. Se usa el procedimiento de recuperación del Ejemplo 1, y se obtienen 73 gramos de compuesto en racimo de fórmula $\text{CH}_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{sec-OC}_4\text{H}_9)_3]_3$, en la fracción de alto punto de ebullición. Esto representa un rendimiento de 66%, frente al 56,7% obtenido en el Ejemplo 1. Se analizan las fracciones inferiores del Ejemplo 2, y se encuentra que contienen un total de alrededor de 12 gramos más del compuesto en racimo, lo que da un rendimiento global total de 77% para el compuesto en racimo.

20

25

Ejemplo 3

30 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 con un compuesto diferente de trialcoxisilano y con diferentes

cantidades de constituyentes, como sigue:

- 106 gramos (0,4 moles) de $\text{HOSi}(\text{sec-OC}_4\text{H}_9)_3$;
- 53 gramos (0,67 moles) de piridina en 400 ml. de benceno;
- 18,1 gramos (0,134 moles) de HSiCl_3 .

La reacción se efectúa a 0°C en lugar de a 15°C y se completa a 50°C durante 20 horas, en lugar de a 55°C durante 5 horas. Se emplea el procedimiento de recuperación del Ejemplo 1, y se obtienen 81,8 gramos (rendimiento 74,5%) de un compuesto en racimo que tiene la fórmula $\text{HSi}[\text{OSi}(\text{sec-OC}_4\text{H}_9)_3]_3$ a partir de la fracción de alto punto de ebullición retirada a aproximadamente 182°C a 184°C a 0,025 mm Hg. La fórmula empírica es $\text{C}_{36}\text{H}_{82}\text{O}_{12}\text{Si}_4$. Calculado: C 52,77%; H 10,09%; Si 13,71%. Encontrado: C 52,6%; H 10,07%; Si 13,7%. Peso molecular calculado 819; encontrado 850.

Ejemplo 4

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, con los constituyentes y las cantidades siguientes:

- 333,2 gramos (1,26 moles) de $\text{HOSi}(\text{sec-OC}_4\text{H}_9)_3$;
- 89,7 gramos (1,134 moles) de piridina en 200 ml. de benceno;
- 41,2 gramos (0,252 moles) de $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ en 100 ml. de benceno.

La reacción inicial se efectúa a 4°C, y después se calienta a 65°C durante 12 horas. Se repite el procedimiento de recuperación del Ejemplo 1, y se encuentra que una fracción intermedia que hierve a aproximadamente

1 162°C a 0,025 mm Hg contiene 109,5 gramos (rendimiento
72,3%) de un producto que tiene la fórmula
 $C_2H_5Si[OSi(sec-OC_4H_9)_3]_2OH$. La fórmula empírica es
 $C_{26}H_{60}O_9Si_3$. Calculado C 52,96%; H 10,06%; Si 14,02%. Encon-
5 trado C 52,58%; H 10,16%; Si 13,56%. Peso molecular calcu-
lado 601; encontrado 640.

La fracción de alto punto de ebullición se se-
para a 181 hasta 185°C a 0,03 mm Hg y se determina que con-
tiene 30,4 gramos (rendimiento 14,2%) de un compuesto en
10 racimo que tiene la fórmula $C_2H_5Si[OSi(sec-OC_4H_9)_3]_3$. La
fórmula empírica es $C_{38}H_{86}O_{12}Si_4$. Calculado: C 53,86%;
H 10,23%; Si 13,26%. Encontrado: C 53,33%; H 10,26%; Si
13,50%. Peso molecular calculado 847; encontrado 875.

15 Ejemplo 5

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1; con
los constituyentes y las cantidades siguientes:

- 20 -92,5 gramos (0,35 moles) de $HOSi(sec-OC_4H_9)_3$;
- 38,7 gramos (0,49 moles) de piridina en 400
ml. de benceno;
- 24,67 gramos (0,117 moles) de un fenil-clorosil-
lano de fórmula $C_6H_5SiCl_3$ en 100 ml. de bence-
no.

25 La reacción se efectúa inicialmente a 10°C y
después se completa a 55°C durante 12 horas. Se emplea el
procedimiento de recuperación del Ejemplo 1, y se separa
una fracción de producto a alrededor de 182°C y 0,01 mm Hg,
determinándose que contiene 51,7 gramos (rendimiento 68,3%)
30 de un producto que tiene la fórmula

1 $C_6H_5Si[OSi(sec-OC_4H_9)_3]_2OH$. La fórmula empírica es $C_{30}H_{60}O_9Si_3$. Calculado: C 55,5%; H 9,3%; Si 12,98%. Encontrado: C 55,48%; H 9,4%; Si 12,9%. Peso molecular calculado 649; encontrado 670.

5 El residuo de destilación que queda después de la fracción anterior solidifica y se encuentra que contiene 14,35 gramos (rendimiento 13,7%) de un compuesto en racimo que tiene la fórmula $C_6H_5Si[OSi(sec-OC_4H_9)_3]_3$. Este residuo se recristaliza a partir de CH_3OH y tiene un punto de fusión de alrededor de 169°C. La fórmula empírica es $C_{42}H_{86}O_{12}Si_4$. Calculado: C 56,33%; H 9,68%; Si 12,55%. Encontrado: C 55,99%; H 9,67%; Si 12,60%. Peso molecular calculado, 895; encontrado 895.

15 Ejemplo 6

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, pero usando los constituyentes y las cantidades siguientes:

20 -104,14 gramos (0,394 moles) de $HOSi(sec-OC_4H_9)_3$;

-43,6 gramos (0,55 moles) de piridina en 400 ml. de benceno;

-21,2 gramos (0,132 moles) de un alquenil-cloro silano de fórmula $C_2H_3SiCl_3$ en 80 ml. de benceno.

25 La reacción inicial se efectúa a alrededor de 6°C durante alrededor de 0,5 horas, y después la mezcla de reacción se calienta a 55°C y se mantiene a esa temperatura durante aproximadamente 12 horas. Se repite el procedimiento de recuperación del Ejemplo 1, y se encuentra que una
30 fracción intermedia que hierve a alrededor de 157°C+1,5°C a

0,02 mm Hg contiene 414 gramos de un compuesto que tiene la fórmula $C_2H_3Si[OSi(sec-OC_4H_9)_3]_2OH$. Los valores calculados de constituyentes son C 52,13%; H 9,76% y Si 14,07%. Encontrado: C 51,9%; H 9,79% y Si 13,6%. Se separa una fracción de alto punto de ebullición a $197^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$ a 0,02 mm Hg. Esta fracción de alto punto de ebullición contiene 13,4 gramos de un compuesto en racimo de alcoxisilanol de la presente invención que tiene la fórmula $C_2H_3Si[OSi(sec-OC_4H_9)_3]_3$. Calculado: C 53,99%; H 10,01%; y Si 13,29%. Encontrado: C 53,31%; H 10,02%; y Si 13,6%.

Ejemplo 7

Este ejemplo muestra la conversión del compuesto en racimo de silanol $RSi[OSi(OR')_3]_2OH$ en un compuesto en racimo de la presente invención $RSi[OSi(OR')_3]_3$.

En un matraz de 1 litro, con tres bocas, equipado como se ha descrito en el Ejemplo 1, se introducen 80 gramos (0,133 moles) de $C_2H_5Si[OSi(sec-OC_4H_9)_3]_2OH$ (componente de punto de ebullición inferior aislado en el Ejemplo 4), 31,2 gramos (0,394 moles) de piridina y 300 ml. de benceno. La mezcla se mantiene a $20^{\circ}C$ y se añade, en 30 minutos, una solución de 45 gramos (0,16 moles) de $(sec-OC_4H_9)_3SiCl$ en 80 ml. de benceno. Se observa un pequeño desprendimiento de calor. La mezcla de reacción se calienta durante 12 horas a $80^{\circ}C$. El clorhidrato de piridina se separa por filtración y los enlaces $SiCl$ residuales se hidrolizan lavando con agua hasta que el líquido de lavado está exento de Cl^- . La fase orgánica se seca sobre sulfato de $MgSO_4$ y el disolvente se separa en vacío. El residuo, que

1 pesa alrededor de 115 gramos, se introduce en una columna
de fraccionamiento Vigreux y se destila en vacío. Después
de separar los subproductos de punto de ebullición inferior
que hierven hasta 180°C a 0,03 mm Hg, se obtiene el produc-
5 to correspondiente a la fórmula $C_2H_5Si[OSi(sec-OC_4H_9)_3]_3$, a
alrededor de 183°C+5°C a 0,03 mm Hg, con un rendimiento de
70%. El producto es idéntico al producto de punto de ebulli-
ción superior del Ejemplo 4.

10 Los productos obtenidos en los ejemplos ante-
riores se someten a ensayo para determinar la viscosidad,
la marca de desgaste, los sólidos de hidrólisis, la pérdida
de peso y el punto de inflamación, como se muestra en la
Tabla siguiente. Se calcula la pendiente ASTM basada en las
medidas de viscosidad a 37,7°C y 98,8°C, y se usa como in-
15 dicación del cambio de viscosidad como respuesta a los cam-
bios de temperatura. El ensayo de marca de desgaste se rea-
liza con un aparato con carga de 40 kg de cuatro bolas, a
1800 rpm y 75,5°C durante 1 hora. El ensayo de sólidos de
hidrólisis se efectúa a 98,8°C en presencia de 1/3 en peso
20 de H_2O y catalizador de cobre metálico durante 100 horas.
Los resultados demuestran que los compuestos de la presente
invención son flúidos funcionales muy buenos, como sigue:

25

30

TABLA - Propiedades físicas

Compuesto ensayado	Viscosidad (centistokes) -40°C	pendien te ASTM	Marca de desgaste (mm)	% de sólidos tras hidróli- sis	Pérdida de peso en aire 1 h, 1 atm, 204°C	Punto de inflama- ción.
$[(\text{sec. C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{SiO}]_3\text{SiCH}_3$	1050	0,45	0,73	0,02	13,96%	198,7°C
$[(\text{sec. C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{SiO}]_3\text{SiH}$	544,8	0,46	0,98	<0,005	19,16%	193,1°C
$[(\text{sec. C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{SiO}]_3\text{SiC}_2\text{H}_5$	1505	0,44	0,57	0,01		
$[(\text{sec. C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{SiO}]_3\text{Si-CH=CH}_2$	solli- difi- cado	0,47	0,70	0,03		

30

25

20

15

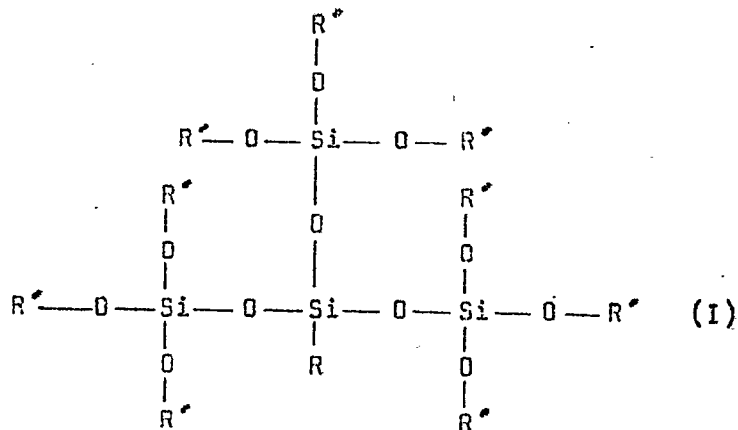
10

5

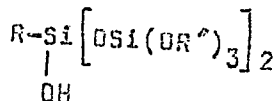
REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un método de preparación de compuestos de oxisilano de fórmula

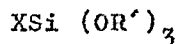


donde R es hidrógeno, un alcoholo, alqueno, arilo o aralcoholo, y cada R' está seleccionado independientemente del mismo grupo que R, con la condición de que al menos la mayoría de radicales R' sean grupos alcoholo con impedimento estérico que tengan al menos 3 átomos de carbono, que comprende: hacer reaccionar un alcoxisilanol que tiene la fórmula



donde R y R' son como se han definido en anteriormente, con alrededor de 1 a alrededor de 20 moles de un halosilano por

1 mol de alcoxisilanol, teniendo el halosilano la fórmula:



5 donde R' es como se ha definido antes y cada X está seleccionado de F, Cl, Br y I, en presencia de alrededor de 2,5 a alrededor de 10 moles de un compuesto básico aceptador de halogenuro de hidrógeno por mol de alcoxisilanol, efectuándose dicha reacción a alrededor de -30°C hasta alrededor de la temperatura de reflujo del constituyente de punto de ebullición más bajo de la mezcla de reacción.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que X está seleccionado de Cl, Br y I.

3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que R es hidrógeno, un alcohilo o alqueno que tiene de alrededor de 1 a alrededor de 18 átomos de carbono, o un arilo o aralcohilo que tiene de alrededor de 6 a alrededor de 24 átomos de carbono, y en el que cada R' está seleccionado independientemente del mismo grupo que R, con la condición de que al menos la mayoría de los radicales R' sean grupos alcohilo con impedimento estérico que tengan alrededor de 1 a alrededor de 24 átomos de carbono.

4ª.- Un método según la reivindicación 3ª, en el que R es hidrógeno, un alcohilo que tiene aproximadamente 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, o un arilo o aralcohilo que tiene de alrededor de 6 a alrededor de 12 átomos de carbono, y en el que cada R' está seleccionado independientemente del mismo grupo que R, sujetos a la condición antedicha.

5ª.- Un método según la reivindicación 3ª,

1 en el que la mayoría de los radicales R' son grupos alcohó-
lo con impedimento estérico que tienen de alrededor de 4
a alrededor de 12 átomos de carbono.

5 6a.- Un método según la reivindicación 3a,
en el que se emplean de alrededor de 1 a alrededor de 6 mo-
les del halosilano por mol de alcoxisilanol.

7a.- Un método según la reivindicación 6a,
en el que se emplean de alrededor de 3 a alrededor de 6 mo-
les del compuesto básico aceptador de halogenuro de hidró-
10 geno por mol de trialcoxihalosilano.

8a.- Un método según la reivindicación 7a,
en el que dicha reacción se efectúa a 0°C hasta 100°C.

9a.- "UN METODO DE PREPARACION DE COMPUES-
TOS DE OXISILANO".

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

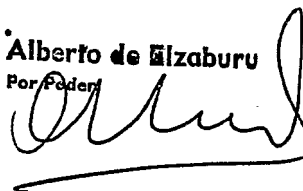
Esta Memoria consta de veintidós hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 01. MAR 1977

P.A.

Alberto de Elizaburu

Por Fedem



20

25

30