

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



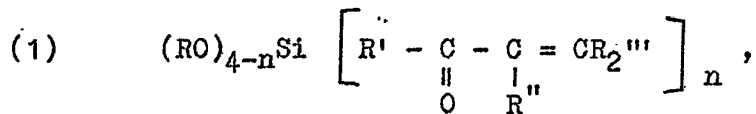
10 ES	11 21	Nº DE <b>459715</b>	10 AT
22		FECHA DE PRESENTACION 11 JUN 1977	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 25 19 720.0	2-5-75 /	Rep. Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	54 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	E07F	Nº 447.494
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SILANOS INSATURADOS QUE CONTIENEN GRUPOS CETO".		
71 SOLICITANTE (S)		(HA Patente G2 75041 Div. II)
DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
521 Troisdorf, Bez. Köln, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Claus Dietrich Seiler y Dr. Hans-Joachim Vahlensieck. /		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		(P.- 63.930)
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ		

1 El invento concierne a un procedimiento para la  
preparación de nuevos compuestos de organosilicio, que son  
apropiados como inductores de adherencia entre medios orgá-  
nicos y medios inorgánicos.

5 Son objeto del invento compuestos de organosili-  
cio de la fórmula general



10 en la que R significa un grupo alcoholo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcoholo,  
alcoholoxialcoholo C<sub>1-8</sub> o fenilo;

R' significa un grupo alcoholeno C<sub>1-8</sub>, cicloalcoholeno,  
un grupo alcoholeno ramificado sin o con enlaces do-  
bles o triples, pero también los grupos antes mencionados  
15 en unión con grupos ceto o tioceto;

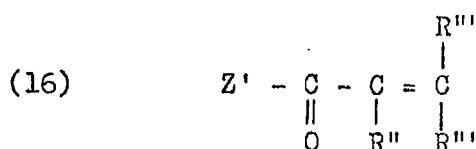
R'' significa un átomo de H o un grupo alcoholo  
con 1 a 4 átomos de carbono;

R''' significa un átomo de H, un grupo alcoholo,  
20 cicloalcoholo o alcoholo ramificado con ningún o con al me-  
nos un enlace doble o triple, poseyendo los grupos alcoholo  
preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono;

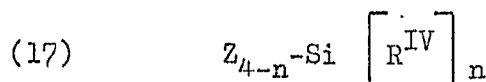
n posee los valores 1 ó 2.

25 El invento concierne además a los siloxanos for-  
mados por hidrólisis a partir de los compuestos de la fórmu-  
la (1).

De modo más sencillo que en el precedentemente  
descrito, los compuestos de acuerdo con el invento se pueden  
preparar haciendo reaccionar, no los compuestos que contie-  
nen grupos aldehído, sino compuestos de la fórmula general  
30



en donde Z' significa un átomo de halógeno, R'' y R''' tienen los significados mencionados bajo la fórmula (1), con compuestos del tipo general



en donde n tiene el significado mencionado en la fórmula (1), R<sup>IV</sup> significa un grupo alqueno con 1 a 8 átomos de carbono, ramificado o de cadena recta, o un grupo cicloalqueno, y Z significa un átomo de halógeno o un grupo alcoxí.

La reacción por adición de los halogenuros de ácidos carboxílicos se efectúa en presencia de catalizadores de Friedel-Krafts y conduce de modo primario a β-halógenocetonas o a cetonas insaturadas. No obstante, la mayor parte de las veces, bajo la influencia de los catalizadores de Friedel-Krafts se forman las cetonas insaturadas. Con un cuidadoso tratamiento es posible, no obstante, aislar las β-halógenocetonas.

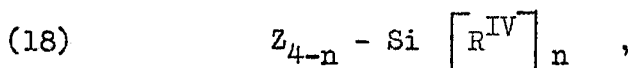
Como catalizadores se utilizan cloruro de aluminio, cloruro de estaño tetravalente, cloruro de zinc, cloruro de titanio tetravalente; como disolventes son apropiados, entre otros, diclorometano, tetracloruro de carbono, hexano, heptano, etc.

Las reacciones se llevan a cabo convenientemente a temperaturas de alrededor de 0°C; no obstante, entran en consideración también márgenes de temperaturas por encima o

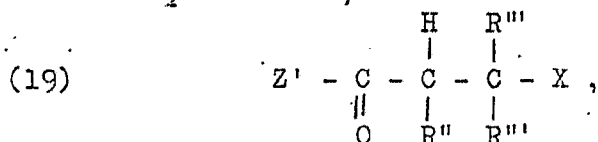
1 por debajo de 0°C.

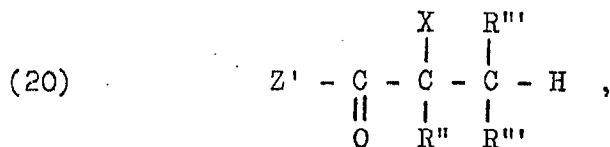
El tratamiento para formar los compuestos de acuerdo con el invento se efectúa, en el caso de utilizarse cloroalqueniilsilanos como materiales de partida, separando las  $\beta$ -halógenocetonas o cetonas insaturadas con respecto del medio que contiene catalizador y sometiendo a continuación a éstas a una esterificación en sí conocida; no obstante, también es posible llevar a cabo esta esterificación en el propio medio que contiene catalizador. Este modo de procedimiento hace posible separar de modo especialmente fácil el catalizador con respecto de los compuestos según el invento, ya que éstos últimos son concentrados en el disolvente orgánico inerte, en el que se había llevado a cabo la síntesis de Friedel-Krafts, mientras que el catalizador queda en la segunda fase de la esterificación, predominantemente alcohólica.

Una variante especial del modo de procedimiento que se acaba de describir lo constituye la reacción de compuestos de la fórmula general



en donde n tiene los significados mencionados en la fórmula (1),  $\text{R}^{\text{IV}}$  posee los significados antes mencionados, Z tiene los significados mencionados en la fórmula (17), con compuestos de las fórmulas generales

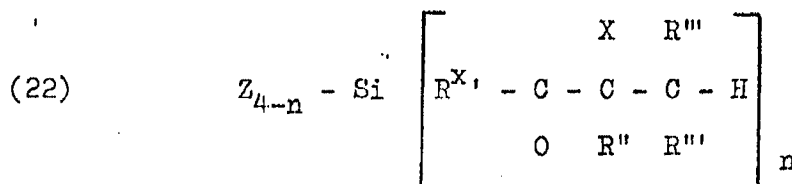
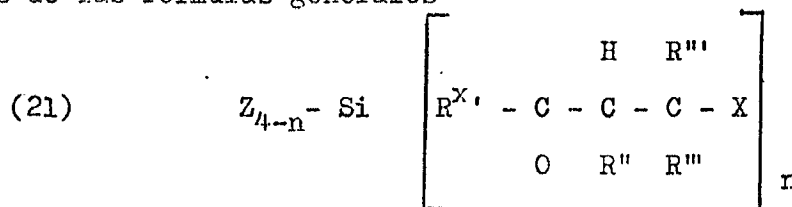




en donde R'' y R''' tienen los significados mencionados bajo la fórmula (1), X significa un grupo reactivo, que puede formar un doble enlace junto al átomo de carbono en posición X con separación de HX y Z' tiene los significados mencionados bajo la fórmula (16).

La reacción se efectúa nuevamente en presencia de catalizadores de Friedel-Krafts en ausencia o presencia de disolventes inertes. En calidad de éstos últimos entran en consideración nuevamente compuestos tales como dicloroetano o tetracloroetano.

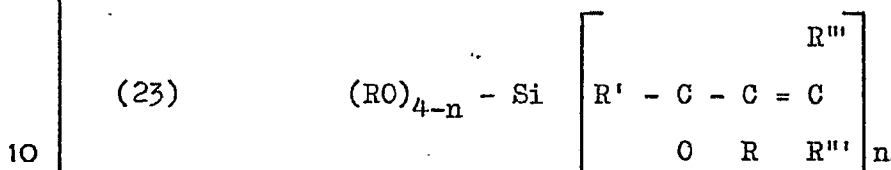
En este caso se forman las  $\alpha$  - o  $\beta$  -halógenocetonas de las fórmulas generales



en donde R'', R''' y n poseen los significados mencionados bajo la fórmula (1), Z posee los significados mencionados bajo la fórmula (17), X tiene los significados antes mencionados, R<sup>X</sup> significa un grupo alcoholeno halogenado, cicloalcoholeno, un grupo alcoholeno ramificado que puede contener ninguno, uno o varios enlaces dobles o triples.

La transformación en los compuestos según el inven

1 to y reivindicados se efectúa o bien por separación de las  
 $\alpha$  - o  $\beta$  -halógenocetonas desde el medio de reacción; depen-  
 diendo de los componentes de partida empleados (Z = halógeno)  
 se efectúa una subsiguiente esterificación de los compuestos  
 5 junto al átomo de silicio y a continuación de ello una sepa-  
 ración de los componentes HX y HZ' ayudándose de álcalis, pa-  
 ra formar los compuestos de la fórmula general



en donde R, R', R'', R''' y n tienen los significados menciona-  
 dos bajo la fórmula (1), o también por esterificación de las  
 halógenocetonas en el medio de reacción y, luego a continua-  
 ción de ello, sin aislamiento de las trialcoxisililhalógeno-  
 15 cetonas, por separación del componente HX y HZ' en una etapa  
 de reacción, por reacción con álcali.

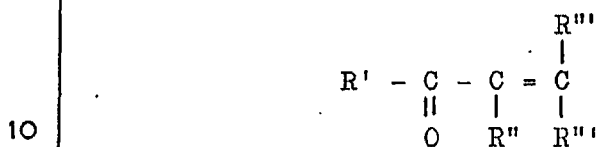
Como álcalis entran en consideración para esta eta-  
 pa nuevamente compuestos tales como metilato de sodio, trie-  
 tilamina, dietilanilina, dicitclohexilmetilamina.

20 La reacción, dependiendo de la facilidad de la se-  
 paración de los componentes HX y HZ', se efectúa a temperatu-  
 ras entre 25 y 85°C; con el fin de impedir una polimerización,  
 que discurra paralelamente, de los compuestos según el inven-  
 to, se aconseja llevar a cabo las reacciones de separación en  
 25 presencia de inhibidores de la polimerización, de los cuales  
 se pueden utilizar anilinas condensadas, aminofenoles e hidro-  
 quinona.

Reactivos típicos para la separación del compuesto  
 H-X con formación del doble enlace junto al átomo de carbono  
 30 en posición X son sustancias alcalinas, especialmente alcoh-

1 latos (por ejemplo ter.-butanolato de potasio), fenolatos y  
aminas; de éstas últimas son especialmente apropiados com-  
puestos tales como dicitclohexiletilamina, dicitclohexilmetila-  
mina, dietilanilina y dimetilalanilina. La separación se efec-  
5 túa de manera en sí conocida a temperatura normal o elevada.

Los compuestos según el invento son sustancias  
que están caracterizadas por la agrupación



en donde R', R'' y R''' poseen los significados mencionados ba-  
jo la fórmula (1), y son especialmente apropiados para ser  
incorporados en la polimerización en otros compuestos insa-  
15 turados. Como tales compuestos entran en consideración  
olefinas de todo tipo, especialmente poliésteres insatura-  
dos.

Dado que los compuestos según el invento contie-  
nen también una agrupación trialcoxisililo o dialcoxisililo,  
20 son apropiados también para formar uniones con las superfi-  
cies oxídicas de medios inorgánicos. Como medios inorgáni-  
cos correspondientes se mencionarán, a modo de ejemplo fi-  
bras de vidrio, esferas de vidrio, arenas, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>,  
TiO<sub>2</sub> o carbonato de calcio.

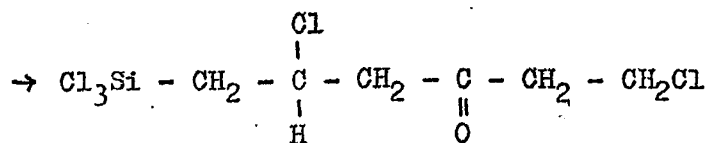
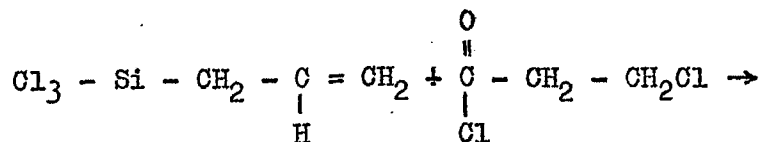
25 La unión con medios inorgánicos puede efectuarse  
hidrolizando los compuestos de acuerdo con el invento y  
aplicando los productos hidrolizados sobre las superficies  
inorgánicas, o también aplicando los compuestos según el in-  
vinto, como tales o disueltos en otros medios (alcoholes),  
30 sobre la sustancia inorgánica, y a continuación completando

1 la hidrólisis con simultáneo curado sobre el medio inorgáni  
co. Los medios inorgánicos sometidos a preparación de este  
modo pueden ser insertados en resinas orgánicas de diversos  
tipos y después de manipulaciones adecuadas, tales como po-  
5 limerizaciones, proporcionan sustancias con resistencia me-  
cánica grandemente acrecentada en comparación con materia-  
les no sometidos a preparación o sometidos a preparación  
con agentes convencionales tales como metacriloxipropiltri-  
alcoxisilanos. Los silanos de acuerdo con el invento son  
10 apropiados por lo tanto de modo especialmente bueno para la  
preparación de arenas de fundición, en las cuales se emplean  
como aglutinantes los mencionados productos de poliadición  
o policondensación.

Así, en comparación con productos tales como  
15  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano con los compuestos de  
acuerdo con el invento, en el caso de someter a preparación  
fibras de vidrio y añadirles a mezclas de materiales sinté-  
ticos (resinas de poliéster), pueden obtenerse aumentos de  
la resistencia a la flexión hasta de 60% después de un tiem-  
20 po de ebullición de 72 horas. Este efecto pone de manifies-  
to el carácter especial de los compuestos según el invento.

No obstante, también es posible añadir los compues-  
tos según el invento directamente a las resinas orgánicas  
y llevar a cabo la polimerización después de haber incorpo-  
25 rado medios inorgánicos. Los efectos logrados son iguales  
a los antes descritos.

Los siguientes Ejemplos deben explicar los com-  
puestos según el invento en su preparación y en su utiliza-  
ción.

Ejemplo 1

- 10 a) En un matraz de tres bocas de 3 litros de doble pared, equipado con un agitador, un refrigerante de reflujo y un embudo de goteo, se añaden 127 g (1 mol) de cloruro de ácido 3-cloropropanoico a 1,3 moles de  $\text{Al(III)Cl}_3$  en 200 ml de diclorometano. A continuación, en el transcurso de 2 horas,
- 15 se añaden gota a gota 175,5 g (1 mol) de aliltriclorosilano, subiendo la temperatura hasta 18°C.

Una vez terminada la reacción se introducen en el embudo de goteo 300 ml de metanol, y éste es añadido gota a gota en el transcurso de 4 horas. Cuando está terminado el

20 desprendimiento de HCl, se continúa la ebullición durante 2 horas más a 70°C.

La acidez residual es eliminada con amoníaco; el cloruro de amonio precipitado en tal caso es separado por filtración. La mezcla de reacción se separa en dos fases al

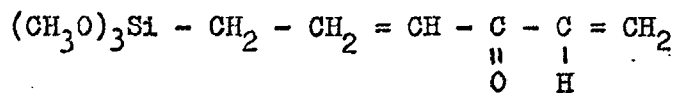
25 reposar; la fase inferior es utilizada para el tratamiento ulterior.

La solución es vertida en un matraz de 2 litros con suplemento de destilación y es eliminado por destilación el diclorometano bajo vacío de trompa de agua (aproximadamente 30 Torr). En el producto remanente se introducen

30

1 750 ml de benceno, 242 g (2 moles) de dimetilanilina y 10 g  
 de hidroquinona. Después de poner en ebullición a reflujo  
 durante cuatro horas se enfría, se separa clorhidrato de  
 la dimetilanilina, y el producto filtrado se somete a trata-  
 5 miento por destilación en vacío. A 78°C y una presión de 1  
 Torr pasa por destilación un líquido incoloro, que posee  
 un peso molecular de 216, un índice de refracción de 1,4227/  
 /25°C y cuyo análisis de infrarrojos asocia con la presente  
 sustancia la estructura.

10



Análisis elemental

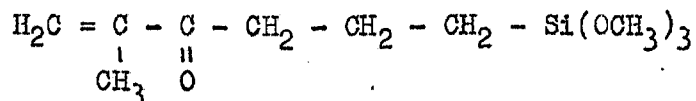
15

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>O</u>	<u>Si</u>
Teórico	50,0	7,4	29,6	12,95
Encontrado	50,3	7,3	29,4	12,7

20

Ejemplo 2

Se mezcla estireno con 0,5% en peso del silano de  
 la fórmula



25

así como con 0,3% en peso de peróxido de diacetilo y se apli-  
 ca con polimerización sobre una placa de vidrio desengrasa-  
 da mediante introducción en una estufa de secado a tempera-  
 turas de 100°C en el transcurso de 15 horas.

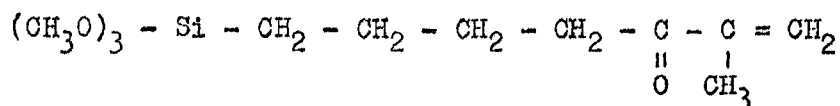
30

El polímero así obtenido se adhiere más firmemente

1 que un polímero al que no se había añadido nada de silano. También después de un almacenamiento en agua durante 6 horas a 50°C se conserva la unión.

5 Ejemplo 3

Hilos de vidrio no aprestados son sumergidos en una solución metanólica al 0,25% de un silano de la fórmula



15 y a continuación se secan en una estufa de secado durante 25 minutos a 125°C. Los hilos previamente tratados son humedecidos vigorosamente con una resina de poliéster insaturado, son insertados en tubos de vidrio de 4 mm de espesor y luego se endurece a 110°C durante dos horas y media. Tras desprender las varillas redondas se endurecen posteriormente éstas durante 12 horas más a 135°C y se determina la resistencia a la flexión según la norma DIN 53.452.

20 Simultáneamente se determinan las resistencias a la flexión de muestras que habían sido almacenadas en agua hirviendo durante 72 horas.

25 Los mismos experimentos se llevan a cabo utilizando  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano en cantidad de componente de silano.

1 Silano en el apresto Resistencia a la flexión de varillas  
redondas de resina PI-GFK.\*

%	En seco	En húmedo
---	---------	-----------

0,25% de  $\gamma$ -metacri-  
loxipropiltrimetoxi-  
silano

11.000

7.300

5 0,25% de  $\alpha$ -metilvi-  
nil- $\delta$ -buteniltrime-  
toxisilil-cetona

12.700

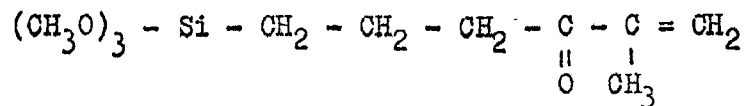
9.500

\* resina PI-GFK = resina de poliéster insaturado reforzada  
con fibras de vidrio.

10

#### Ejemplo 4

De modo correspondiente a las recetas indicadas  
en el Ejemplo 3 se producen varillas redondas de resina de  
PI-GFK utilizando soluciones al 0,5% de un silano con la  
15 siguiente fórmula:



20 y se miden las resistencias a la flexión,

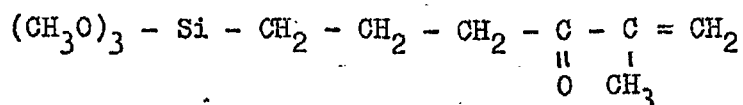
en seco: de 11.900 kp/cm<sup>2</sup>

en húmedo: de 10.100 kp/cm<sup>2</sup>.

#### Ejemplo 5

25

Fibras de vidrio aprestadas con agua son humede-  
cidas como en el Ejemplo 4 con resinas PI a las que se aña-  
de 0,5% del silano de la fórmula



30

1 y son transformadas en varillas redondas de resina de PI-GFK.  
Las resistencias a la flexión son:

en seco: 12.000 kp/cm<sup>2</sup> y  
en húmedo: 9.900 kp/cm<sup>2</sup>

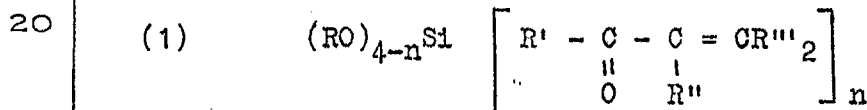
5

10

- 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 re-  
cogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la preparación de silanos  
insaturados que contienen grupos ceto, de la fórmula gene-  
ral

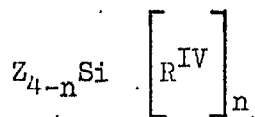


en la que R significa un grupo alcohol, cicloalcohol, al-  
coholoxialcohol y fenilo; R' significa un grupo alcoholeno  
o alqueno de cadena recta o ramificada, cicloalcoholeno o  
cicloalqueno con 1 a 8 átomos de carbono, pero también  
los grupos antes mencionados en unión con grupos ceto o tio-  
ceto; R'' significa un átomo de H o un grupo alcohol con 1  
a 4 átomos de carbono; R''' significa un átomo de H, un gru-  
po alcohol o alqueno de cadena recta o ramificada con 1

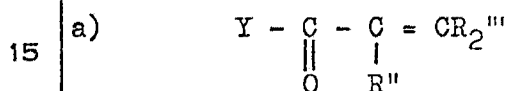
30

de

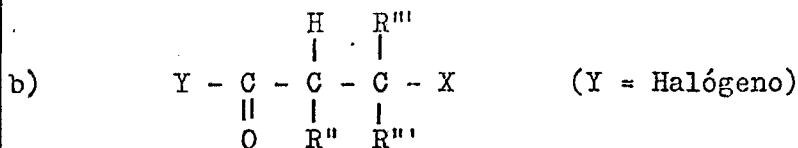
1 a 6 átomos de carbono o un grupo cicloalcohilo;  $n$  posee los  
valores 1 y 2, y los productos de condensación que pueden  
derivarse de estos compuestos, caracterizado porque se ha-  
cen reaccionar entre sí, de manera en sí conocida alqueni-  
5 silanos de la fórmula general



en la que Z significa un átomo de halógeno o un grupo alco-  
10 xi,  $n$  posee los significados antes mencionados y  $R^{IV}$  repre-  
senta un radical alqueniilo de cadena recta o ramificada o  
cicloalqueniilo con 1 a 8 átomos de carbono, con halogenuros  
de ácidos de las fórmulas generales

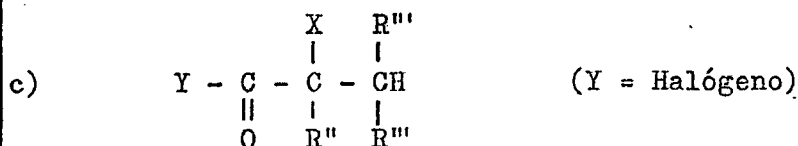


o



20

o



25 en presencia de ácidos de Lewis, con formación de un enla-  
ce C-C entre el radical  $R^{IV}$  y el átomo de carbono del grupo  
halogenuro de ácido, y el producto de reacción, eventualmen-  
te, se esterifica y/o se somete a una reacción de elimina-  
ción en  $\beta$  con separación de HX.

30

2a.- Procedimiento para la preparación de silanos

1 que contienen grupos ceto.

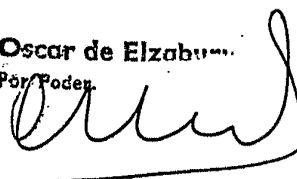
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 11 JUN 1977

P.A.

Oscar de Elzaburo  
Por Poder



10

15

20

25

