

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

20 DIC 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(11) NUMERO	469.207
(22) FECHA DE PRESENTACION	27-4-1978

(10) A1

PATENTE DE INVENCION

(50) PRIORIDADES:	(52) FECHA	(53) PAIS
(51) NUMERO		
791.671	28-4-1977	EE.UU.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7F	

(64) TITULO DE LA INVENCION

"UN METODO MEJORADO EN EL QUE SE USA UN FLUIDO FUNCIONAL COMO MEDIO PARA LA TRANSMISION DE PRESION O CALOR"

(71) SOLICITANTE (S)

OLIN CORPORATION (CASE: USSN 791,671 Div.)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

275 Winchester Avenue, New Haven, Connecticut 06511, EE.UU.

(72) INVENTOR (ES)

Karl Otto Knollmueller

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE CLABURU MARQUEZ (P.-68.851)

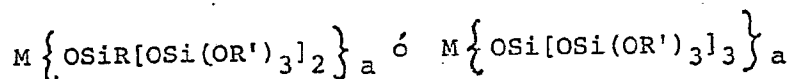
jga.

POOR QUALITY

Esteres de silicato, silanos, silanoles, oxisilanos oxisilanoles son bien conocidos por su utilidad como fluidos funcionales y muchos de estos compuestos han sido propuestos para usar como fluidos de transferencia de calor, fluidos hidráulicos, fluidos de freno, fluidos de transmisión y semejantes.

Compuestos de alcoxisilanol y alcoxisilano, que son compuestos con agrupamientos equilibrados en silicio-oxígeno, constituyen la materia de la Patente de Estados Unidos No. 3.965.135 y la Patente de Estados Unidos No. 3.965.136 concedidas al inventor de la presente. Estos compuestos con agrupamientos, sin embargo, son compuestos de agrupamiento único en contraposición a los agrupamientos dobles de la presente invención.

Además, compuestos de alcoxisilano que tienen como características unidades de agrupamiento múltiple, han sido ilustrados también por el inventor de la presente solicitud en la Patente de Estados Unidos No. 3.992.429. Estos compuestos de agrupamiento múltiple se definen como exhibiendo la fórmula general:

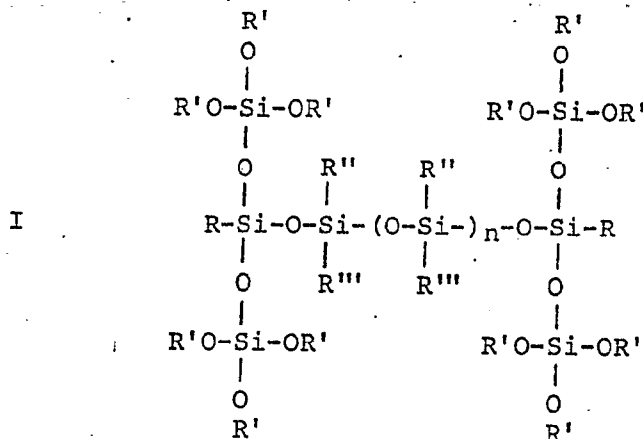


en donde $a = 2, 3 \text{ ó } 4$; y M es un di-, tri-, ó tetra-radical hidrocarbonado de cadena lineal o ramificada, sustituido o sin sustituir, que tiene hasta 25 átomos de carbono. Como se ha indicado estos compuestos de agrupamiento múltiple tienen la característica de un puente de hidrocarburo M a diferencia de los agrupamientos dobles objeto de la presente invención que tienen un puente de unión de

silicona.

RESUMEN DE LA INVENCION

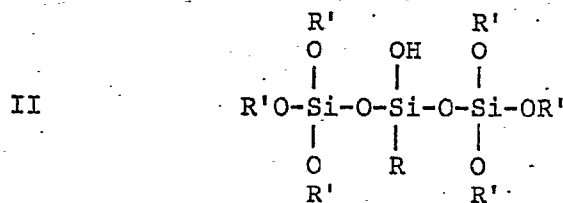
Nuevos compuestos de alcoxisilano, que no han sido descritos hasta la fecha en la bibliografía, han sido desarrollados ahora. Estos compuestos de alcoxilano, que muestran propiedades deseables de fluidos funcionales, son compuestos de agrupamiento doble con puentes de silicón, que tienen la fórmula general:



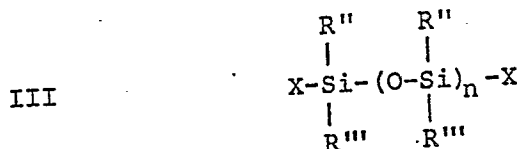
en donde n es un número entero de 0 a 300; R es hidrógeno, alcoholo, alqueno, arilo, aralcoholo o $-\text{OSi}(\text{OR}')_3$; cada R' se selecciona independientemente entre alcoholo, alqueno, arilo o aralcoholo, con la condición de que por lo menos la mayoría de radicales R' son grupos alcoholo con impedimento estérico, de al menos 3 átomos de carbono; y R'' y R''' se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alcoholo, alqueno, arilo, aralcoholo, hidroalcoholo, y alcoholo, alqueno, arilo, aralcoholo e hidroalcoholo, sustituidos con halo o ciano. Un método de preparación de los nuevos compuestos de alcoxisilano de Fórmula I y su uso como fluidos funcionales ha sido también desarrollado ahora.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA REALIZACIÓN PREFERIDA

Los compuestos de fórmula I se preparan según la invención haciendo reaccionar un compuesto de agrupamiento alcoxisilanol de fórmula general:



en la que R y R' son como se ha definido en la Fórmula I anterior, con un compuesto de unión de dihalo-silicio de fórmula general:



en la que X es cualquier halógeno y n, R'' y R''' son como se ha definido anteriormente en la Fórmula I.

El reactivo de compuesto de agrupamiento alcoxisilanol de Fórmula II es conocido en la técnica y está definido y puede ser preparado según la Patente de Estados Unidos N.º. 3.965.135, expedida al inventor de la presente. El reactivo de compuesto de agrupamiento en que R es otro grupo $-\text{OSi}(\text{OR}')_3$ puede ser preparado del modo indicado en esta patente citada excepto que se usa un tetrahaluro de silicio en lugar del trihalosilano en la reacción. El compuesto intermedio de agrupamiento oxisilano halogenado se muestra en la Patente de Estados Unidos N.º. 3.992.429 concedida al inventor de la presente. Estas Patentes se incorporan en esta Memoria como anterioridades en sus totalidades.

Según se ha definido anteriormente, el gru

po R del reactivo de Fórmula II es hidrógeno, alcoholo, alquenido, arilo, aralcoholo o $-\text{CSi}(\text{OR}')_3$. Preferiblemente, R' es hidrógeno, alcoholo o alquenido, que tiene entre aproximadamente 1 y aproximadamente 18 átomos de carbono, o arilo o aralcoholo que tiene entre aproximadamente 6 y aproximadamente 24 átomos de carbono. Lo más preferible es que R sea hidrógeno, alcoholo, o alquenido que tenga entre aproximadamente 1 y aproximadamente 8 átomos de carbono, o arilo o aralcoholo que tenga entre aproximadamente 6 y aproximadamente 14 átomos de carbono.

Asimismo como se ha definido anteriormente, los grupos R' del reactivo de Fórmula II se seleccionan independientemente entre alcoholo, alquenido, arilo o aralcoholo, con la condición de que al menos la mayoría de los radicales R' son grupos alcoholo con impedimento estérico, que tengan por lo menos 3 átomos de carbono. Preferiblemente, por lo menos la mayoría de los radicales R' son grupos alcoholo con impedimento estérico que tienen entre aproximadamente 3 y aproximadamente 24 átomos de carbono y, lo más preferible, son en su totalidad grupos alcoholo con impedimento estérico que tienen entre aproximadamente 4 y aproximadamente 12 átomos de carbono. Por radicales alcoholo con impedimento estérico se entiende radicales alcoholo 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 en la molécula. Son ejemplos de radicales alcoholo con impedimento estérico, radicales alcoholo primarios no lineales que poseen una cadena lateral en posición beta de por lo menos 2 átomos de carbono, radicales

alcoholo secundarios y radicales alcoholo terciarios. Grupos con impedimento estérico especialmente útiles incluyen sec-butilo, isobutilo, 2-etil-butilo, 2-etil-pentilo, 3-etil-pentilo, 2-etil-hexilo, 3-etil-hexilo, 2,4-dimetil-3-pentilo, etc.

En el método de preparación de estos reactivos de agrupamiento alcoxisilanol, se hace reaccionar un trihalosilano o un tetrahaluro de silicio con un trialcoxisilanol en presencia de una base aceptadora de haluro de hidrógeno, y facultativamente, un disolvente, para obtener un compuesto intermedio que seguidamente se hace reaccionar con agua para producir el reactivo de compuesto de agrupamiento de Fórmula II.

El reactivo de unión de dihalo-silicio de Fórmula III también es conocido, en la técnica. Los grupos R" y R"' pueden ser seleccionados independientemente entre hidrógeno, alcoholo, arilo, aralcoholo, o hidroalcoholo, y alcoholo, alquenilo, arilo, aralcoholo e hidroalcoholo, sustituidos con halo o ciano. Se prefieren los grupos alcoholo y alquenilo inferiores. Los compuestos dihalo pueden ser silanos sencillos o polialcoholil, aril, alquenil o hidruro siloxanos de fórmula general III. El número entero n puede ser 0 ó tener cualquier valor positivo hasta aproximadamente 300. Sin embargo, se prefieren compuestos que muestran un valor de n relativamente bajo, por ejemplo, n = 0 y 5. Son particularmente preferidos compuestos dihalogenados en donde n = 0 a 3. Los constituyentes halo X pueden ser, independientemente, cualquier halógeno, es decir F, Cl, Br ó I. Se prefieren compuestos diclorados.

Estos dihalo-silanos y polisiloxanos pueden ser preparados mediante procedimientos convencionales conocidos. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos No. 2.380.999 y E.G. Rochow en J. Am. Chem. Soc. 67 963 (1945) describen métodos de preparación de tales haluros organo-silícicos, por reacción de hidrocarburos halogenados con silicio. Una síntesis típica de polisiloxanos mediante hidrólisis de haluros organosilícicos se muestra por W. Patnode y D. F. Wilcock en J. Am. Chem. Soc. 68 358 (1946)

El reactivo de agrupamiento alcoxisilanol (Fórmula II) y el reactivo de dihalo-silicio (Fórmula III) se hacen reaccionar en presencia de un compuesto básico aceptador de haluro de hidrógeno. La base aceptadora puede ser cualquier compuesto que pueda aceptar haluro de hidrógeno y favorecer con ello la formación de los compuestos de agrupamiento doble de la presente invención de conformidad con la ecuación A que figura seguidamente. Entre los aceptadores preferidos se encuentran las bases orgánicas terciarias nitrogenadas que tengan por lo menos 3 átomos de carbono, por ejemplo, aminas terciarias alifáticas y de alcohol inferior tales como trietilamina, tributilamina, así como también piridina, piridina sustituida, N,N'-dimetilanilina, etc. La piridina es particularmente preferida.

La reacción que tiene lugar en la formación de los nuevos compuestos de agrupamiento doble de la presente invención usando los reactivos antes descritos, puede representarse mediante la Ecuación A siguiente:

tes preferidos incluyen benceno, tolueno, xileno, hexano, heptano, éteres de petróleo de alto punto de ebullición, y otros éteres tales como tetrahidrofurano, dioxano y semejantes.

5 Para formar el compuesto alcoxisilanol de agrupamiento doble según la Ecuación A anterior, pueden usarse cualesquiera proporciones de reactivos. En general, se usa aproximadamente de 1,8 a 5 moles de reactivo de agrupamiento alcoxisilanol por mol de compuesto de
10 unión de dihalosilicio. Preferiblemente, con objeto de mejorar la formación de producto y favorecer que la reacción sea completa, se emplea una cantidad estequiométrica de los reactivos o un ligero exceso sobre la cantidad estequiométrica de reactivo de agrupamiento alcoxisilanol.
15 Por consiguiente, se prefiere usar aproximadamente una proporción molar de reactivo de agrupamiento respecto a reactivo dihalo comprendida entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 3:1.

20 La cantidad total de disolvente, si se usa como medio de reacción, no se considera crítica para la reacción. Pueden obtenerse resultados favorables usando entre aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 partes de disolvente por parte de reactivos combinados en total, en volumen. Preferiblemente, se usa entre aproximadamente 1
25 y aproximadamente 3 partes de disolvente por parte de reactivos en total, en volumen.

30 La base aceptadora de haluro de hidrógeno puede ser usada en cualquier proporción adecuada; ventajosamente se usa en aproximadamente una cantidad estequiométrica, o en exceso sobre la cantidad estequiométrica,

basado en la Ecuación A. En general, se usa entre aproximadamente 2 y aproximadamente 5 moles de base aceptadora por mol de reactivo de dihalo-siloxano. La relación molar preferida esté comprendida entre aproximadamente 2,5:1 y aproximadamente 3,5:1; la utilización de tal exceso de base aceptadora es beneficioso para completar la reacción.

La reacción de la Ecuación A puede efectuarse en un amplio intervalo de temperaturas, desde temperaturas muy bajas a temperatura ambiente e incluso temperaturas muy altas, en tanto no se inicie un efecto perjudicial sobre los reactivos o los productos. Por tanto, la temperatura de reacción puede estar comprendida por lo general entre aproximadamente -40 y aproximadamente 100°C o tan alta como la temperatura de reflujo del reactivo de punto de ebullición más bajo o el disolvente. Para reducir al mínimo las reacciones secundarias y evitar pérdidas de reactivo de dihalo-siloxano volátil, se prefiere llevar a cabo la reacción inicialmente a temperaturas bajas (aproximadamente -10 y aproximadamente 20°C) y después terminar la reacción a temperaturas superiores (aproximadamente 50 a 100°C) para hacer avanzar la reacción tanto como sea posible, hasta completarla. Lo más preferible es un esquema de reacción discontinua en donde se usa un intervalo de temperatura de aproximadamente -5 a aproximadamente $+5^{\circ}\text{C}$ durante un período inicial de aproximadamente 0,5 a 2 horas durante la adición de reactivos, seguido por un período de terminación entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 12 horas a una temperatura entre aproximadamente 60 y aproximadamente 90°C . Una forma rutinaria de reacción discontinua preferida es cargar pri-

meramente el reactor con el reactivo de agrupamiento de alcóxidosilanol, la base aceptadora y una parte del disolvente. Después, se enfría el reactor a una temperatura comprendida dentro del intervalo especificado, y, mientras se agita la mezcla, se añade gota a gota una solución del dihalo-silano y una parte adicional del disolvente. Una vez completada esta adición, se eleva la temperatura del reactor hasta incluirla dentro del intervalo especificado, para completar la reacción. Al poner en práctica la reacción, puede disponerse también una operación continua en la que el primer reactor de una serie de reactores se mantiene a la temperatura inferior y cada reactor subsiguiente tiene una temperatura crecientemente superior para hacer que la reacción sea completa.

El producto de agrupamiento doble puede ser separado de la mezcla de productos resultantes mediante técnicas de separación convencionales tales como filtraciones y destilaciones. Una forma rutinaria ventajosa consiste en separar la base aceptadora-haluro de hidrógeno mediante filtración, seguido por desorción del medio disolvente y fraccionamiento. Un procedimiento de separación preferido, usando un reactor único, es lavar con agua la mezcla de productos y separar la capa acuosa que contiene la base-haluro de hidrógeno. La solución del producto puede secarse después con desecantes o, preferiblemente, puede secarse mediante destilación azeotrópica del agua con disolvente, seguido de desorción del disolvente y fraccionamiento. El grado deseado de pureza del producto final, como es lógico, determina la elección y extensión del método de separación.

Los nuevos compuestos de agrupamiento doble de la presente invención, representados por la Fórmula I anterior, contienen un número suficiente de átomos de silicio de modo que exhiben propiedades lubricantes favorables sin necesidad de aditivos para mejorar la lubricación. Los constituyentes alcohol con impedimento estérico, antes descritos, sirven para proteger los átomos de silicio del ataque por agua. Los nuevos compuestos de agrupamiento doble tienen buena estabilidad hidrolítica, buenas propiedades lubricantes y bajos índices de viscosidad ASTM. Los compuestos de agrupamiento doble exhiben estas propiedades tanto en forma sustancialmente pura como en mezcla con exceso de reactivo de agrupamiento de alcoxisilanol definido en la Ecuación A. Por consiguiente, los compuestos inventados se ha encontrado que son especialmente útiles como fluidos funcionales.

Los sistemas de fluidos funcionales a los que está dirigida la presente invención incluyen sistemas de fluidos funcionales de tipo hidráulico y sistemas de fluidos funcionales del tipo de transferencia de calor.

Los sistemas de fluidos de tipo hidráulico incluyen cualquier sistema en el que un esfuerzo mecánico se convierte en presión en una primera posición, la presión se transmite desde esta primera posición a una segunda posición a través de un fluido hidráulico, y la presión se convierte en un segundo esfuerzo mecánico en la segunda posición. Así, los sistemas hidráulicos contemplados por la presente invención incluyen sistemas de frenos hidráulicos, mecanismos de gobierno hidráulico, transmisiones hidráulicas, gatos hidráulicos y montacargas hi

dráulicos. Están incluidos entre éstos sistemas hidráulicos usados en equipos pesados y vehículos de transporte incluyendo equipos para carreteras y construcción, ferrocarriles, aviones y vehículos acuáticos. Asimismo están incluidos sistemas que requieren fluidos especiales o habituales, tales como sistemas de gradientes de alta presión o temperaturas, incluyendo los empleados en medios árticos así como los encontrados en vehículos aeroespaciales y lunares, y semejantes.

Los sistemas de fluidos del tipo de transferencia de calor incluyen los sistemas hidráulicos antes descritos en que se disipa calor mediante el fluido hidráulico e incluyen muchos otros sistemas también. En general, la presente invención contempla sistemas de transferencia de calor en donde se hace pasar calor desde un primer conductor de calor en una primera posición, a un fluido de transferencia de calor, el calor se transmite desde la primera posición a una segunda posición mediante el fluido de transferencia de calor, y se hace pasar el calor desde el fluido de transferencia de calor a un segundo conductor en la segunda posición. Así, los sistemas de transferencia de calor de la presente invención incluyen sistemas de disipación de calor, sistemas de calentamiento por fluidos, por ejemplo, sistemas de calentamiento por fluidos en circulación de tipo radiador, sistemas de intercambio de calor tales como intercambiadores de calor tubulares, en la misma dirección o contracorriente, gas-líquido y líquido-líquido, como se usan, por ejemplo en las industrias de procedimientos químicos, sistemas de enfriamiento para reactores nucleares, sistemas

de enfriamiento de tipo radiador, y cualesquiera otros sistemas con gradiente de temperatura en que se usa un medio fluido de transferencia de calor, encerrado o cerrado herméticamente.

5

En los sistemas de fluidos funcionales de la presente invención, los compuestos de Fórmula I anteriores se usan en una cantidad efectiva. Debido a la especialmente ventajosa estabilidad hidrolítica de estos compuestos, así como a sus índices de alta capacidad de lubricación y baja viscosidad, los compuestos pueden ser

10

usados sin aditivo o diluyente alguno. Así, por una cantidad efectiva de estos compuestos se entiende el producto compuesto sin componentes adicionales así como también fluidos que contienen componentes fluidos adicionales.

15

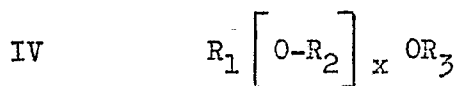
En una realización, los compuestos de Fórmula I pueden ser empleados sin aditivos o diluyentes. Alternativamente, estos compuestos pueden comprender el componente de base de un fluido funcional o pueden constituir un componente menor, por ejemplo, un aditivo, en un fluido funcional que contenga un componente de base diferente. En general, una cantidad efectiva puede ser cualquier cantidad que produzca las características de fluido deseadas para un sistema dado. Por consiguiente, puede usarse una cantidad tan pequeña como 5% en peso o menos de uno o más de los compuestos de Fórmula I o tan grande como aproximadamente 100% en peso de los compuestos. Por ejemplo, de 20 a aproximadamente 95% o aproximadamente 100% del fluido funcional puede ser uno o más de los compuestos de Fórmula I, p.e., 45 a 90% del fluido puede comprender uno o más compuestos de Fórmula I.

20

25

30

Diversos diluyentes, inhibidores y otros aditivos son bien conocidos en la técnica de fluidos funcionales y éstos pueden añadirse facultativamente a los fluidos funcionales usados en los sistemas de la presente invención, si se desea. Por ejemplo, un componente diluyente puede ser uno o más monoéteres o diéteres de glicol de fórmula:



en donde R_1 es un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono; R_2 es alcoholeno de 2 a 4 átomos de carbono; R_3 es hidrógeno o un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono; y x es un número entero de 2 a 4. Los grupos R_1 , R_2 y R_3 pueden ser de cadena lineal o ramificada y el grupo de óxido de alcoholeno OR_3 en la fórmula anterior puede comprender mezclas de óxidos de alcoholeno. Asimismo se encuentran incluidos entre los posibles diluyentes uno o más glicoles, tales como los alcoholenglicoles, que tienen la fórmula:



en la que R_4 es un alcoholeno de 2 a 3 átomos de carbono e y es un número entero de 1 a 5.

Son ilustrativos de los diluyentes antes descritos, los siguientes: éter monoetílico de dietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monoetílico de trietilenglicol, éter monoetílico de trietilenglicol, éter monometílico del tetraetilenglicol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol y tetraetilenglicol. También pueden usarse con el componente de base que contiene organosilano de esta invención, otros diver

— sos diluyentes y sus mezclas, que son bien conocidos en la técnica. La Patente de Estados Unidos No. 3.377.288 describe diversos diluyentes que pueden ser utilizados.

5 Por lo general, la cantidad particular de diluyentes que se usa no es crítica y pueden usarse cantidades muy variables. Más particularmente, los componentes diluyentes pueden constituir desde 0 hasta aproximadamente 80% del peso del fluido y, preferiblemente, entre aproximadamente 20 y aproximadamente 60%.

10 Pueden añadirse diversos aditivos a los fluidos usados en los sistemas de esta invención para controlar o modificar diversas propiedades químicas y físicas. Entre los diversos tipos de aditivos que pueden ser añadidos a los fluidos están incluidos inhibidores para el control del pH y la corrosión, antioxidantes, inhibidores de herrumbre, mejoradores del índice de viscosidad, agentes para disminuir el punto de congelación, aditivos lubricantes, antiespumantes, estabilizadores, inhibidores de corrosión en fase vapor, reguladores de la hinchazón de cauchos, desemulsionantes, supresores de colores y olor. En general, la cantidad total de aditivos que pueden ser incorporados en la composición de fluido variará entre aproximadamente 0 y aproximadamente 20%, p.e., entre aproximadamente 0,1 y 8% y más específicamente entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 5% en peso, basado en el peso total de la composición de fluido.

25 Por ejemplo, inhibidores alcalinos para el control del pH y la corrosión, pueden ser empleados facultativamente en una cantidad suficiente para mantener condiciones alcalinas en las composiciones de fluido, p.e.,

30

en un valor aparente del pH comprendido entre aproximadamente 7 y /aproximadamente 11,5, si se desea. Estos inhibidores pueden ser añadidos generalmente en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0 y aproximadamente 8% en peso, basado en el peso total de composiciones de fluido, por ejemplo, entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 6%. Inhibidores alcalinos útiles incluyen, por ejemplo, sales de metal alcalino de ácidos grasos superiores tales como oleato de potasio, el jabón potásico de colofonia o ácidos grasos de aceite de tall, aminas tales como morfolina y etanolamina y sales de amina tales como boratos de mono- o di-butil amonio.

Opcionalmente puede usarse, si se desea, un antioxidante. Los antioxidantes típicos incluyen 2,2-di-(4-hidroxifenil)propano, fenotiazina, aminas tales como fenil-alfa-naftilamina y fenoles con impedimento estérico, tales como dibutil-cresol. Por lo general, la cantidad de antioxidante usada variará entre 0 y aproximadamente 3% en peso, p.e., entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 2% en peso, basado en el peso total de la composición de fluido.

Adicionalmente pueden incorporarse, si se desea, a la composición de fluido otros aditivos. Por ejemplo, pueden usarse inhibidores de corrosión tales como butinodiol y reguladores de la hinchazón de cauchos, tales como dodecil-benceno.

Los inhibidores y aditivos antes citados son meramente ilustrativos y no están destinados a ser una lista exclusiva de los muchos materiales bien conocidos que pueden ser añadidos a composiciones de fluidos

para obtener diversas propiedades deseadas. Otras ilustraciones de aditivos y diluyentes que pueden ser usados, pueden encontrarse en la Patente de Estados Unidos Nº 3.377.288 y en "Introduction to Hydraulic Fluids" por Roger E. Hatton, Reinhold Publishing Corp. (1962).

Los ejemplos siguientes describen diversas realizaciones de la presente invención; estos ejemplos están destinados a ser de naturaleza ilustrativa y no limitativa. Todas las partes y todos los porcentajes son en peso a menos que se especifique de otro modo.

Ejemplo I

Se equipa un matraz de tres bocas de un litro con un agitador, un condensador de reflujo, un termómetro, y un embudo de llave equilibrado. Para evitar la introducción de humedad, el condensador de reflujo se provee con un tubo de CaCl_2 . El matraz se carga con 154,9 g (0,264 moles) de compuesto de agrupamiento de alcoxisilanol que tiene la fórmula $\text{CH}_3\text{Si} \left[\text{OSi}(\text{OC}_4\text{H}_9 \text{ sec.})_3 \right]_2\text{OH}$, denominado en lo que sigue CAS. Este reactivo CAS fue preparado según el procedimiento indicado en la Patente de Estados Unidos Nº 3.965.135, Ejemplo I. Se añaden también 29,2 g (0,37 moles) de piridina (base aceptadora) y 400 ml de medio disolvente de heptano. La mezcla se agita, mantenida a -5°C , y mientras se cubre la mezcla con N_2 seco, se introducen a través del embudo equilibrado, una solución de 17,06 g (0,132 moles) de dimetildiclorosilano disueltos en 80 ml de n-heptano añadido gota a gota gradualmente. La adición gradual se completa en aproximadamente 1 hora, después de lo cual la mezcla de reacción

se calienta a 70°C y se mantiene en esta temperatura durante aproximadamente 12 horas. La mezcla de reacción se deja enfriar, y se añaden 200 ml de agua a la mezcla fría para disolver la base aceptadora-haluro de hidrógeno. La

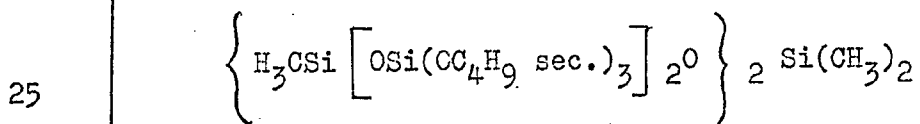
5 capa acuosa con clorhidrato de piridina se separa. Para completar el lavado e hidrolizar cualquier pequeña cantidad de enlaces Si. Cl sin reaccionar, se repite dos veces un lavado adicional con agua, de 30 minutos de duración. Después del tercer lavado de rutina con agua, se

10 analiza el agua para comprobar que está libre de Cl⁻. La fase de producto orgánico se seca luego sobre CaCl₂ (15 g) durante 2 horas. El disolvente se separa ahora mediante desorción en vacío, usando un evaporador rotatorio. El

15 fluido restante se fracciona usando un aparato de microdestilación, con una columna de Vigreux, en vacío. Después de fracciones previas que totalizan 30,8 g, se obtiene el compuesto deseado, que hierva a 255 ± 3°C/0,05 mm. Los 96,4 g de producto se calcula que constituyen un rendimiento de 59,5%, basado en la cantidad de CAS primitivamente cargado.

20

El compuesto de alcohol silanol de agrupamiento doble producido, de la presente invención, tiene la fórmula:



Basado en la fórmula empírica C₅₂H₁₂₀O₁₈Si₇, las cantidades calculadas de componentes son: C-50,77%; H-9,83%; Si-15,98%. Se determinó por análisis que el producto contenía C-50,21%, 50,41%; H-9,68%, 9,85%; Si-15,63%,

30 15,7%. Se encontró un producto de 1268 de peso molecular,

en buena concordancia con el peso molecular teórico de 1230.

Ejemplo II

5

Se repite el procedimiento del Ejemplo I, usando sin embargo, los reactivos, las cantidades y las condiciones siguientes:

Carga del matraz

10

118,95 g (0,203 moles) de CAS

22,48 g (0,284 moles) de piridina

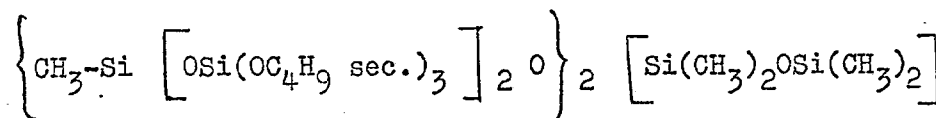
300,00 ml de n-heptano

15

La reacción inicial, durante la adición de 20,62 g (0,1014 moles) de 1,1-3,3-tetrametil, 1-3 diclorodisiloxano en 100 ml de n-heptano, se llevó a cabo a $+ 5^{\circ}\text{C}$ (aproximadamente un tiempo de adición de 1 hora). Este período inicial fue seguido de calentamiento hasta 70°C y se mantuvo 12 horas en esta temperatura.

20

Por fraccionamiento se obtuvieron 98,7 g (74,6% de rendimiento) del producto de agrupamiento doble.



25

Basadas en la fórmula empírica del compuesto $\text{Si}_8\text{C}_{54}\text{H}_{126}\text{O}_{19}$, las cantidades teóricas calculadas de los componentes son: C-49,73%; H-9,74%; Si-17,23%. Se encontró que el producto analizado contenía: C-49,98%, 50,06%; H-9,69%, 9,85%; Si-17,14%, 17,10%. El peso molecular del producto calculado era 1295, en comparación con el valor teórico de 1304.

30

Ejemplo III

Se repite el procedimiento del Ejemplo I, usando sin embargo, los reactivos, cantidades y condiciones siguientes:

5 Carga del matraz:

108,45 (0,17 moles), valoración de CAS 91,97%

20,0 g (0,253 moles) de piridina

200 ml de n-heptano

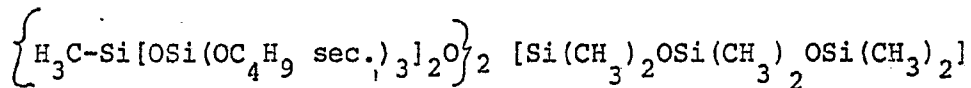
10 La reacción inicial, durante la adición de 25,66 g (0,092 moles) de 1,1-3,3-5,5-hexametil, 1,5-diclorotrisiloxano en 80 ml de n-heptano, se llevó a cabo a 0°C durante una hora. El período de reacción inicial a baja temperatura fue seguido por calentamiento del matraz a 70°C y mantenimiento a tal temperatura durante aproximadamente 12 horas.

15

Después de las operaciones usuales y de fraccionamiento, se recuperaron 85,1 g del producto deseado a $255 \pm 3^{\circ}\text{C} / 10^{-3}$ mm. Basado en la carga del matraz de CAS, éste representa un rendimiento del 66,7%.

20

El producto de agrupamiento doble



25

tiene la fórmula empírica $\text{Si}_9\text{C}_{56}\text{H}_{132}\text{O}_{20}$. Las proporciones teóricas de los componentes son C-48,8%; H-9,65%; Si-18,34%. Se encontró por análisis que el producto contenía C-48,66%, 48,71%; H-9,43%, 9,51%; Si-18,15%. El peso molecular del producto calculado era 1402, en buena concordancia con el peso molecular teórico de 1378.

Ejemplo IV

30

Se sigue el procedimiento general del Ejem

pló/I usando los reactivos, cantidades y condiciones siguientes:

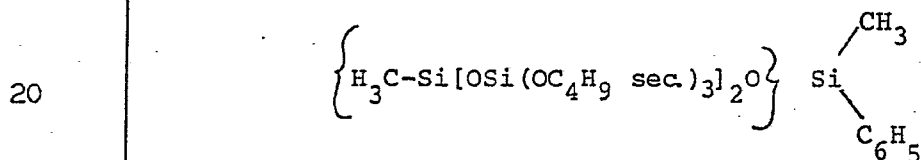
Carga del matraz:

5 120,3 g (0,186 moles) valoración de CAS 90,63%
 22,8 g (0,288 moles) de piridina.
 200 ml de n-heptano

10 Durante la adición de 17,78 g (0,093 moles) de metil-fenil-diclorosilano, el reactor se mantuvo a -5°C durante aproximadamente una hora. Una vez completada la adición, el reactor se calentó a 70°C y se mantuvo en esta temperatura durante aproximadamente 12 horas.

15 La mezcla de producto se trató y fraccionó del modo habitual. Se aislaron 73,2 g del producto deseado, que hervía a 265°C/0,02 mm. Esto representa un rendimiento de 60,9%, basado en el CAS cargado.

El producto de agrupamiento doble



con la fórmula empírica $\text{Si}_7\text{C}_{57}\text{H}_{120}\text{O}_{18}$, tiene las proporciones teóricas de componentes:

25 C-52,98%; H-9,52%; Si-15,21%. El producto analizado contenía C-52,65%, 52,81%; H-9,55%; 9,53%; Si-15,29%.

1247 peso molecular del producto calculado está en buena concordancia con 1292 peso molecular teórico.

Ejemplo V

30 Se sigue el procedimiento general del Ejem-

pló I con los reactivos, cantidades y condiciones siguientes:

Carga del matraz

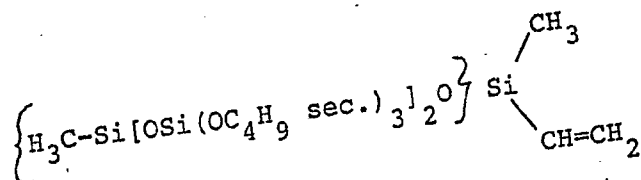
164,37 g (0,28 moles) de CAS

35,0 g (0,442 moles) de piridina

220 ml de n-heptano

Durante la adición de 19,75 g (0,14 moles) de metil-vinil-dicloro-silano en 100 ml de n-heptano, el reactor se mantuvo a -5°C durante aproximadamente una hora. Una vez completada la adición, el reactor se calentó a 85°C y se mantuvo en esta temperatura durante aproximadamente 12 horas.

La mezcla de producto se trató y fraccionó del modo habitual. El producto deseado, 117,1 g, fue obtenido a $256 \pm 2^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ mm. Esto representa un 67,3% de rendimiento del producto



Este compuesto tiene la fórmula empírica $\text{Si}_7\text{C}_{53}\text{H}_{120}\text{O}_{18}$ que se calcula contiene las proporciones de componentes: C-51,25%; H-9,74%; Si-15,83%. El análisis real del producto era C-51,30%, 51,13%; H-9,36%, 9,42%; Si-15,94%, 15,97%.

1269 peso molecular calculado del producto estaba en buena concordancia con 1242 peso molecular teórico.

Ejemplo VI

Se sigue el procedimiento general del Ejem

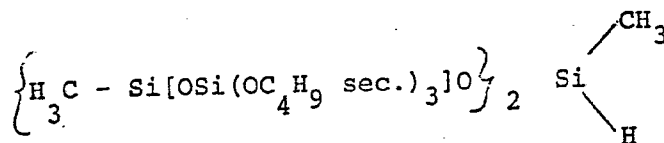
pló I, usando los reactivos, cantidades y condiciones siguientes:

Carga del matraz

5 96,52 g (0,164 moles) de CAS
 19,51 g (0,246 moles) de piridina
 120 ml de n-heptano

10 El reactor se mantuvo a 0°C una hora durante la adición de 9,46 g (0,082 moles) de metil-diclorosilano en 100 ml de n-heptano. La mezcla de reacción se calentó después a 90°C y se mantuvo en esta temperatura durante aproximadamente 12 horas.

15 La mezcla de producto se trató y se fraccionó del modo habitual obteniéndose 69,0 g a 255°C/0,02 mm, del producto



20

Basándose en la cantidad de CAS cargado, se obtuvo un rendimiento de producto de 69,05%.

25 El compuesto de agrupamiento doble producido tiene la fórmula empírica $\text{Si}_7\text{C}_{51}\text{H}_{118}\text{O}_{18}$, que se calcula contiene C-50,37%; H-9,78%; Si-16,17%. El producto analizado contenía C-50,16%; H-9,71; Si-16,13.

 1195 peso molecular del producto, estaba en buena concordancia con 1216 peso molecular teórico.

30 Los productos antes descritos obtenidos de cada uno de los ejemplos anteriores, fueron ensayados pa-

ra determinar la viscosidad, punto de inflamación, pérdida de peso, marca de desgaste y sólidos por hidrólisis, como se indica en la Table I que figura a continuación. El índice de viscosidad (ASTM D 22 70) es una expresión del efecto de la temperatura sobre la viscosidad del producto. El ensayo de marca de desgaste se efectúa con un aparato de cuatro bolas con 40 kg de carga a 1800 rpm y 76°C, durante una hora. El ensayo de estabilidad hidrolítica se lleva a cabo a 93,9°C en presencia de 1/3 de peso de H₂O y catalizador de cobre metal durante 100 horas. Los resultados establecen las propiedades favorables del fluido funcional de los compuestos de agrupamiento doble inventados.

5

10

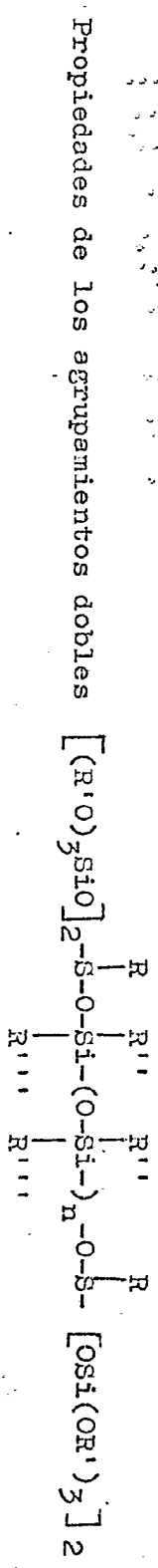
15

20

25

30

TABLE 1



COMPUESTO	VISCOSIDAD 40°C	VISCOSIDAD 37, 80°C	VISCOSIDAD 98, 99°C	INDICE DE VISCOSIDAD	PUNTO DE INFLAMACION SETA °C	PERDIDA DE PESO, % a 204°C/1 Hora	MARCA 4-Bolias mm	ESTABILIDAD HIDROLITICA, % DE SOLIDOS
PRODUCTO DEL EJEMPLO I	1321	45,52	12,98	312	221	2,60	0,58	0,017
PRODUCTO DEL EJEMPLO II	922	38,30	11,51	322	224	3,24	1,05	0,026
PRODUCTO DEL EJEMPLO III	777	37,78	11,69	337	241	2,92	1,51	0,082
PRODUCTO DEL EJEMPLO IV	3075	71,73	18,09	285	221	1,40	0,64	0,025
PRODUCTO DEL EJEMPLO V	1608	53,67	14,90	306	218	2,83	0,38	0,031
PRODUCTO DEL EJEMPLO VI	746,5	35,13	10,76	328	227	1,56	0,70	0,019

1

REIVINDICACIONES

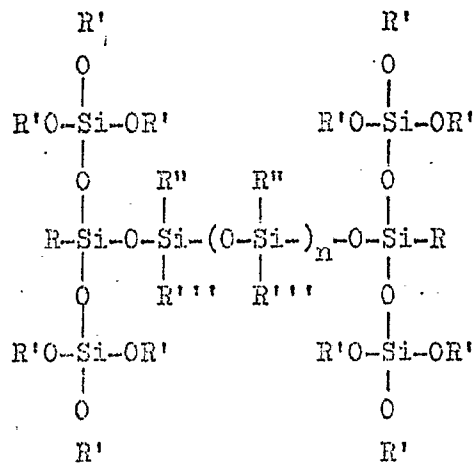
5

Los puntos de invención propia y nueva que se presenten 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:

10

1ª.- Un método mejorado en que se usa un fluido funcional como medio para la transmisión de presión o calor desde una primera posición a una segunda posición, en el que la mejora está caracterizada por usar un fluido funcional que comprende una cantidad efectiva de un compuesto que tiene la fórmula

15



20

25

en la que n es un número entero de 0 a 300; R es hidrógeno, alcoholilo, alqueniilo, arilo, aralcoholilo ó $-\text{OSi}(\text{OR}')_3$; cada R' se selecciona independientemente entre alcoholilo, alqueniilo, arilo o aralcoholilo, con la condición de que por lo menos la mayoría de los radicales R' son grupos alcoholilo con impedimento estérico, de por lo menos 3 átomos de carbono;

30

1 y R^{''} y R^{'''} se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alcoholilo, alqueniilo, arilo, aralcoholilo, e hidroalcoholilo, y alcoholilo, alqueniilo, arilo, aralcoholilo e hidroalcoholilo, sustituidos con halo o ciano.

5 2^a.- Un método según la reivindicación 1^a, que comprende convertir un primer esfuerzo mecánico en presión en una primera posición, transmitir dicha presión desde dicha primera posición a una segunda posición mediante el uso de un fluido hidráulico, y convertir dicha presión en dicha segunda posición en un segundo esfuerzo mecánico, en el que la mejora está caracterizada por usar un fluido hidráulico que comprende una cantidad efectiva de un compuesto que tiene la fórmula indicada en la reivindicación 1^a,

10 3^a.- Un método según la reivindicación 2^a, en el que la mejora se caracteriza por usar un fluido hidráulico que comprende una cantidad efectiva de un compuesto que tiene la fórmula indicada en la reivindicación 1^a, en la que R es hidrógeno, alcoholilo o alqueniilo que tienen entre aproximadamente 1 y aproximadamente 8 átomos de carbono, o arilo o aralcoholilo que tienen entre aproximadamente 6 y aproximadamente 14 átomos de carbono, y cada uno de R' se selecciona independientemente entre alcoholilo o alqueniilo que tienen entre aproximadamente 1 y aproximadamente 12 átomos de carbono, o arilo o aralcoholilo que tienen entre aproximadamente 6 y aproximadamente 14 átomos de carbono, con la condición de que por lo menos la mayoría de los grupos R' sean grupos alcoholilo con impedimento estérico que tienen entre aproximadamente 4 y aproximadamente 12 átomos de carbono, y en la que R^{''} y R^{'''} se seleccionan independientemente entre alcoholilo inferior y alqueniilo de entre apro-

1 ximadamente 1 y aproximadamente 4 átomos de carbono, y n
es un número entero entre 0 y 5, y los grupos R' son todos
grupos alcohilo con impedimento estérico que contienen en-
tre aproximadamente 4 y aproximadamente 12 átomos de carbo-
5 no.

4^a.- Un método según la reivindicación 1^a, que
comprende hacer pasar calor desde un primer conductor de
calor a un fluido de transferencia de calor en una primera
posición, transmitir el calor desde dicha primera posición
10 a una segunda posición mediante el uso de dicho fluido de
transferencia de calor, y hacer pasar dicho calor desde di-
cho fluido de transferencia de calor a un segundo conductor
de calor en dicha segunda posición, en el que la mejora que
caracteriza usar un fluido de transferencia de calor que
15 comprende una cantidad efectiva de un compuesto que tiene
la fórmula indicada en la reivindicación 1^a.

5^a.- Un método según la reivindicación 4^a, en el
que la mejora se caracteriza por usar un fluido de transfe-
rencia de calor que comprende una cantidad efectiva de un
20 compuesto que tiene la fórmula indicada en la reivindicación
3^a.

6^a.- Un método mejorado en el que se usa un fluido
funcional como medio para la transmisión de presión o ca-
lor.

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

1

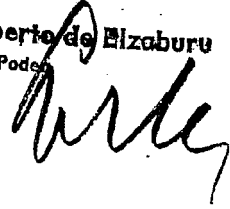
Esta Memoria consta de VEINTINUEVE hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 18. MAY 1978

P.A.

5

Alberto de Elizaburu
Por Poder



10

15

20

25

30

040578

VAL