

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

ES

11

21

22

NUMERO
482.005
FECHA DE PRESENTACION
28-6-79

AI

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
920.579	29-6-78	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	48 CLASIFICACION INTERNACIONAL	49 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	29-6-78	

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION TENSTIOACTIVA DE ALCOXI-BIS(TRIALCOXISILOXI)-SILANO"

57 SOLICITANTE (S)

OLIN CORPORATION (USSN 920.579)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

275 Winchester Avenue, New Haven, Connecticut 06511, Estados Unidos de América

58 INVENTOR (ES)

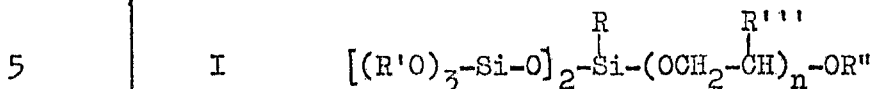
Michael Scardera y David Francis Gavin

59 TITULAR (ES)

60 REPRESENTANTE

D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 72.135)

Se ha hallado ahora, según la presente invención, un nuevo agente tensioactivo a base de silicato, caracterizado por la fórmula general:



10 donde R es hidrógeno, un alcoholilo, alquenido, arilo o aralcoholilo; cada R' se elige independientemente del mismo grupo que R, con la salvedad de que al menos una mayoría de radicales R' unidos a cada átomo de Si son grupos alcoholilo con impedimento estérico que tienen al menos 3 átomos de carbono; R'' es alcoholilo o alquenido de 1-20 átomos de carbono; cada R''' es hidrógeno o metilo; y n es un entero de aproximadamente 5 a aproximadamente 50.

15 Deseablemente, R es hidrógeno, un alcoholilo o alquenido que tiene aproximadamente 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono, o un arilo o aralcoholilo que tiene aproximadamente 6 a aproximadamente 24 átomos de carbono. Preferiblemente, R es hidrógeno, un alcoholilo que tiene aproximadamente 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, o un arilo o aralcoholilo que tiene aproximadamente 6 a aproximadamente 14 átomos de carbono. En la Fórmula I, cada R' se elige independientemente del mismo grupo que R, con la salvedad de que al menos una mayoría de los radicales R' unidos a cada átomo de Si son grupos alcoholilo con impedimento estérico que tienen al menos 3 átomos de carbono. Preferiblemente, todos los grupos R' son estos grupos alcoholilo con impedimento estérico. Los grupos deseados y preferidos para R' son los mismos que para R, sujeto a la salvedad precedente.

20

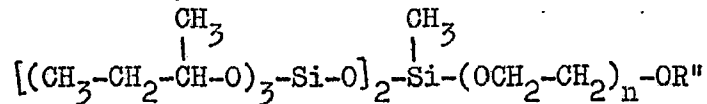
25

30

Deseablemente, al menos una mayoría de los radicales R' son grupos alcohol con impedimento estérico que tienen aproximadamente 3 a aproximadamente 24 átomos de carbono, y de preferencia son grupos alcohol con impedimento estérico que tienen aproximadamente 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono. Por grupos alcohol con impedimento estérico se quiere decir radicales alcohol que contribuyen a la estabilidad de la molécula a la hidrólisis, es decir, que inhiben la reacción del agua con los enlaces silicio-oxígeno o carbono-oxígeno de la molécula. Son ejemplos de radicales alcohol con impedimento estérico los radicales alcohol primario no lineales que tienen en posición beta una cadena secundaria de al menos 2 átomos de carbono, radicales alcohol secundario y radicales alcohol terciario. Entre los grupos alcohol con impedimento estérico particularmente útiles se incluyen el sec-butilo, isobutilo, 2-etilbutilo, 2-etilpentilo, 3-etilpentilo, 2-etilhexilo, 3-etilhexilo, 2,4-dimetil-3-pentilo, etc. El sec-butilo es el más preferido, R" es preferiblemente un radical alcohol que tiene 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, etc. Se prefiere particularmente el alcohol inferior. El metilo es el más preferido. El entero n está comprendido de preferencia entre aproximadamente 10 y aproximadamente 30; más preferiblemente, está comprendido entre aproximadamente 15 y aproximadamente 30. Cada R''' se elige independientemente entre hidrógeno o metilo. De preferencia, en aproximadamente 0 a aproximadamente 80 por ciento en peso de los grupos

$$-(\text{OCH}_2-\overset{\text{R}'''}{\text{CH}})-$$
, R''' es metilo; más de preferencia, en aproximadamente 0 a aproximadamente 50 por ciento de los grupos, R''' es metilo. En una realización particularmente preferida, en todos los grupos R''' es hidrógeno.

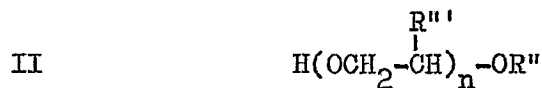
Una fórmula preferida para la composición tensioactiva de la presente invención es:



donde n y R'' son como se han definido antes.

En un método preferido para preparar los nuevos tensioactivos a base de silicato de la presente invención, se hace reaccionar un alcohol alifático lineal polialcoxilado con un bis(trialcoxisiloxi)alcoholhalosilano.

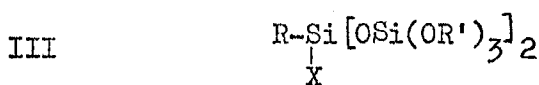
El alcohol polialcoxilado usado en el método de la presente invención tiene la fórmula:



donde R'', R''' y n son como se han definido antes en la Fórmula I. Este compuesto se puede preparar por técnicas comunes de oxialcoholación. Por ejemplo, se puede preparar condensando, en presencia de un catalizador alcalino tal como KOH, un alcohol alifático lineal con óxido de etileno, u óxido de etileno y óxido de propileno, en disposición al azar o de bloque. Las porciones de óxido de propileno en la mezcla de alcoxilación pueden estar comprendidas entre 0 y 80 por ciento en peso, preferiblemente entre 0-50 por cien-

to en peso. Una realización particularmente preferida está caracterizada por 100 por ciento de óxido de etileno.

El alcohol polialcoxilado de la anterior Fórmula II se hace reaccionar con un bis(trialcoxisiloxi)-alcoholhalosilano de fórmula:



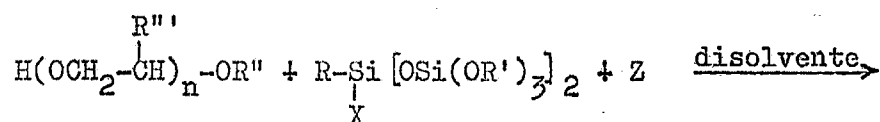
donde R y R' son como se han definido antes en la Fórmula I, y X es un halógeno elegido entre F, Cl, Br e I. Preferiblemente, X es Cl, Br ó I; se prefiere más el Cl.

Los compuestos de Fórmula III están expuestos en la patente de los EE.UU. nº 3.965.136 (Knollmueller) de asignación común, y allí se describe un método para prepararlos. La exposición de esa patente se incorpora aquí en su totalidad por referencia.

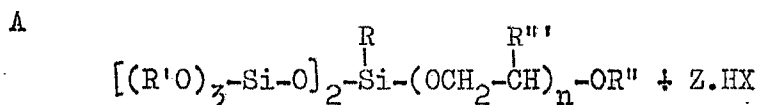
En un método de preparación preferido, el compuesto de alcohol polialcoxilado y compuesto de bis(trialcoxisiloxi)alcoholhalosilano se hacen reaccionar en presencia de un compuesto básico aceptor de haluro de hidrógeno. El aceptor puede ser cualquier compuesto que acepte haluro de hidrógeno y promueva así la formación de los compuestos tensioactivos de la presente invención, según la Ecuación A que se muestra a continuación. Entre los aceptores preferidos están los compuestos básicos orgánicos terciarios nitrogenados que tienen al menos 3 átomos de carbono, p.ej. las aminas terciarias alcohólicas y arílicas inferiores, tales como trietilamina, tributilamina, así como piridina, piridina sustituida, N,N'-dimetilanilina, etc. Alternativamente, también se pueden emplear métodos común-

mente usados de catálisis con transferencia de fase, para trabajar en sistemas de disolvente acuoso no polar.

La formación de los nuevos compuestos tensioactivos de la presente invención, usando los anteriores reaccionantes, se puede representar por la ecuación siguiente:



10



donde Z es la base aceptora de haluro de hidrógeno, y los otros reaccionantes se han descrito antes.

15

La Ecuación A sugiere que la principal reacción, en el método para preparar los compuestos tensioactivos de la presente invención, se efectúa en un disolvente. Aunque el disolvente no es necesario, sí sirve para moderar la velocidad de reacción, y reforzar así la separación del aceptor-haluro de hidrógeno Z.HX del compuesto tensioactivo producido. El disolvente usado puede ser cualquier disolvente no prótido que disuelva a los reaccionantes y no interfiera con la reacción de la Ecuación A. Entre los disolventes que se pueden usar están el benceno, tolueno, xileno, éter de petróleo de alto punto de ebullición, otros éteres tales como tetrahidrofurano, y similares.

25

En general se usa una cantidad estequiométrica de los reaccionantes. El disolvente total empleado en la reacción es cuestión de elección, y no es crítico para la reacción. La base aceptora de haluro de hidrógeno tam

30

bién se usa ventajosamente en cantidad estequiométrica, basada en la cantidad de bis(trialcoxisiloxi)alcoholhalosilano usada.

La reacción representada por la Ecuación A se puede efectuar a temperaturas muy bajas, temperatura ambiente, o incluso a temperaturas muy altas, siempre que no haya efecto perjudicial sobre los reaccionantes o productos. Así, la reacción se puede efectuar a  $-30^{\circ}\text{C}$  hasta la temperatura de reflujo del constituyente que hierve más bajo, y de preferencia se efectúa a aproximadamente  $0^{\circ}\text{C}$  a aproximadamente  $100^{\circ}\text{C}$ . En un método preferido, la reacción se comienza a temperatura ambiente, y se completa a una temperatura mayor, para llevar la reacción a que se complete lo más posible. En cualquier caso, los compuestos tensioactivos se separan de la mezcla producida, por filtraciones, destilaciones u otras técnicas de separación usuales, y el sistema de separación concreto elegido depende simplemente de la pureza deseada del producto final y su utilidad final.

Los productos tensioactivos de la presente invención se pueden usar en una variedad de aplicaciones, tales como en formulaciones detergentes o como agentes emulgentes. Además, se pueden utilizar en aplicaciones tensioactivas no acuosas, tal como en formulaciones de espuma de uretano. Estos nuevos agentes tensioactivos a base de silicato son distintos de los tensioactivos de silicato usuales, ya que presentan una estabilidad favorable a la hidrólisis debido al apantallamiento de los átomos de silicio por los constituyentes con impedimento estérico, como se ha descrito. Los tensioactivos inventados funcionan de ma-

nera similar a una silicona en la reducción de la tensión superficial, y están además caracterizados por la ventaja de presentar solubilidad en aceite o agua, dependiendo del resto hidrófilo concreto empleado para formular la composición de tensioactivo.

Los siguientes ejemplos describen la preparación de la nueva composición de tensioactivo de la presente invención, así como las favorables propiedades tensioactivas demostradas por ella. Los ejemplos están destinados a ser ilustrativos y no de naturaleza limitativa.

#### EJEMPLO 1

##### Preparación de éter monometílico de polietilenglicol

Un matraz de fondo redondo de 500 ml, que contenía una barra agitadora magnética, se proveyó de termómetro, embudo de adición graduado, purga de nitrógeno y condensador de hielo seco. El matraz contenía 24 g (0,2 moles) de éter monometílico de dietilenglicol y 0,2 g de hidróxido potásico como catalizador. Bajo atmósfera de nitrógeno se añadió gota a gota óxido de etileno, 160 g (3,6 moles), por el embudo de adición, al éter de glicol a  $-140$ - $-165^{\circ}\text{C}$ , con agitación. Una vez completada la adición de óxido de etileno, el producto de reacción se enfrió y pesó; peso de producto, 184 g (la proporción éter de glicol-óxido de etileno era 1:18, la proporción metilo-óxido de etileno era 1:20, y el peso molecular era 912).

##### Preparación de metoxietoxi-bis(tributoxisiloxi)-metilsilano

#### EJEMPLO 2

En un matraz de fondo redondo de 3 bocas, que contenía una barra de agitación magnética, se pusieron 30,4 g (0,033 moles) del producto de éter de glicol-óxido

de etileno del Ejemplo 1, 2,8 g (0,035 moles) de piridina y 50 g de tolueno. El matraz de proveyó de termómetro, embudo de adición y condensador de aire. Se mezclaron bis(tributoxisiloxi)-metilclorosilano, 20,1 g (0,033 moles) y 50 g de tolueno, se pusieron en el embudo de adición y se añadieron gradualmente al contenido del matraz, con agitación, a temperatura ambiente. Al reaccionar se formó la sal blanca de piridina-HCl. La adición se completó en una hora, se elevó la temperatura a 70°C y se calentó dos horas adicionales, para asegurar una reacción completa. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se separó la sal por filtración, y el filtrado transparente se puso en un evaporador rotatorio y se calentó a 70°C bajo vacío de aspirador de agua, durante siete horas, para asegurar la eliminación del exceso de piridina y tolueno disolvente. El producto se enfrió y pesó. El peso de producto del aducto de bis(tributoxisiloxi)-metilsilano-etoxi-metilo era 47,3 g (teórico 48,8 g, rendimiento 97%).

#### EJEMPLOS 3, 4 y 5

Se prepararon tensioactivos adicionales de metoxi-etoxi-bis(tributoxisiloxi)-metilsilano, usando un método similar al descrito en el Ejemplo 2. Las especificaciones de reaccionantes y producto se exponen en la siguiente Tabla I.

25

30

TABLA I

		<u>EJEMPLOS</u>		
		<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
	<u>Reaccionantes</u>			
5	Aducto de glicol-OE			
	Proporción CH <sub>2</sub> -OE	1:15	1:25	1:30
	Peso molecular	692	1132	1352
	Peso (g)	35	22,6	27
	Moles	0,05	0,02	0,02
10	Piridina			
	Peso (g)	4,3	1,7	1,7
	Moles	0,054	0,022	0,022
	Bis(tributoxisiloxi)- -metilclorosilano			
15	Peso (g)	30	12	12
	Moles	0,05	0,02	0,02
	<u>Producto</u>			
	Peso (g)	58,7	33,5	38,4
	Teórico (g)	62,9	34,0	38,4
20	Rendimiento, tanto por ciento	93,3	98,5	100

Las propiedades superficiales de los productos de los Ejemplos 2-5 se muestran en la Tabla II. Los métodos para determinar cada una de las propiedades relacionadas son como sigue:

25

Punto de congelación - Designación ASTM D 2024-65

Tensión superficial e interfacial - Designación ASTM D 1331-56

Tiempos de humectación Draves - Designación ASTM D 2281-68

30

Alturas de espuma Ross-Miles - Designación ASTM D 1173-53

Estos tensioactivos indicaron excelente estabilidad en solución acuosa durante un periodo de 12 días. Los tensioactivos preparados con un hidrófobo de poli(silicato de isopropilo) se hidrolizaron dentro de las 24 horas. Las medidas de tensión superficial tras reposar durante 40 días también presentaron una estabilidad de buena a excelente, como sigue:

Tensión superficial, dinas/cm, solución al 0,001%

	<u>Inicial</u>	<u>Tras 40 días</u>
10 Ejemplo 2	32	34
Ejemplo 3	34	43
Ejemplo 4	31	44
Ejemplo 5	35	44

15

20

25

30

TABLA II

		<u>EJEMPLOS</u>			
		<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
	<u>Muestra nº</u>				
5	Moles OE (m)	20	15	25	30
	Punto de congelación, 1%, °C	65	< 0	72	80
	Tensión superficial, dinas/cm*				
	0,1%	23	24	25	26
	0,01%	24	24	26	27
10	0,001%	32	34	31	35
	Tensión interfacial, dinas/cm (frente a aceite mineral)				
	0,1%	2	3	4	5
	0,01%	4	5	5	6
15	0,001%	11	15	10	14
	Tiempos de humectación Draves, seg				
	a 25°C 0,25	24	170	37	54
	0,1	59	> 180	84	130
	a 60°C 0,25	48	> 180	31	30
20	0,1	76	> 180	58	77
	Altura de espuma Ross-Miles, mm (inicial/tras 5 min)				
	a 25°C 0,25%	55/50	15/15	100/90	85/75

25

\* Para comparación, la tensión superficial del agua destilada es aproximadamente 72 dinas/cm.

30

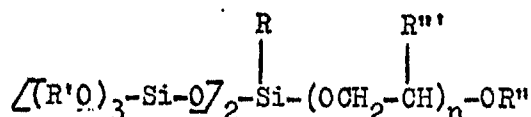
25069

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.- Procedimiento para preparar una composición tensioactiva de alcoxi-bis(trialcoxisiloxi)-silano que tiene la fórmula

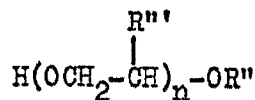
10



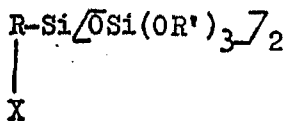
15

donde n es un entero de aproximadamente 5 a aproximadamente 50; R se elige de hidrógeno, alcoholilo, alquenido, arilo y aralcoholilo; R' se elige independientemente del mismo grupo que R, con la salvedad de que al menos una mayoría de los grupos R' en cada átomo de Si son grupos alcoholilo con impedimento estérico que tienen al menos 3 átomos de carbono; R'' es alcoholilo o alquenido que tiene aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; y R''' se elige independientemente entre hidrógeno y metilo, que comprende hacer reaccionar un alcohol alifático lineal polialcoxilado de la fórmula

25



con un bis(trialcoxisiloxi)alcoholhalosilano de la fórmula



30

1 en donde R, R', R'', R''' y n son como se han definido anteriormente y X es un halógeno seleccionado del grupo que consiste en fluor, cloro, bromo y yodo.

5 2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, donde R es hidrógeno, un alcohol o alqueno que tiene aproximadamente 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono, o un arilo o aralcohol que tiene aproximadamente 6 a aproximadamente 24 átomos de carbono, y donde cada R' se elige independientemente del mismo grupo que R, sujeto a la anterior salvedad.

10 3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 2<sup>a</sup>, donde una mayoría de los radicales R' son grupos alcohol con impedimento estérico, que tienen aproximadamente 3 a aproximadamente 24 átomos de carbono.

15 4<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, donde R es hidrógeno, un alcohol que tiene aproximadamente 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, o un arilo o aralcohol que tiene aproximadamente 6 a aproximadamente 14 átomos de carbono, y donde cada R' se elige independientemente del mismo grupo que R, sujeto a la anterior salvedad.

20 5<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 4<sup>a</sup>, donde los radicales R' son grupos alcohol con impedimento estérico que tienen aproximadamente 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono.

25 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, donde R es metilo y R' es sec-butilo.

30 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, donde R'' es alcohol de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono.

1 8<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación  
7<sup>a</sup>, donde R" es alcoholo inferior de aproximadamente 1 a  
aproximadamente 4 átomos de carbono.

5 9<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación  
8<sup>a</sup>, donde R" es metilo.

10<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación  
1<sup>a</sup>, donde n está comprendido entre aproximadamente 10 y  
aproximadamente 30.

10 11<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación  
10<sup>a</sup>, donde n está comprendido entre aproximadamente 15 y  
aproximadamente 30.

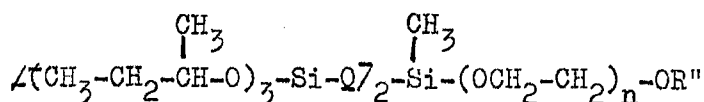
15 12<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación  
1<sup>a</sup>, donde R''' es metilo en O o aproximadamente 80 por cien  
to en peso de los grupos alcoxi (OCH<sub>2</sub>-CH<sup>R'''</sup>), y los grupos  
propoxi y etoxi resultantes están situados en disposición  
al azar o de bloque.

20 13<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación  
12<sup>a</sup>, donde R''' es metilo en O a aproximadamente 50 por cien  
to de los grupos alcoxi.

14<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación  
13<sup>a</sup>, donde R''' es hidrógeno en todos los grupos alcoxi.

15<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación  
1<sup>a</sup>, que tiene la fórmula:

25



16<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación  
15<sup>a</sup>, donde n es un entero de aproximadamente 10 a  
aproximadamente 30, y R" es alcoholo de aproximadamente 1  
a aproximadamente 12 átomos de carbono.

30

17ª.- Procedimiento según la reivindicación 16ª, donde n es un entero de aproximadamente 15 a aproximadamente 30, y R" es metilo.

5

18ª.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION TENSIOACTIVA DE ALCOXI-BIS(TRIALCOXISILOXI)-SILANO".

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

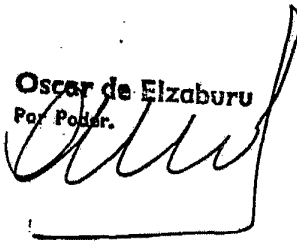
Esta Memoria consta de QUINCE hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 20.FEB.1980

P.A.

15

Oscar de Elzaburu  
Por Poder.  


20

25

30

140280

VAL