(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 334 784**

(51) Int. Cl.:
C08G 77/50 (2006.01)
C09D 183/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **03735503 .9**
(96) Fecha de presentación : **30.05.2003**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1516011**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **23.03.2005**

(54) Título: **Carbosiloxanos multifuncionales con elementos estructurales lineales y cíclicos.**

(30) Prioridad: **11.06.2002 DE 102 25 825**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2010

(73) Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

(72) Inventor/es: **Schmalstieg, Lutz;**
Frank, Wolfgang;
Mechtel, Markus y
Steiner, Matthias

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Carbosiloxanos multifuncionales con elementos estructurales lineales y cíclicos.

La invención se refiere a composiciones inorgánico-orgánicas solubles que contienen carbosiloxanos con elementos estructurales lineales y cíclicos, a un nuevo procedimiento para su preparación así como a su uso como agente de recubrimiento.

Los carbosiloxanos cíclicos multifuncionales se han descrito ya muchas veces. Por ejemplo, por los documentos US-A 6,005,131 y WO-A 94/06807 son conocidos carbosiloxanos monómeros cíclicos multifuncionales, a partir de los cuales usando el proceso sol-gel en combinación con alcóxidos metálicos pueden prepararse materiales híbridos inorgánico-orgánicos. Estos materiales pueden, p.ej., utilizarse para el recubrimiento de superficies. Los recubrimientos así obtenidos se caracterizan por una buena resistencia a disolventes y productos químicos así como una elevada resistencia al desgaste mecánico.

En los documentos US-A 4,461,867, US-A 4,525,400 ó US-A 6,136,939 se dan a conocer distintos procedimientos para la preparación de carbosiloxanos cíclicos multifuncionales. Es un inconveniente de los citados procedimientos del estado de la técnica que para la preparación de carbosiloxanos como productos de partida se utilizan hidrogeno- o alquenilsiloxanos cíclicos puros. La preparación de hidrogeno- o alquenilsiloxanos cíclicos con un elevado grado de pureza se describe p.ej. en los documentos EP-A 0 967 236, US-A 5,189,193, DE-A 1195752 y DE-A 4414690. Para conseguir sin embargo el grado de pureza de los productos de partida necesario para la síntesis de carbosiloxanos cíclicos son precisos procedimientos de procesamiento aparatosos y por tanto intensivos en costes.

Otro inconveniente de los procedimientos de preparación conocidos hasta ahora es su costosa realización técnica, lo que se ha opuesto hasta ahora a una reacción de este procedimiento a escala industrial.

Por los documentos WO-A 94/06807 y US-A 4,525,400 son conocidos por ejemplo procedimientos de preparación para carbosiloxanos monómeros multifuncionales en los que mediante una reacción de hidrosililación se hacen reaccionar alquenilalcoxisilanos con organohidrogenociclosiloxano. Para que la reacción transcurra cuantitativamente se utiliza el alquenilalcoxisilano en exceso. Una vez finalizada la reacción el producto de partida que no ha reaccionado se elimina por destilación. En el documento US-A 4,525,400 se realiza la reacción en una solución al 20% en peso, lo que conduce a un bajo rendimiento espacio-tiempo.

Es un inconveniente de los procedimientos del estado de la técnica que no pueden prepararse productos de condensación de carbosiloxanos multifuncionales solubles en disolventes orgánicos.

En los documentos US-A 6,005,131 y US-A 5,880,305 se describen otros procedimientos para la preparación de carbosiloxanos monómeros cíclicos multifuncionales alcoxi- e hidroxifuncionales. En el primer paso de reacción se adiciona un hidrogenoclorosilano a un alquenilciclosiloxano. A continuación se realiza una hidrólisis o alcohólisis para obtener los correspondientes carbosiloxanos monómeros cíclicos multifuncionales. Como la hidrosililación debido a la energía de activación necesaria debe llevarse a cabo preferiblemente a temperaturas elevadas, en este procedimiento existe el problema de que debido al bajo punto de ebullición de los hidrogenoalquilclorosilanos durante la reacción puede desprenderse del recipiente de reacción parte del hidrogenoalquilclorosilano. Esto tiene por consecuencia que en el producto final permanecen grupos alquenilo que no han reaccionado y pueden afectar negativamente a la calidad del producto. Por consiguiente en este procedimiento debe controlarse analíticamente el grado de reacción tras la hidrosililación y dado el caso dosificar después hidrogenoalquilclorosilano. Existe también la posibilidad de utilizar directamente un exceso de hidrogenoalquilclorosilano que sin embargo debe eliminarse nuevamente por destilación después de la reacción.

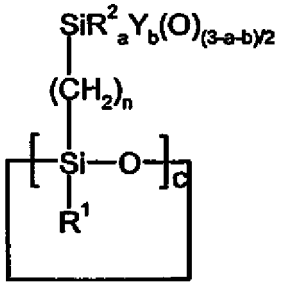
En el documento US-A 6,136,939 se describe un procedimiento para la preparación de carbosiloxanos oligómeros cíclicos alcoxi- o hidroxifuncionales. Sin embargo también incumben a este procedimiento los inconvenientes anteriormente descritos.

El objetivo de la presente invención ha consistido por consiguiente en proporcionar composiciones de carbosiloxanos multuncionales solubles en disolventes orgánicos así como un nuevo procedimiento para su preparación y uso.

Se ha encontrado ahora que utilizando mezclas de hidrogenosiloxanos lineales y cíclicos que se forman como producto de formación inevitable en la preparación de aceites de silicona SiH-funcionales y que pueden utilizarse sin coste de purificación adicional, pueden obtenerse nuevas composiciones inorgánico-orgánicas solubles de carbosiloxanos multifuncionales. Al mismo tiempo se ha encontrado un procedimiento para su preparación que se caracteriza por una fácil accesibilidad de los productos de partida, una conducción sencilla del proceso y un elevado rendimiento espacio-tiempo.

Son objeto de la presente invención composiciones inorgánico-orgánicas solubles de carbosiloxanos oligómeros multifuncionales que contienen

A) al menos un elemento estructural cíclico de fórmula general (I),



(I)

en la que

R^1, R^2 son restos alquilo C_1-C_8 lineales, ramificados o cíclicos y/o restos arilo C_6-C_{14}, preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo así como fenilo o naftilo, con especial preferencia metilo o etilo, con muy especial preferencia metilo, pudiendo ser R^1 y R^2 dentro de un elemento estructural iguales o distintos,

Y es OH, o alcoxi C_1-C_4, preferiblemente OH o etoxi,

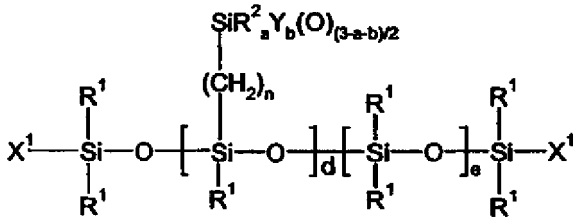
a $0 \leq a \leq 2$, preferiblemente 1 ó 2,

b $0{,}5 \leq b \leq 2{,}8$ y a + b es ≤ 3

c es un número ≥ 3, preferiblemente un número de 3 a 8,

n un número de 2 a 10, preferiblemente 2 y

B) al menos un elemento estructural lineal de fórmula general (II),



(II)

en la que

R^1, R^2, a, b, Y tienen el significado indicado en la fórmula general (I),

X^1 es R^1 o $-(CH_2)_nSiR^2_aY_b(O)_{(3-a-b)/2}$, preferiblemente R^1,

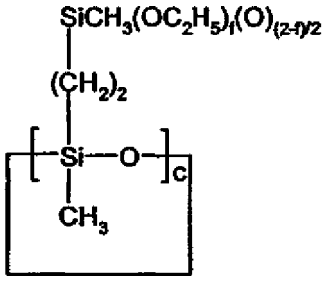
d un número de 1 a 100, preferiblemente un número de 1 a 30,

e un número de 0 a 50, preferiblemente un número de 0 a 20.

Los carbosiloxanos oligómeros multifuncionales conforme a la invención contienen 30-99% en peso, preferiblemente 50-99% en peso, con especial preferencia 65-99% en peso, de elementos estructurales de la fórmula general (I), con la condición de que la suma de los % en peso dé 100.

Preferiblemente son composiciones inorgánico-orgánicas solubles de carbosiloxanos oligómeros multifuncionales que contienen

A) al menos un elemento estructural cíclico de fórmula general (III),



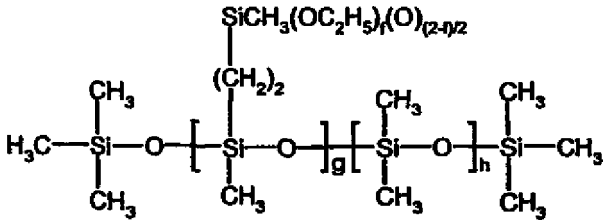
(III)

en la que

f representa de 1,2 a 2 y

c es un número ≥ 3, preferiblemente un número de 3 a 8 y

B) al menos un elemento estructural lineal de fórmula general (IV),



(IV)

en la que

f representa de 1,2 a 2,

g representa de 1 a 30 y

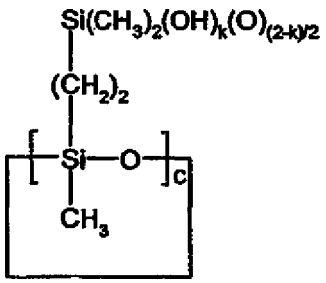
h representa de 0 a 20, preferiblemente de 0 a 10.

El contenido de grupos etoxisililo en las composiciones inorgánico-orgánicas conforme a la invención asciende a al menos 5,5 mmol/g, preferiblemente a al menos 6,5 mmol/g. La masa molecular media (media ponderada, M_w) determinada por cromatografía de penetración de gel rápida (CPGR) asciende a 1.500 a 20.000 g/mol, preferiblemente a 2.000 a 6.000 g/mol. El contenido de cloro hidrolizable asciende a 0-100 ppm, preferiblemente a 0-50 ppm.

Sin disolvente, la viscosidad de las composiciones inorgánico-orgánicas conforme a la invención se encuentra por debajo de 1000 mPas (23ºC), preferiblemente por debajo de 500 mPas (23ºC). Las composiciones inorgánico-orgánicas conforme a la invención son solubles en muchos disolventes de lacas, como hidrocarburos aromáticos y alifáticos o cetonas.

Son igualmente preferidas composiciones inorgánico-orgánicas solubles de carbosiloxanos oligómeros multifuncionales que contienen

A) al menos un elemento estructural cíclico de fórmula general (V),



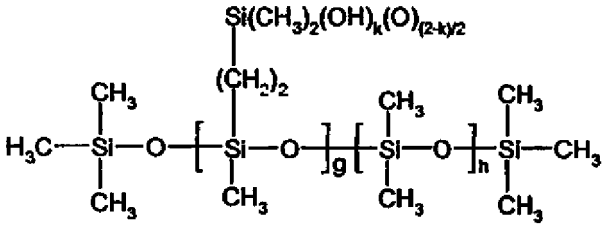
(V)

en la que

k representa de 0,7 a 1 y

c es un número ≥ 3, preferiblemente un número de 3 a 8 y

B) al menos un elemento estructural lineal de fórmula general (VI),



(VI)

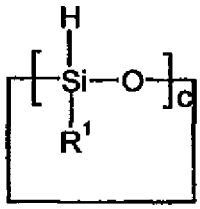
en la que

k representa de 0,7 a 1,

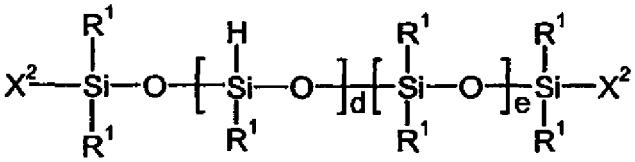
g representa de 1 a 30 y

h representa de 0 a 20, preferiblemente de 0 a 10.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de las composiciones inorgánico-orgánicas solubles conforme a la invención caracterizado porque en un primer paso del procedimiento se hace reaccionar una mezcla (M1) de hidrogenosiloxanos lineales y cíclicos de las fórmulas generales (VII) y (VIII),



(VII)



(VIII)

en las que

R^1 es un resto alquilo C_1-C_8 lineal, ramificado o cíclico o resto arilo C_6-C_{14}, preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo así como fenilo o naftilo, con especial preferencia metilo o etilo, con muy especial preferencia metilo,

c es un número ≥ 3, preferiblemente un número de 3 a 8 y

d un número de 1 a 100, preferiblemente un número de 1 a 30

e un número de 0 a 50, preferiblemente un número de 0 a 20 y

X^2 representa H o R^1, preferiblemente R^1,

con silanos de la fórmula general (IX)

$$R^3SiR^2_aZ_{3-a} \qquad \text{(IX)}$$

en la que

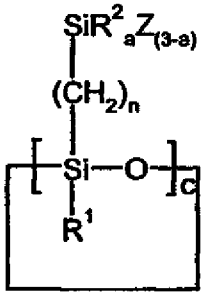
R^2 es un resto alquilo C_1-C_8 lineal, ramificado o cíclico o resto arilo C_6-C_{14}, preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo así como fenilo o naftilo, con especial preferencia metilo o etilo, con muy especial preferencia metilo,

a $0 \leq a \leq 2$, preferiblemente 1 ó 2,

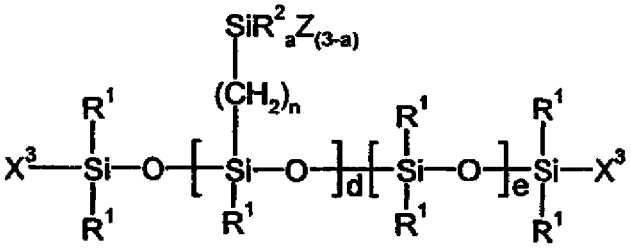
R^3 alquenilo C_2-C_{10}, preferiblemente vinilo y

Z representa un grupo hidrolizable, preferiblemente halógeno, con especial preferencia Cl.

en presencia de un catalizador de Pt para obtener una mezcla de productos intermedios (M2) que contiene los compuestos de las fórmulas generales (X) y (XI),



(X)



(XI)

en las que

R^1, R^2, Z, a, c, d, n y e tienen el significado anteriormente indicado y

X^3 representa R^1 o $-(CH_2)_nSiR^2{}_aZ_{(3-a)}$, preferiblemente R^1,

y en un segundo paso de reacción se somete la mezcla de productos intermedios (M2) a una alcohólisis o hidrólisis con condensación subsiguiente.

Los silanos de la fórmula general (IX) se utilizan en cantidades estequiométricas referidas al contenido de hidrogenosililo.

El procedimiento conforme a la invención se caracteriza en especial porque en el primer paso la adición de la mezcla (M1) a la mezcla de silano- catalizador se realiza en un recipiente cerrado.

Preferiblemente, en el primer paso del procedimiento conforme a la invención se dispone el silano de la fórmula general (IX) en un tanque con mecanismo agitador junto con un catalizador de hidrosililación y un disolvente bajo atmósfera de N_2 y se calienta sin presión a una temperatura que sea suficiente para proporcionar la energía de activación necesaria para la reacción de hidrosililación, debiéndose elevar para ello la temperatura a al menos 45ºC. A continuación se cierra el tanque con mecanismo agitador de forma estanca a la presión y se dosifica la mezcla (M1) controlando la presión de modo que la presión en el interior del tanque no supere 300 kPa como máximo, preferiblemente 200 kPa como máximo. Tras la finalización de la adición de la mezcla (M1) puede agitarse seguidamente dado el caso a temperatura elevada. El procedimiento conforme a la invención garantiza una transformación cuantitativa, lo que hace innecesario un control analítico del grado de transformación y un procesamiento de la solución de reacción para posteriores reacciones.

Como catalizadores de hidrosililación pueden utilizarse básicamente los catalizadores conocidos del estado de la técnica. Son ejemplos de catalizadores de hidrosililación catalizadores de platino, como ácido cloroplatínico, ácido cloroplatínico modificado con alcohol, complejos de platino-olefina, como complejos de platino-vinilmetilciclosiloxano, complejos de platino-carbonilo, como complejos de platino-carbonilo-vinilmetilciclosiloxanocomo y complejos de platino-dicetonato como acetilacetonato de platino. Son catalizadores preferidos complejos de platino-olefina, es especialmente preferido el catalizador PT/S Silopren® U1 (solución al 68% de un complejo de platino substituido con ligandos de ciclo[tetra-(metilvinilsiloxano)] en isopropanol) (GE Bayer Silicones, DE).

Son disolventes adecuados aquellos que no inhiben la reacción de hidrosililación. Estos son por ejemplo hidrocarburos aromáticos y alifáticos como tolueno, xileno, nafta disolvente o éteres alifáticos. Son disolventes preferidos xileno y terc-butilmetiléter.

Como mezcla (M1) son adecuadas aquellas mezclas que contienen un contenido de SiH de al menos 10 mmol/g, preferiblemente de al menos 13 mmol/g.

En el segundo paso del procedimiento conforme a la invención tiene lugar una hidrólisis o una alcohólisis de la mezcla (M2) con condensación subsiguiente. A este respecto la mezcla (M2) puede utilizarse sin procesamiento adicional. El procedimiento conforme a la invención puede llevarse a cabo por consiguiente como síntesis en un único recipiente.

La hidrólisis se realiza con agua en presencia de una base o de una mezcla de bases y un disolvente o mezcla de disolventes orgánicos.

La reacción se lleva a cabo por consiguiente como reacción bifásica, es decir la hidrólisis tiene lugar en la interfase de una mezcla bifásica constituida por una fase orgánica, en la que se disuelven tanto los productos de partida que contienen SiHalógeno como también los productos SiOH-funcionales, y una fase acuosa en la que están disueltas la base y la sal formada durante la reacción.

Como disolvente de la fase orgánica en el sentido de la invención se consideran todos los disolventes y/o mezclas de disolventes orgánicos que no son totalmente miscibles con agua. La mezcla de disolventes puede ser dado el caso mono- o multifásica. Preferiblemente se utilizan éteres alifáticos, con especial preferencia terc-butilmetiléter.

Como bases en el sentido de la invención pueden utilizarse bases hidrosolubles y sus mezclas, como p.ej. NH_3, hidróxidos alcalinos, carbonatos hidrogenocarbonatos, fosfatos, hidrogenofosfatos y/o acetatos de amonio y alcalinos. Se utilizan preferiblemente NH_3, hidróxidos alcalinos, carbonatosalcalinos y/o hidrogenocarbonatos alcalinos, con especial preferencia NH_3.

Las bases se utilizan, referido a la cantidad de ácido liberado en la hidrólisis, preferiblemente estequiométricamente o en exceso, en el caso del NH_3 como base preferiblemente en un exceso de tres a diez veces.

En el caso de la alcohólisis el segundo paso del procedimiento conforme a la invención se realiza disponiendo la mezcla (M2) en un tanque con mecanismo agitador y dosificando a presión normal un alcohol C_1-C_4 lineal o ramificado, por ejemplo metanol, etanol o iso-propanol, preferiblemente etanol, sobre la superficie de reacción. Para controlar el grado de condensación puede añadirse al alcohol C_1-C_4 también una cantidad definida de agua. La cantidad de agua se dimensiona de modo que a continuación el contenido de grupos alcoxisilano y la masa molecular media (media ponderada, M_w) determinada por cromatografía de penetración de gel rápida (CPGR) de los carbosiloxanos multifuncionales se encuentre en los límites conforme a la invención. Se añaden como máximo 1000 mmol, preferiblemente como máximo 500 mmol de agua, con muy especial preferencia como máximo 300 mmol de agua, por mol de Si-Cl. La dosificación del alcohol se controla haciendo que la temperatura en el interior del tanque no supere los 50ºC, preferiblemente los 50ºC.

Una vez finalizada la alcohólisis, el alcohol C_1-C_4 en exceso y el haluro de hidrógeno liberado se elimina por destilación a presión reducida. Dado el caso después de la destilación puede llevarse a cabo una segunda alcohólisis, preferiblemente con el mismo alcohol C_1-C_4. Después de la destilación se neutraliza con una base, dado el caso con nueva adición del correspondiente alquilalcohol C_1-C_4. Como agente de neutralización son adecuados por ejemplo carbonatos alcalinos, preferiblemente se utiliza carbonato sódico. Ha mostrado ser ventajoso que la neutralización se lleve a cabo a temperatura elevada, preferiblemente a una temperatura de al menos 40ºC, adicionando un alquilalcohol C_1-C_4 como solubilizador. En estas condiciones la neutralización finaliza en 30 a 60 minutos. Precipita un residuo de neutralización de partícula fina que se puede filtrar muy bien. Dado el caso se elimina por destilación el disolvente aún presente y el residuo de neutralización se separa por filtración.

Si en el segundo paso del procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo una alcohólisis, se prefiere como silano el metilvinildiclorosilano de fórmula general (IX). Para la preparación de carbosiloxanos hidroxifuncionales (hidrólisis) conforme a la invención se prefiere como silano el dimetilvinilclorosilano de fórmula general (IX).

El rendimiento en el carbosiloxano multifuncional conforme a la invención asciende a, referido a la cantidad de mezcla (M1) utilizada, al menos el 90%.

Con la conducción de la reacción de la hidrosililación conforme a la invención (paso de procedimiento 1) se asegura que la reacción transcurre cuantitativamente. En contraposición a los procedimientos del estado de la técnica no es por consiguiente necesario un control analítico del grado de transformación. Se suprime una dosificación posterior de un componente de reacción, asociada a un tiempo de reacción adicional. También se ahorra la utilización de un exceso de un componente de reacción y el paso de destilación tras la finalización de la reacción asociado a ello.

El segundo paso del procedimiento conforme a la invención tiene la ventaja frente al estado de la técnica de que la alcohólisis y la condensación puede llevarse a cabo a presión normal y la adición del alcohol se realiza sobre, en lugar de por debajo de, la superficie de reacción. El despliegue de aparatos del procedimiento conforme a la invención se reduce claramente en comparación con el estado de la técnica. Otra ventaja resulta por el procedimiento de neutralización mejorado en comparación con el del estado de la técnica. El tiempo de filtración se acelera mediante el residuo de neutralización de partícula fina, las pérdidas de rendimiento se minimizan.

Las ventajas del procedimiento conforme a la invención pueden aprovecharse en general en la preparación de carbosiloxanos alcoxi- y/o hidroxifuncionales.

Es otro objeto de la invención el uso de las composiciones inorgánico-orgánicas conforme a la invención de carbosiloxanos oligómeros multifuncionales como asociados de reacción en masas de siloxanos reticulantes por condensación así como para la preparación o modificación de agentes de recubrimiento de superficies inorgánicos u orgánicos.

Son igualmente objeto de la presente invención agentes de recubrimiento de superficies inorgánicos u orgánicos así como masas de siloxanos reticulantes por condensación que contienen las composiciones conforme a la invención.

Los agentes de recubrimiento que contienen las composiciones conforme a la invención pueden contener alcoholatos metálicos organofuncionals y/o sus hidrolizados o condensados, polímeros orgánicos o nanopartículas inorgánicas. Los recubrimientos resultantes de ellos se caracterizan por una resistencia mecánica especialmente elevada y pueden utilizarse por ejemplo para el recubrimiento de plásticos o como capa de laca adicional sobre recubrimientos orgánicos. Es posible igualmente añadir componentes fluorados a los agentes de recubrimiento, con lo que pueden elaborarse recubrimientos hidrófobos y/o oleófobos. Estas composiciones de recubrimiento hidrófobas y/o oleófobas encuentran aplicación por ejemplo como capa antiadherente.

Ejemplos

La mezcla (M1) de 28% de hidrogenosiloxanos lineales y 72% de cíclicos y un contenido de Si-H de 15,1 mmol/g utilizada en los ejemplos conforme a la invención se adquirió en GE-Bayer Silicones, Alemania bajo la denominación de G-Destillat. La mezcla es un producto de formación inevitable que se forma en la preparación de aceites de silicona que contienen SiMeH.

El 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrasiloxano, metilvinil-diclorosilano, dimetilvinilclorosilano, diclorometilsilano, viniltrietoxisilano y 1,3,5,7,9-pentametil-ciclopentasiloxano se adquirieron en ABCR, Alemania y se utilizaron sin tratamiento previo.

El complejo de platinodivinilsiloxano con un contenido de platino de 3 a 3,5% se adquirió en Hüls America Inc. (Hüls PC 072, 3 a 3,5% de Pt en xileno). El catalizador PT/S Silopren® U (solución al 68% de un complejo de platino substituido con ligandos de ciclo[tetra-(metilvinilsiloxano)] en isopropanol) se adquirió en GE Bayer Silicones, Alemania.

En el caso de los disolventes utilizados se trata exclusivamente de productos industriales que se utilizaron sin tratamiento previo adicional.

Preparación de un carbosiloxano oligómero etoxifuncional

Ejemplo 1

Hidrosililación conforme a la invención

Se calentaron en un aparato resistente a la presión con agitación a 80ºC 1693 g (12,0 mol) de metilvinildiclorosilano, 630 g de xileno y 166 mg de catalizador de platino (catalizador PT/S Silopren® U). El aparato se cerró herméticamente a la presión. A continuación se introdujeron en la mezcla de reacción en total 794,7 g de una mezcla (M1) compuesta de 28% de hidrogenosiloxanos lineales y 72% de cíclicos y un contenido de Si-H de 15,1 mmol/g (en total 12 mol de SiH) de modo que la presión no superase los 300 kPa. Se produjo una reacción exotérmica. Una vez finalizada la adición se siguió agitando durante 2 horas a 130ºC, se enfrió a temperatura ambiente y se alivió la presión con nitrógeno.

Después de la reacción no se pudo detectar por RMN de ^1H [$CDCl_3$] grupo SiVinilo o SiH alguno.

Ejemplo 2

Alcohólisis y condensación conforme a la invención

Sin procesamiento adicional de la solución de reacción preparada en el Ejemplo 1 se añadieron gota a gota sobre la superficie de la mezcla de reacción con agitación 2177 g de etanol de modo que la temperatura no superase los 40ºC. A continuación se destiló hasta una presión de 5,0 kPa y una temperatura de 60ºC. El proceso se repitió con otros 1010 g de etanol. Para finalizar se neutralizó con carbonato sódico durante 30 minutos a 60ºC, se calentó a presión normal hasta 130ºC y se filtró.

Se obtuvieron 2552 g (96,7% del teórico, referido al peso de mezcla M1 en el Ejemplo 1) de un carbosiloxano multifuncional transparente ligeramente amarillo con una viscosidad de 91 mPas, una densidad de 1,0 g/ml y una cantidad residual de cloro hidrolizable de 12 ppm. Mediante cromatografía de penetración de gel rápida (CPGR) con diclorometano como disolvente y detector de IR se determinó la dispersión de las masas moleculares. El producto tenía una dispersión de las masas moleculares media con una media numérica (M_n) de 1830 g/mol y una media ponderada (M_w) de 5730 g/mol. En la RMN de ^1H [$CDCl_3$] se encontró un contenido de 8,27 mmol de SiOEt/g.

Ejemplo 3

Alcohólisis y condensación conforme a la invención

Con agitación se añadieron a 1000 g de la solución preparada conforme al Ejemplo 1 gota a gota un total de 725 g de etanol y 18 g de agua sobre la superficie de la mezcla de reacción de modo que la temperatura no superase los 40ºC. A continuación se destiló hasta una presión de 5,0 kPa y una temperatura de 60ºC. El proceso se repitió con otros 350 g de etanol. Para finalizar se neutralizó con carbonato sódico durante 30 minutos a 60ºC, se calentó a presión normal hasta 130ºC y se filtró.

Se obtuvieron 832 g (98,2% del teórico) de un carbosiloxano transparente ligeramente amarillo con una viscosidad de 245 mPas, una densidad de 1,01 g/ml y una cantidad residual de cloro hidrolizable de 7 ppm. Mediante cromatografía de penetración de gel rápida (CPGR) con diclorometano como disolvente y detector de IR se determinó la dispersión de las masas moleculares. El producto tenía una dispersión de las masas moleculares media con una media numérica (M_n) de 2150 g/mol y una media ponderada (M_w) de 15.530 g/mol). En la RMN de ^1H [$CDCl_3$] se encontró un contenido de 7,47 mmol de SiOEt/g.

Preparación de carbosiloxanos oligómeros hidroxifuncionales

Ejemplo 4

Hidrosililación conforme a la invención

Se calentaron en un aparato resistente a la presión con agitación a 50ºC 241 g (2,0 mol) de dimetilvinilclorosilano, 105 g de xileno y 24 mg de catalizador de platino (catalizador PT/S Silopren® U). El aparato se cerró herméticamente a la presión. A tal efecto se introdujeron en la mezcla de reacción en total 138 g de una mezcla compuesta de 32% de hidrogenosiloxanos lineales y 68% de cíclicos y un contenido de Si-H de 14,5 mmol/g (en total 12 mol de SiH) de modo que la presión no superase los 300 kPa. Se produjo una reacción exotérmica. Una vez finalizada la adición se siguió agitando durante 2 horas a 60ºC, se enfrió a temperatura ambiente y se alivió la presión con nitrógeno.

Después de la reacción no se pudo detectar por RMN de ^1H [$CDCl_3$] grupo SiVinilo o SiH alguno.

Ejemplo 5

Hidrólisis y condensación conforme al documento US-A 5.880.305

Se dispusieron 340 g de una solución acuosa de amoniaco con un contenido de 25% en peso de amoniaco, 130 g de agua y 400 g de terc-butilmetiléter en un tanque con mecanismo agitador con válvula de evacuación de fondo. A esto se le añadió gota a gota con agitación un total de 484 g a un producto intermedio preparado conforme al Ejemplo 4. A continuación se siguió agitando durante 1 hora y se separó la fase acuosa. La fase orgánica se lavó hasta neutralidad con agua y se mezcló con 350 de n-butanol. Se destiló a vacío hasta un contenido de materia sólida de 60% en peso.

Se obtuvieron 502 g (93% del teórico) de una solución al 60% de un carbosiloxano hidroxifuncional en n-butanol con una viscosidad de 5,5 mPas, una densidad de 0,93 g/ml y una cantidad residual de cloro hidrolizable de 15 ppm. Mediante cromatografía de penetración de gel rápida (CPGR) con diclorometano como disolvente y detector de IR e índice de refracción se determinó la dispersión de las masas moleculares. El producto tenía una dispersión de las masas moleculares media con una media numérica (M_n) de 1134 g/mol y una media ponderada (M_w) de 2130 g/mol). En la RMN de ^1H [$CDCl_3$] se encontró un contenido de 3,8 mmol de SiOH/g.

Ejemplos comparativos

En el ejemplo comparativo 1 y 2 se realiza la preparación de un carbosiloxano oligómero, multifuncional, cíclico (producto de condensación de 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetra(2-(dietoximetilsilil)-etilen)-ciclotetrasiloxano) conforme al Ejemplo 2 del documento US-A 6,136,939.

Ejemplo comparativo 1

Hidrosililación

Se dispusieron bajo atmósfera de nitrógeno 516 g (1,5 mol) de 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrasiloxano, 288 g de xileno y 80 mg de catalizador de platino (catalizador PT/S Silopren® U) en un aparato agitador con refrigerante de reflujo y embudo de goteo y se calentó a 80ºC. Con agitación se añadieron gota a gota 690 g (6,0 mmol) de diclorometilsilano. Se produjo una reacción exotérmica. Una vez finalizada la adición se siguió agitando durante 2 horas a 130ºC, se enfrió a temperatura ambiente y se alivió la presión con nitrógeno. Después de la reacción se detectaron mediante RMN de ^1H [$CDCl_3$] 7731 ppm de grupos SiVinilo. Esto corresponde a 0,21 mol de grupos SiVinilo o 3,5% en moles de grupos SiVinilo que no han reaccionado. Para la total reacción de todo los grupos SiVinilo debieron dosificarse después 24,2 g (0,21 mol) de diclorometilsilano y seguir agitando 2 horas más a 130ºC. Después de la nueva hidrosililación no se pudo detectar por RMN de ^1H [$CDCl_3$] grupo SiVinilo alguno.

Ejemplo comparativo 2

Alcohólisis y condensación

A 600 g del producto intermedio obtenido conforme al Ejemplo comparativo 1 se le introdujeron a un vacío de 50 kPa 1245 g de etanol a través de un tubo sumergido por debajo de la superficie del líquido. A continuación se destiló hasta una presión de 1,0 kPa y una temperatura de 60ºC y se ventiló con N_2. Entonces se introdujeron a un vacío de 50 kPa otros 623 g de etanol a través de un tubo sumergido por debajo de la superficie del líquido. A continuación se destiló hasta una presión de 1,0 kPa y una temperatura de 60ºC y se ventiló con N_2. A través de un tubo de introducción de gases se introdujo amoniaco hasta la saturación y se agitó durante 4 horas. A continuación se eliminó el amoniaco en exceso bajo un ligero vacío y se separó el cloruro amónico por filtración. El filtrado se calentó, se mezcló con adyuvante de filtración (tierra de diatomeas) y se filtró.

Se obtuvieron 1319 g (68% del teórico, referido al peso de 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrasiloxano en el Ejemplo comparativo 1) de un carbosiloxano transparente ligeramente amarillo con una viscosidad de 80 mPas, una densidad de 1,0 g/ml y una cantidad residual de cloro hidrolizable de 7 ppm. Mediante cromatografía de penetración de gel rápida (CPGR) con diclorometano como disolvente y detector de IR e índice de refracción se determinó la dispersión de las masas moleculares. El producto tenía una dispersión de las masas moleculares media con una media numérica (M_n) de 1530 g/mol y una media ponderada (M_w) de 3355 g/mol. En la RMN de ^1H [$CDCl_3$] se encontró un contenido de 8,4 mmol de SiOEt/g.

Ejemplo comparativo 3

Preparación de un carbosiloxano monómero cíclico conforme al Ejemplo 10 del documento WO-A 94/06807

Bajo atmósfera de nitrógeno se añadieron gota a gota a una mezcla compuesta por 10,3 g (0,0527 mol) de viniltrietoxisilano (10% de exceso de viniltrietoxisilano) y 12 gotas de un complejo de platinodivinilsiloxano (Hüls PC 072, 3-3,5% de Pt, diluido 5:1 con xileno) un total de 2,89 g (0,0096 mol corresponden a 0,048 mol de SiOH) de 1,3,5,7,9-pentametil-ciclopentasiloxano. A continuación se agitó durante 6 horas a 90ºC. Una vez finalizada la reacción se enfrió a temperatura ambiente, se eliminó por destilación el xileno así como el exceso de viniltrietoxisilano a vacío de bomba de aceite y se alivió el vacío con nitrógeno. Se obtuvieron 8,53 g (0,0068 mol, 71% del teórico) de un líquido transparente ligeramente amarillo.

Preparación de agentes de recubrimiento de superficies inorgánicos (conforme a la invención)

Ejemplo 6

Bajo agitación se añadieron gota a gota a una mezcla compuesta por 4,2 g de un carbosiloxano oligómero etoxifuncional preparado conforme al Ejemplo 2 y 0,42 g de un carbosiloxano oligómero hidroxifuncional preparado conforme al Ejemplo 5 6,2 g de un producto de condensación de tetraetoxisilano en forma de una solución al 50% en peso en n-butanol y 3,0 g de una solución al 2% de ácido para-toluenosulfónico y se agitó homogéneamente. La solución se aplicó con una rasqueta con un grosor de capa de 30 μm sobre una placa de vidrio desengrasada y se endureció durante 30 minutos a 130ºC.

Resultó un recubrimiento transparente duro que era muy resistente frente a disolventes orgánicos.

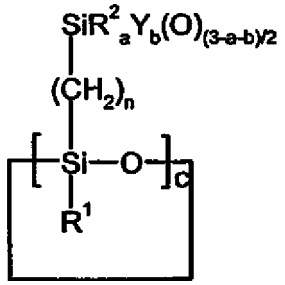
Ejemplo 7

Se agitaron homogéneamente en n-butanol 10 g de un carbosiloxano oligómero etoxifuncional preparado conforme al Ejemplo 2 con 2,4 g de un producto de condensación de tetraetoxisilano en forma de una solución al 50% en peso en n-butanol, 2,0 g de un polidimetilsiloxano α,ω-hidroxifuncional con un contenido de OH de aprox. 7,5% y 0,2 g de una solución aprox. al 2% de ácido para-toluenosulfónico en n-butanol. La solución se aplicó con una rasqueta con un grosor de capa de 100 μm sobre una placa de vidrio desengrasada y se secó durante 24 horas a temperatura ambiente. El recubrimiento transparente no se aprovechó por un rotulador permanente de la firma Edding (Edding 85C). El rotulador pudo eliminarse 24 horas después con un trapo sin la ayuda de productos de limpieza.

REIVINDICACIONES

1. Composiciones inorgánico-orgánicas solubles de carbosiloxanos oligómeros multifunctionales que contienen

A) al menos un elemento estructural cíclico de fórmula general (I),



(I)

en la que

R^1, R^2 son restos alquilo C_1-C_8 lineales, ramificados o cíclicos y/o restos arilo C_6-C_{14}, pudiendo ser R^1 y R^2 dentro de un elemento estructural iguales o distintos,

Y es OH, o alcoxi C_1-C_4,

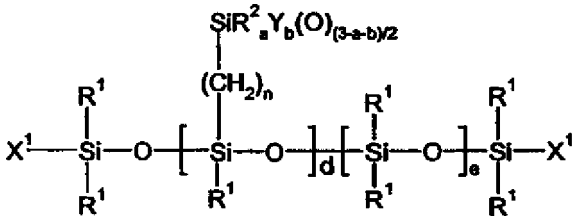
a $0 \leq a \leq 2$,

b $0{,}5 \leq b \leq 2{,}8$ y a + b es ≤ 3,

c es un número ≥ 3,

n un número de 2 a 10, y

B) al menos un elemento estructural lineal de fórmula general (II),



(II)

en la que

R^1, R^2, a, b, Y tienen el significado indicado en la fórmula general (I)

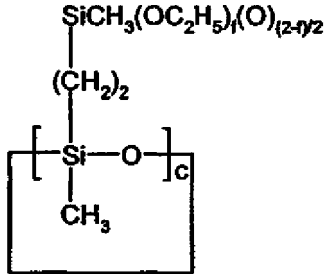
X^1 es R^1 o $-(CH_2)_nSiR^2_aY_b(O)_{(3-a-b)/2}$,

d un número de 1 a 100,

e un número de 0 a 50.

2. Composiciones inorgánico-orgánicas solubles de carbosiloxanos oligómeros multifuncionales conforme a la reivindicación 1 que contienen

A) al menos un elemento estructural cíclico de fórmula general (III),



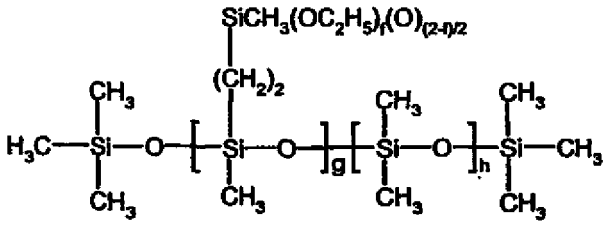
(III)

en la que

f representa de 1,2 a 3,

c es un número ≥ 3, y

B) al menos un elemento estructural lineal de fórmula general (IV),



(IV)

en la que

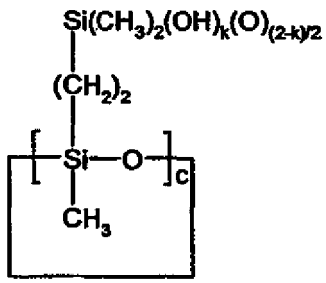
f representa de 1,2 a 2,

g representa de 1 a 30 y

h representa de 0 a 20.

3. Composiciones inorgánico-orgánicas solubles de carbosiloxanos oligómeros multifuncionales conforme a la reivindicación 1 que contienen

A) al menos un elemento estructural cíclico de fórmula general (V),



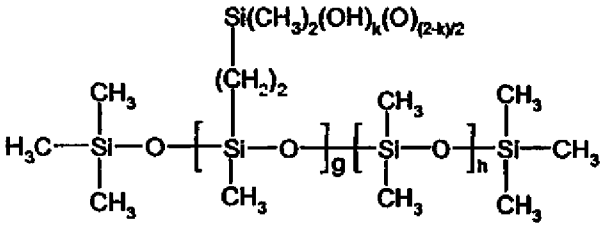
(V)

en la que

k representa de 0,7 a 1 y

c es un número ≥ 3, y

B) al menos un elemento estructural lineal de fórmula general (VI),



(VI)

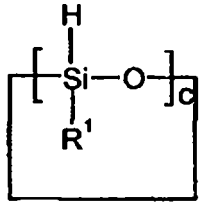
en la que

k representa de 0,7 a 1 y

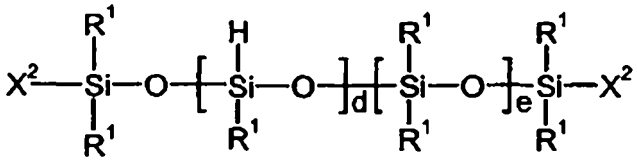
g representa de 1 a 30 y

h representa de 0 a 20.

4. Procedimiento para la preparación de las composiciones inorgánico-orgánicas solubles conforme a la reivindicación 1, **caracterizado** porque en un primer paso del procedimiento se hace reaccionar una mezcla (M1) de hidrogenosiloxanos lineales y cíclicos de las fórmulas generales (VII) y (VIII),



(VII)



(VIII)

en las que

R^1 es un resto alquilo C_1-C_8 lineal, ramificado o cíclico y/o resto arilo C_6-C_{14},

c es un número ≥ 3, y

d un número de 1 a 00,

e un número de 0 a 50, y

X^2 representa H o R^1,

con silanos de la fórmula general (IX)

$$R^3SiR^2{}_aZ_{3-a} \qquad \text{(IX)}$$

en la que

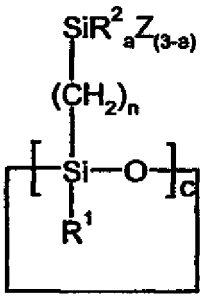
R^2 es un resto alquilo C_1-C_8 lineal, ramificado o cíclico y/o resto arilo C_6-C_{14},

a $0 \leq a \leq 2$,

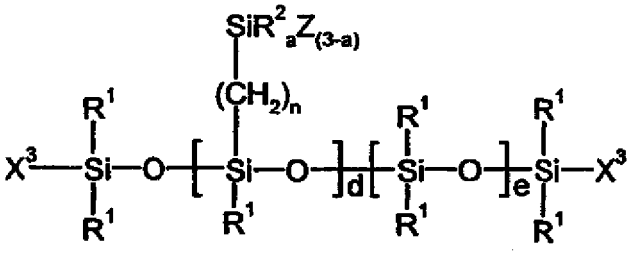
R^3 alquenilo C_2-C_{10}, y

Z representa un grupo hidrolizable.

en presencia de un catalizador de Pt para obtener una mezcla de productos intermedios (M2) que contiene los compuestos de las fórmulas generales (X) y (XI),



(X)



(XI)

en las que

R^1, R^2, Z, a, c, d, n y e tienen el significado anteriormente indicado y

X^3 representa R^1 o $-(CH_2)_nSiR^2_aZ_{(3-a)}$,

y en un segundo paso de reacción se somete la mezcla de productos intermedios (M2) a una alcohólisis o hidrólisis con condensación subsiguiente.

5. Procedimiento conforme a la reivindicación 4, **caracterizado** porque en el primer paso la adición de la mezcla (M1) a la mezcla dispuesta de silano- catalizador se realiza en un recipiente cerrado.

6. Procedimiento conforme a la reivindicación 4, **caracterizado** porque la reacción se lleva a cabo como síntesis en un único recipiente.

7. Uso de composiciones inorgánico-orgánicas solubles conforme a la reivindicación 1 como asociados de reacción en masas de siloxanos que reticulan por condensación.

8. Uso de composiciones inorgánico-orgánicas solubles conforme a la reivindicación 1 para la preparación o modificación de agentes de recubrimiento de superficies inorgánicos u orgánicos.

9. Masas de siloxanos que reticulan por condensación que contienen composiciones inorgánico-orgánicas solubles conforme a la reivindicación 1.

10. Agentes de recubrimiento de superficies inorgánicos u orgánicos que contienen composiciones inorgánico-orgánicas solubles conforme a la reivindicación 1.