

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 944 442**

51 Int. Cl.:

C09D 183/06 (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)
C08G 77/12 (2006.01)
C08G 77/14 (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01)
C08G 77/00 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
C08L 83/06 (2006.01)
C08K 5/1539 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2019 PCT/EP2019/074418**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.03.2020 WO20053357**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2019 E 19765521 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2023 EP 3850049**

54 Título: **Polisiloxanos funcionales**

30 Prioridad:

13.09.2018 US 201862730607 P
27.09.2018 EP 18197340

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.06.2023

73 Titular/es:

MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS GMBH
(100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee Gebäude V 7
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

FELDER, THORSTEN;
WITOSSEK, ANITA;
HEPPERLE, JOHANNES;
DELIS, JOHANNES GERARDUS PETRUS;
SICLOVAN, TIBERIU MIRCEA;
CRĂMER, VERENA;
NEWSHAM, DAVID y
CUMMINGS, JOHN A.

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PALMERO, Fe

ES 2 944 442 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Polisiloxanos funcionales

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a nuevos polisiloxanos funcionales que comprenden al menos un grupo SiH, al menos un grupo diorganosiloxi y al menos un grupo orgánico unido a un átomo de silicio a través de un átomo de carbono, que comprende al menos un grupo anhídrido de ácido. Los polisiloxanos funcionales muestran propiedades de adhesión mejoradas, en particular como aditivos en formulaciones de LSR (caucho de silicona líquida) o en un revestimiento de silicona para papel y una variedad de sustratos poliméricos.

Antecedentes de la invención

10 El anclaje (adhesión permanente) de los revestimientos de silicona a sustratos tales como papel y una variedad de sustratos poliméricos, particularmente películas de poliéster, en general es deficiente a menos que formen parte de la composición del revestimiento aditivos reactivos.

15 Un enfoque común para mejorar la adhesión es la adición de un exceso de agente de reticulación de siloxano que lleva restos de SiH para realizar el anclaje mediante la formación de ésteres o éteres de sililo en la interfase del sustrato además de enlaces covalentes con la red de siloxano. Una limitación de este enfoque es que el efecto es más pronunciado cuando se utilizan agentes de reticulación de homopolímeros de poli(metilhidrogensiloxano) que cuando se utilizan agentes de reticulación de copolímeros de poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrogensiloxano) de reacción más rápida. Como consecuencia, puede ser necesario reducir la velocidad de la línea de la máquina de revestimiento con el fin de lograr un curado y anclaje completos cuando se usa dicha composición. Una limitación adicional de este enfoque es que la formación de éteres de sililo en la interfase del sustrato se reduce fuertemente en composiciones con baja carga de catalizador y a bajas temperaturas de curado.

20 En otro enfoque, la adición de un resto epóxido a un polímero de siloxano proporciona un anclaje mejorado mediante la formación de éteres en la interfase del sustrato. Esta técnica se enseña tanto para siloxanos con grupo funcional hidruro como en los documentos US7842394 o US7906605 B2, como para siloxanos con grupo funcional vinilo como en el documento US9562149 B2. Sin embargo, los restos epóxido tienen una eficacia limitada sobre sustratos de papel. Además, la solubilidad de los siloxanos epoxídicos multifuncionales en polímeros de revestimientos de silicona desprendibles es baja.

25 El documento US7199205 se refiere a un polisacárido modificado con organopolisiloxano preparado por reacción de esterificación de (A) un organopolisiloxano que tiene grupos anhídrido carboxílico residuales y (B) un polisacárido que tiene grupos hidroxilo. Los ejemplos del material de partida (A), un organopolisiloxano que tiene grupos anhídrido carboxílico residuales, se preparan haciendo reaccionar polisiloxanos con grupo funcional SiH con anhídridos carboxílicos insaturados que conducen a polisiloxanos que no tienen grupo funcional SiH.

30 Los documentos US7090923, US8343632 y US7842394 describen un aditivo para el anclaje de revestimientos desprendibles que, entre otras cosas, se prepara haciendo reaccionar anhídrido carbónico y un polimetilhidrosiloxano. El aditivo sigue siendo deficiente en rendimiento de anclaje en revestimientos de papel desprendibles.

El documento US3899515 describe un silano con grupo funcional anhídrido útil para promover la adhesión en composiciones de caucho de silicona.

35 El documento US4381396 describe anhídridos de sililnorbornano como un promotor de la adhesión para caucho de silicona RTV. Se muestra un ejemplo de un disiloxano con grupo funcional SiH, que no tiene un grupo diorganosiloxi, sino solo dos grupos trimetilsiloxi terminales.

Los documentos US5015700 y US6743884 describen polímeros de dimetilsiloxano con grupo funcional anhídrido carboxílico. Los polímeros de siloxano carecen de grupo funcional SiH residual.

40 El documento WO-A-2011/081165 describe una composición de silicona curable usada para la preparación de revestimientos que tienen buenas propiedades adhesivas sobre superficies poliméricas. Las composiciones de revestimiento comprenden un organopolisiloxano que comprende al menos dos grupos alquenoilo, un polisiloxano que comprende al menos un grupo hidridosililo SiH, un poliorganosiloxano funcional y un catalizador de hidrosililación de platino. El polisiloxano funcional es un compuesto de silicona rematado en un extremo por un grupo anhídrido succínico y no contiene grupos SiH a lo largo de la cadena.

45 Finalmente, el documento WO-A-2017/051084 describe composiciones de silicona reticulables usadas para la preparación de revestimientos antiadherentes (desprendibles). Las composiciones comprenden un organopolisiloxano que comprende al menos dos grupos alquenoilo, un polisiloxano que comprende al menos un grupo hidridosililo SiH, un poliorganosiloxano funcional como aditivo y un catalizador de hidrosililación de platino. El aditivo es un poliorganosiloxano funcionalizado por grupos que contienen glicidilo y comprende grupos SiH a lo largo de la cadena.

Resumen de la invención

5 En una realización no limitante del presente documento, se proporciona un poliorganosiloxano funcional que comprende al menos un grupo SiH, al menos un grupo diorganosiloxi, que no comprende un grupo anhídrido de ácido, y al menos un grupo siloxi que tiene al menos un grupo orgánico unido al átomo de silicio por un átomo de carbono, comprendiendo dicho grupo orgánico al menos un grupo anhídrido de ácido.

Los polisiloxanos funcionales muestran propiedades de adhesión mejoradas, en particular como aditivos en formulaciones de LSR (caucho de silicona líquida) o en un revestimiento de silicona para papel y una variedad de sustratos poliméricos.

Descripción detallada de la invención

10 Al evaluar la capacidad de los agentes de reticulación de siloxano que llevan anhídrido para mejorar el anclaje, los autores de la invención descubrieron sorprendentemente que los polímeros que tienen el grupo funcional anhídrido preferiblemente situado selectivamente en los extremos del polímero de reticulación y preferiblemente con ciertas relaciones de metilhidridosiloxano a dimetilsiloxano en la cadena principal del polímero, dan lugar a una notable ventaja. Dicha familia de estructuras confiere propiedades de anclaje mejoradas frente a mezclas que tienen una distribución de grupos funcionales aleatoria.

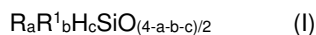
El objeto subyacente de la presente invención era proporcionar un nuevo aditivo de anclaje que muestra propiedades de adhesión mejoradas en particular como aditivos en formulaciones de LSR (caucho de silicona líquida) o en revestimientos de silicona en particular para papel y una variedad de sustratos poliméricos.

20 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un poliorganosiloxano funcional que comprende al menos un grupo SiH, al menos un grupo diorganosiloxi (es decir, un grupo $D = R_2SiO_{2/2}$ como se define a continuación), que no comprende un grupo anhídrido de ácido, y al menos un grupo siloxi que tiene al menos un grupo orgánico unido a un átomo de silicio por un átomo de carbono, comprendiendo dicho grupo orgánico al menos un grupo anhídrido de ácido. Es decir, los restos orgánicos del al menos un grupo diorganosiloxi no comprenden un grupo anhídrido de ácido. En particular, el grupo diorganosiloxi es un grupo dialquil-, un diaril- o un alquil/aril-siloxi, lo más preferiblemente un grupo dimetilsiloxi.

25 En una realización preferida de la presente invención, el poliorganosiloxano funcional es un poliorganosiloxano lineal. Preferiblemente, el poliorganosiloxano lineal tiene al menos un grupo orgánico terminal que comprende un grupo anhídrido de ácido y/o al menos un grupo orgánico terminal colgante que comprende un grupo anhídrido de ácido. Grupo orgánico terminal significa que dicho grupo orgánico está unido a un átomo de silicio terminal (es decir, un grupo M según la nomenclatura de silicona), mientras que un grupo orgánico colgante es un grupo que está unido a un átomo de silicio no terminal (es decir, un grupo D según la nomenclatura de silicona).

Preferiblemente, el poliorganosiloxano funcional de la invención tiene un peso molecular medio en número Mn en el intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 10000, preferiblemente de aproximadamente 800 a aproximadamente 8200 determinado por GPC usando patrones de poliestireno.

35 Un poliorganosiloxano funcional preferido según la invención comprende al menos tres unidades siloxi de fórmula (I):



en donde

a es 0, 1, 2 o 3,

b es 0 o 1,

40 c es 0 o 1,

R representa un grupo orgánico, que no comprende un grupo anhídrido de ácido, y

R¹ representa un grupo orgánico, que comprende al menos uno, preferiblemente un grupo anhídrido de ácido,

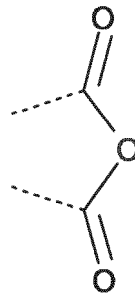
45 con la condición de que haya al menos una unidad siloxi en donde b = 1 y c = 0, al menos una unidad siloxi en donde c = 1 y b = 0, y al menos una unidad siloxi en donde a = 2 y b = c = 0. La condición de que haya al menos una unidad siloxi en donde b = 1 y c = 0 significa que hay al menos una unidad siloxi que tiene un resto R¹, que representa un grupo orgánico, que comprende al menos uno, preferiblemente un grupo anhídrido de ácido, y que dicho grupo siloxi no tiene un sustituyente hidrógeno. La condición de que haya al menos una unidad siloxi en donde c = 1 y b = 0 significa que hay al menos un grupo siloxi con grupo funcional SiH, que no tiene un grupo sustituyente R¹. La condición de que haya al menos una unidad siloxi en donde a = 2 y b = c = 0 significa que hay al menos un grupo diorganosiloxi, los grupos orgánicos no tienen un grupo anhídrido de ácido.

R representa un grupo orgánico, que está unido al átomo de silicio por un átomo de carbono, y que no tiene un grupo anhídrido de ácido. Preferiblemente, R se selecciona de grupos hidrocarbilo opcionalmente sustituidos con hasta 30 átomos de carbono y grupos poli(éter de alquilenos(C₂-C₄)) con hasta 1000 unidades de oxialquileno.

Preferiblemente, los grupos orgánicos R no tienen insaturación alifática.

- 5 El grupo orgánico R se selecciona preferiblemente de n-, iso, o terciario alquilo, alcoxilquilo, alquilo cíclico C₅-C₃₀ o arilo C₆-C₃₀, alquilarilo, cuyos grupos pueden estar sustituidos además con uno o más átomos de O-, N -, S- o F-, o poli(éteres de alquilenos(C₂-C₄)) con hasta 500 unidades de alquilenoxi. Los ejemplos de radicales de hidrocarburos monovalentes adecuados incluyen radicales alquilo, preferiblemente tales como CH₃-, CH₃CH₂-, (CH₃)₂CH-, C₈H₁₇- y C₁₀H₂₁-, y radicales cicloalifáticos, tales como ciclohexiletilo, radicales arilo, tales como radicales fenilo, toliilo, xililo, aralquilo, tales como bencilo y 2-feniletilo. Los radicales de halohidrocarburos monovalentes preferibles tienen la fórmula C_nF_{2n+1}CH₂CH₂- en donde n tiene un valor de 1 a 10, tal como, por ejemplo, CF₃CH₂CH₂-, C₄F₉CH₂CH₂-, C₆F₁₃CH₂CH₂-, C₂F₅-O(CF₂-CF₂-O)₁₋₁₀CF₂-, F[CF(CF₃)-CF₂-O]₁₋₅-(CF₂)₀₋₂-, C₃F₇-OCF(CF₃)- y C₃F₇-OCF(CF₃)-CF₂-OCF(CF₃)-. Los grupos preferidos para R son metilo, fenilo, 3,3,3-trifluoropropilo, es particularmente preferido el metilo.
- 10
- 15 R¹ representa un grupo orgánico, que está unido al átomo de silicio por un átomo de carbono, que comprende al menos uno, preferiblemente un grupo anhídrido de ácido. Básicamente, los grupos R¹ derivan, por lo tanto, de grupos orgánicos R que llevan un grupo anhídrido de ácido, p. ej. grupos hidrocarbilo con hasta 30 átomos de carbono, que llevan un grupo anhídrido de ácido.

Un grupo anhídrido de ácido en la presente invención es un grupo funcional de fórmula:



20

en donde las líneas de puntos son valencias libres unidas a un resto orgánico unido al átomo de silicio.

- Preferiblemente, el poliorganosiloxano funcional según la invención consiste en unidades siloxi de fórmula (I). Preferiblemente, los poliorganosiloxanos funcionales según la invención comprenden al menos 3, preferiblemente al menos 5, más preferiblemente al menos 10 unidades siloxi de fórmula (I). Más preferiblemente, los poliorganosiloxanos funcionales según la invención consisten en 3 a 200, preferiblemente 10 a 100 unidades siloxi de fórmula (I).
- 25

En una realización preferida de la invención, los poliorganosiloxanos funcionales comprenden unidades siloxi seleccionadas del grupo que consiste en:

- 30 M: R₃SiO_{1/2}
 D: R₂SiO_{2/2}
 D^H: R(H)SiO_{2/2}
 M^H: R₂(H)SiO_{1/2}
 M*: R₂R¹SiO_{1/2}
 D*: RR¹SiO_{2/2}
 35 T: RSiO_{3/2}
 T*: R¹SiO_{3/2}
 T^H: HSiO_{3/2}
 Q: SiO_{4/2}

en donde

- 40 R representa un grupo orgánico, que no comprende un grupo anhídrido de ácido, como se describe antes,

R¹ representa un grupo orgánico, como se describe antes, que comprende al menos uno, preferiblemente un grupo anhídrido de ácido, con la condición de que el polisiloxano comprenda al menos un grupo siloxi seleccionado del grupo de M*, D* y T*, al menos un grupo D^H y al menos un grupo D.

- En una realización preferida de la invención, el polisiloxano funcional tiene un contenido molar del total de unidades T, T^H, T* y Q, como se define antes, de menos de 5% en moles, preferiblemente menos de 2% en moles basado en
- 45

la cantidad total de unidades siloxi. Todavía más preferido, el polisiloxano funcional no contiene unidades T, T^H, T* y Q, sino que preferiblemente consiste en las unidades:

- 5 M: R₃SiO_{1/2}
 D: R₂SiO_{2/2}
 D^H: R(H)SiO_{2/2}
 M^H: R₂(H)SiO_{1/2}
 M*: R₂R¹SiO_{1/2} y
 D*: RR¹SiO_{2/2}.

- 10 Un poliorganosiloxano funcional particularmente preferido de la invención se selecciona de polisiloxanos lineales, que tienen las fórmulas (II):



y mezclas de los mismos,

en donde M^t se selecciona del grupo que consiste en M, M^H y M*, en donde M, M^H y M*, D, M*, D^H y D* son cada uno como se define antes,

- 15 x es un número promedio ≥ 1, preferiblemente ≥ 2; más preferiblemente ≥ 5,

y es un número promedio Z 1, preferiblemente ≥ 2; más preferiblemente ≥ 5,

z es un número promedio ≥ 0, y

los grupos D, D^H, D* pueden disponerse en cualquier orden,

con la condición de que haya al menos un grupo seleccionado de M* y D*.

- 20 Preferiblemente x + y + z = 2 a 200, más preferiblemente x + y + z = 3 a 100.

- 25 En una realización preferida adicional en el poliorganosiloxano funcional según la invención, la relación molar de D/D^H es de aproximadamente 1:99 a aproximadamente 99:1, preferiblemente de aproximadamente 5:95 a aproximadamente 95:5, más preferiblemente de aproximadamente 10:90 a aproximadamente 90:10, más preferiblemente de aproximadamente 20:80 a aproximadamente 80:20, más preferiblemente de aproximadamente 30:70 a aproximadamente 70:30, más preferiblemente de aproximadamente 40:60 a aproximadamente 60:40, en donde D y D^H son como se definen antes.

En otra realización preferida de la invención, el poliorganosiloxano funcional comprende al menos un grupo seleccionado de M^H (R₂(H)SiO_{1/2}).

- 30 En otra realización preferida de la invención, el poliorganosiloxano funcional comprende al menos un grupo seleccionado de M* (R₂R¹SiO_{1/2}).

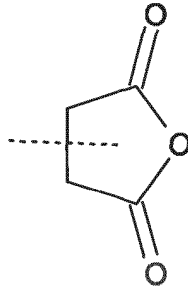
En otra realización preferida de la invención, el poliorganosiloxano funcional comprende al menos dos grupos seleccionados de M^H (R₂(H)SiO_{1/2}) y M* (R₂R¹SiO_{1/2}).

- 35 La presente invención abarca también la posibilidad de poliorganosiloxanos funcionales que comprenden al menos dos grupos M, en particular poliorganosiloxanos funcionales lineales que tienen dos grupos M terminales, aunque esta realización es menos preferida.

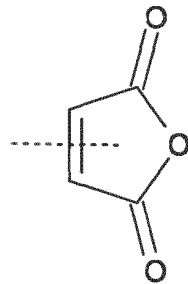
Los poliorganosiloxanos funcionales según la invención comprenden preferiblemente al menos 3, preferiblemente al menos 5, más preferiblemente al menos 8, todavía más preferiblemente al menos 10 unidades siloxi. Preferiblemente, el límite superior del número de unidades siloxi en los poliorganosiloxanos funcionales según la invención es 200, preferiblemente 100.

- 40 En los poliorganosiloxanos funcionales según la invención, el al menos un grupo anhídrido de ácido, en el grupo orgánico unido a un átomo de silicio por un átomo de carbono que comprende al menos un grupo anhídrido de ácido, se selecciona de las siguientes estructuras:

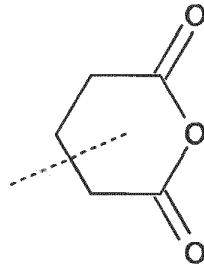
- un resto de anhídrido succínico de fórmula:



- un resto de anhídrido maleico de la fórmula:

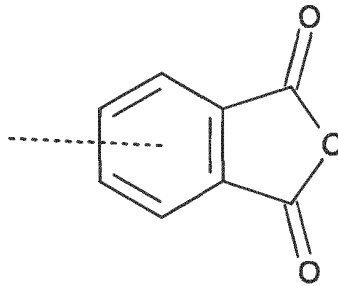


- un resto de anhídrido glutárico de fórmula:

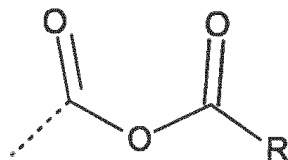


5

- un resto de anhídrido ftálico de fórmula:



- un resto de anhídrido no cíclico de fórmula,



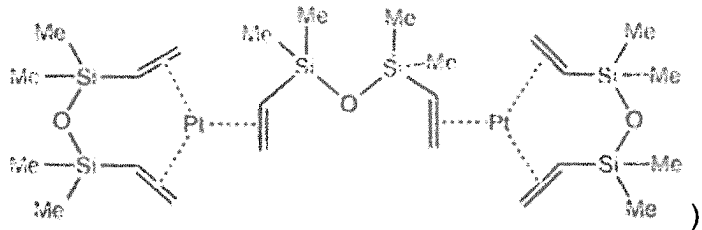
10 en donde las líneas de puntos en las fórmulas anteriores son cada una un enlace simple a la parte restante del grupo orgánico que se une al átomo de silicio por un átomo de carbono, o según sea el caso, también puede representar un enlace directo al átomo de silicio, y R es un grupo orgánico como se define antes, preferiblemente un grupo alquilo como se define antes.

15 Los poliorganosiloxanos funcionales según la invención se preparan preferiblemente por la reacción de hidrosililación de un anhídrido insaturado con un grupo funcional SiH de siloxi de un polisiloxano. Es bien conocido

por los expertos en la técnica que la reacción de hidrosililación se cataliza en particular con catalizadores de metales de transición tales como catalizadores basados en platino, preferiblemente Pt soportado sobre sílice como se describe en el documento US 9.993.812 B2.

5 Se pueden seleccionar otros catalizadores de hidrosililación del grupo de compuestos organometálicos, sales o metales, que tienen la capacidad de catalizar la hidrosililación, en donde el metal se selecciona del grupo de Mn, Fe, Co, Ni, Ir, Rh, Ru, Os, Pd y compuestos de Pt como se enseña en los documentos US 3.159.601; US 3.159.662; US 3.419.593; US 3.715.334; US 3.775.452, US 3.814.730, US 20130158281 A1, WO 2013090548 A1, WO 201100606049 A1, US 20110009573 A1, WO 2011006044 A2, US 20110009565 A1, US 9.387.468, US20180015449, US 20180201634, US 9.890.182 y US 9.371.339.

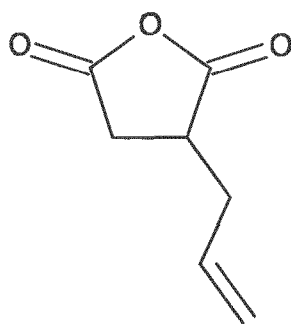
10 Los más preferidos son los compuestos de platino. El catalizador de hidrosililación es un compuesto catalítico que facilita la reacción de los átomos de hidrógeno unidos a silicio del polisiloxano con grupo funcional SiH de partida con el anhídrido insaturado. El compuesto de metal u organometálico se basa generalmente en un metal del grupo del platino. El catalizador incluye, por ejemplo, complejos con ligandos de carbono con enlaces sigma y pi, así como ligandos con átomos de S, N o P, coloides metálicos o sales de los metales mencionados antes. El catalizador
 15 puede estar presente en un soporte tal como dióxido de silicio o gel de sílice o carbón en polvo, que lleva el metal, o un compuesto o un complejo de ese metal. Preferiblemente, el catalizador es cualquier compuesto complejo de platino. Un catalizador típico que contiene platino es cualquier forma de compuestos de platino (0), (II) o (IV), que son capaces de formar complejos. Los complejos preferidos son complejos de Pt⁽⁰⁾-alquenilo, tales como de alquenilo, cicloalquenilo, alqueniilsiloxano tal como vinilsiloxano, debido a su fácil dispersabilidad en composiciones
 20 de poliorganosiloxano. Una forma particularmente útil de los complejos de platino son los complejos de Pt⁽⁰⁾ con compuestos de organosilicona alifáticamente insaturados tales como 1,3-diviniltetrametildisiloxano (Vinil-M2 o catalizador de Karstedt:



25 como se describe, p. ej., en el documento US 3.419.593 que se incorpora en el presente documento por referencia, son especialmente preferidos, ciclohexeno-Pt, ciclooctadieno-Pt y tetraviniltetrametil-tetracilosiloxano (Vinil-D4)-Pt, p. ej., catalizador de Ashby, un complejo de Pt(0) en tetrametiltetravinilciclotetrasiloxano con la fórmula empírica Pt[(C₃H₆SiO)₄]_x. También es preferible un denominado catalizador de Lamoreaux, que es un compuesto complejo de platino (II), obtenido a partir de ácido cloroplatínico hexahidratado y alcohol octílico (como se describe, por ejemplo,
 30 en los documentos US 3.197.432 o US 3.220.972, cada uno de los cuales se incorpora por referencia en su totalidad). Preferiblemente son catalizadores de Pt(0) o Pt(II), con preferencia de los catalizadores de platino de Ashby y Lamoreaux. Es particularmente preferido el Pt soportado sobre sílice como se describe en el documento US 9.993.812 B2. La cantidad del componente catalizador que contiene platino que se usa para catalizar la reacción del anhídrido insaturado con un grupo siloxi con grupo funcional SiH de un polisiloxano de partida no está estrechamente limitada siempre que haya una cantidad suficiente para acelerar la hidrosililación a la temperatura
 35 deseada. La cantidad exacta necesaria de dicho componente de catalizador dependerá del catalizador particular. En general, la cantidad de componentes de catalizador que contienen platino para aplicar es preferiblemente suficiente para proporcionar de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 ppm, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 100 ppm, especialmente preferido de aproximadamente 4 a aproximadamente 60 ppm en peso de platino por peso del polisiloxano de partida con grupo funcional SiH.

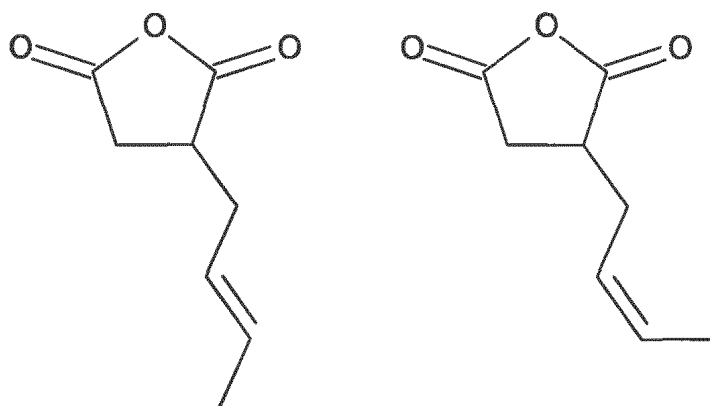
40 Los ejemplos de los compuestos de anhídrido insaturado incluyen (entre paréntesis los nombres IUPAC):

- anhídrido de ácido alilsuccínico (3-aliltetrahidrofurano-2,5-diona):



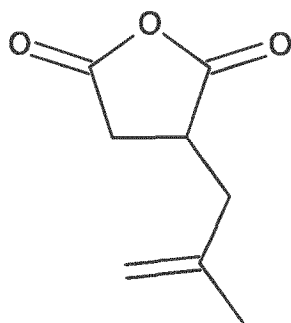
;

- anhídrido 2-buten-1-ilsuccínico (3-[(Z) o (E)-but-2-enil]tetrahidrofurano-2,5-diona):



;

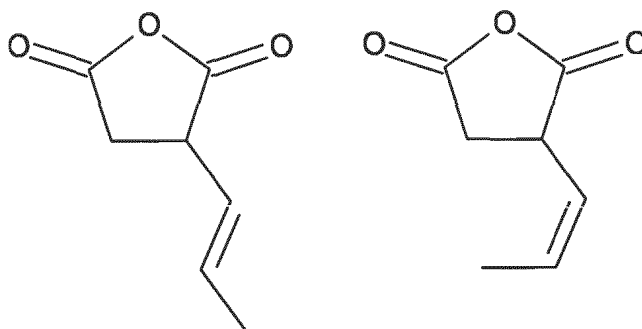
- anhídrido 3-(2-metilalil)succínico (3-(2-metilalil)tetrahidrofurano-2,5-diona)



;

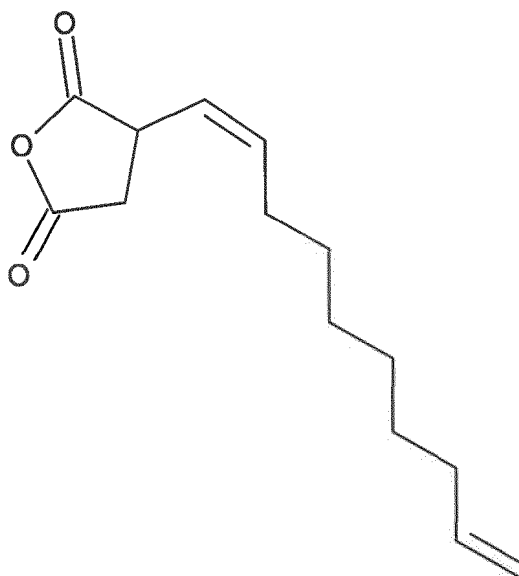
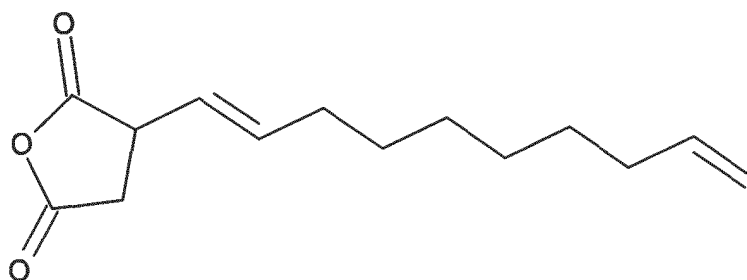
5

- anhídrido (1-propenil)succínico (3-[(E) o (Z)-prop-1-enil]tetrahidrofurano-2,5-diona):

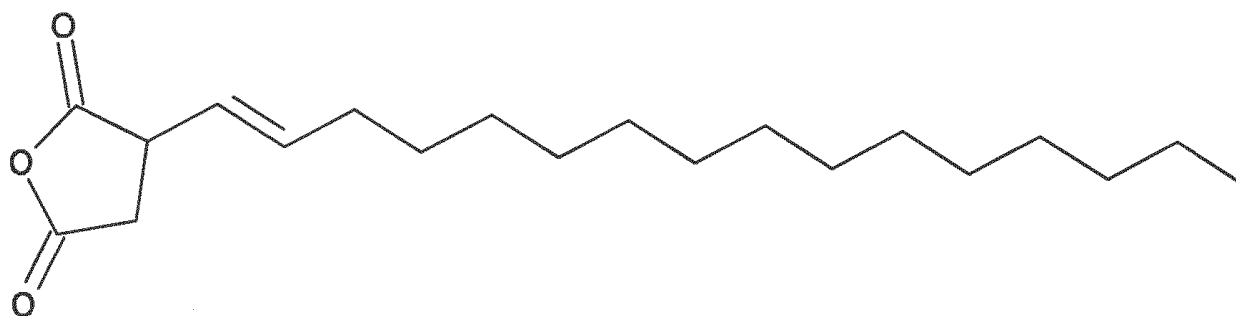


;

- 3-(1,9-decadien-1-il)dihidro-2,5-furandiona (3-[(1E) o (1Z)-deca-1,9-dienil]tetrahidrofurano-2,5-diona):

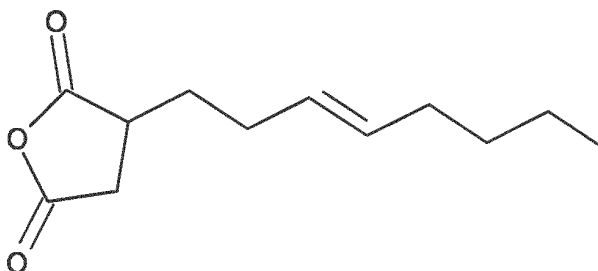


- 3-(hexadec-1-enil)oxolano-2,5-diona (3-[(E) o (Z)-hexadec-1-enil]tetrahidrofurano-2,5-diona):



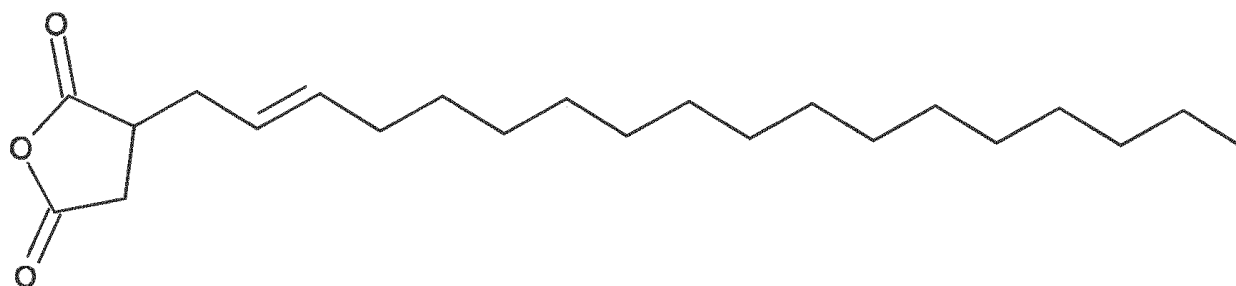
5 o el isómero (Z) del mismo;

- dihidro-3-(3-octen-1-il)-2,5-furanodiona (3-[(E)-oct-3-enil]tetrahidrofurano-2,5-diona):



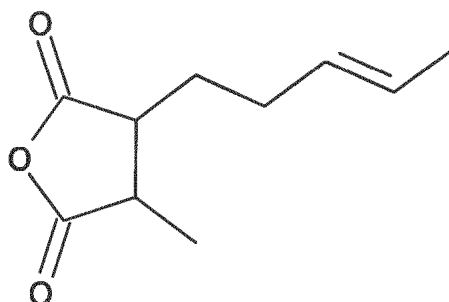
o el isómero (Z) del mismo;

- anhídrido 2-octadecenilsuccínico (3-[(E)-octadec-2-enil]tetrahidrofuran-2,5-diona):



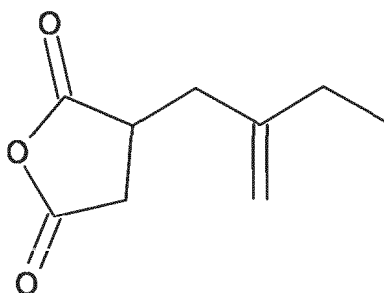
o el isómero (Z) del mismo;

- 3-metil-4-pent-3-eniloxolano-2,5-diona (3-metil-4-[(E)-pent-3-enil]tetrahydrofurano-2,5-diona):

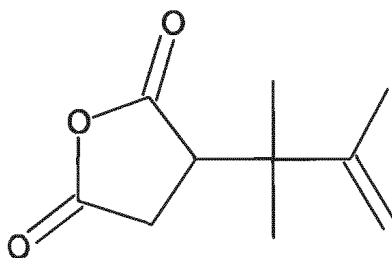


5 o el isómero (Z) del mismo;

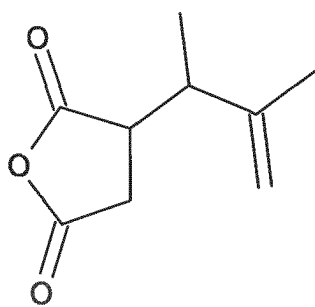
- dihidro-3-(2-metilenbutil)-2,5-furanodiona (3-(2-metilenbutil)tetrahydrofurano-2,5-diona):



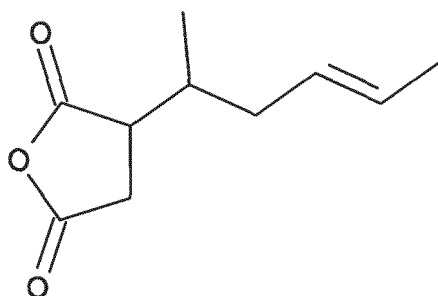
- dihidro-3-(1,1,2-trimetil-2-propen-1-il)-2,5-furanodiona (3-(1,1,2-trimetilalil)tetrahydrofurano-2,5-diona):



10 - 3-(1,2-dimetil-2-propen-1-il)dihidro-2,5-furanodiona (3-(1,2-dimetilalil)tetrahydrofurano-2,5-diona):

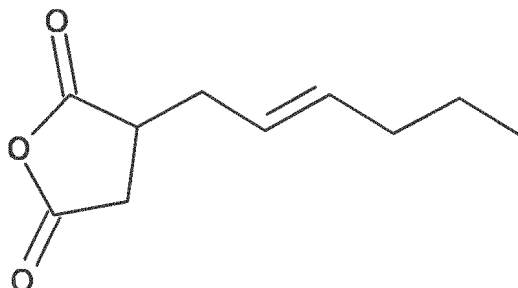


- 3-hex-4-en-2-iloanolano-2,5-diona (3-[(E)-1-metilpent-3-enil]tetrahidrofurano-2,5-diona):



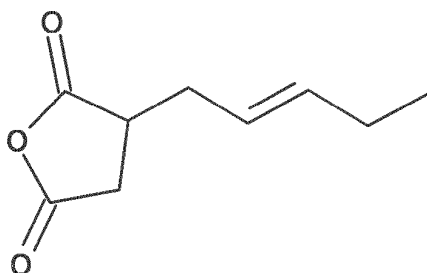
o el isómero (Z) del mismo;

5 - anhídrido 2-hexen-1-ilsuccínico (3-[(E)-hex-2-enil]tetrahidrofurano-2,5-diona):



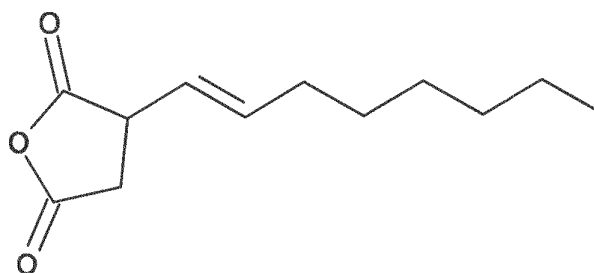
o el isómero (Z) del mismo;

- 3-pent-2-eniloxolano-2,5-diona (3-[(E)-pent-2-enil]tetrahidrofurano-2,5-diona):



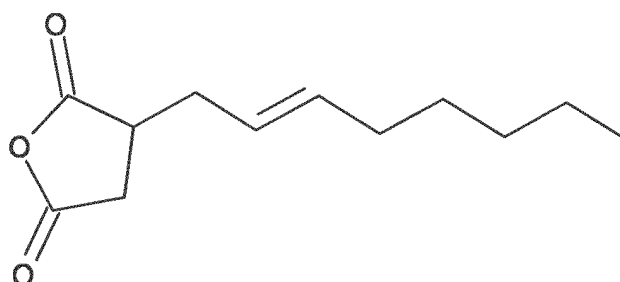
10 o el isómero (Z) del mismo;

- anhídrido 1-octenilsuccínico (3-[(E)-oct-1-enil]tetrahidrofurano-2,5-diona):



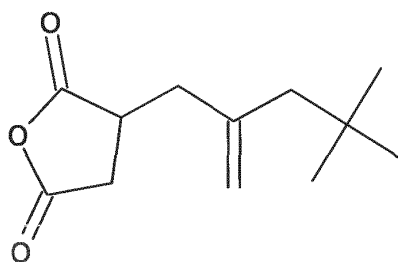
o el isómero (Z) del mismo;

- anhídrido 2-octenilsuccínico (3-[(E)-oct-2-enil]tetrahidrofurano-2,5-diona):



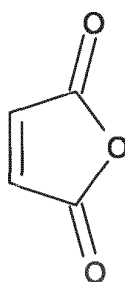
5 o el isómero (Z) del mismo;

- 3-(2-neopentilil)tetrahidrofurano-2,5-diona:



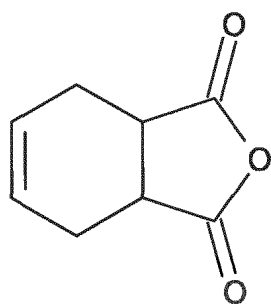
;

- anhídrido maleico:



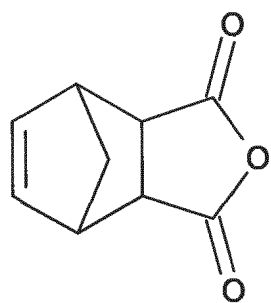
;

10 - anhídrido del ácido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico:



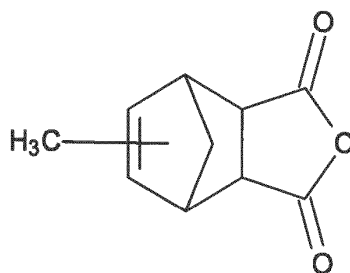
;

- anhídrido 2-norborneno-5,6-dicarboxílico:



;

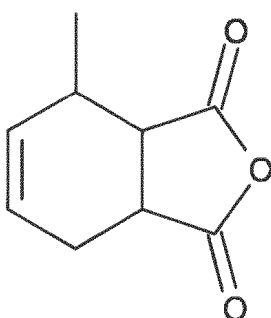
- anhídrido metil-5-norborneno-2,3-dicarboxílico:



;

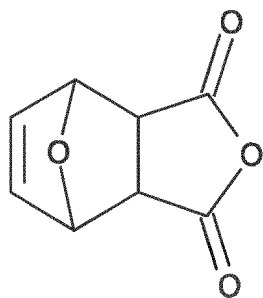
5

- anhídrido del ácido 3-metil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico:



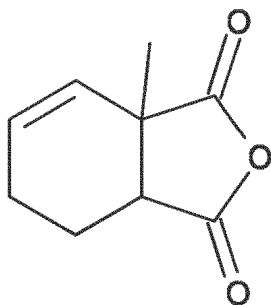
;

- anhídrido 3,6-epoxi-1,2,3,6-tetrahidroftálico:



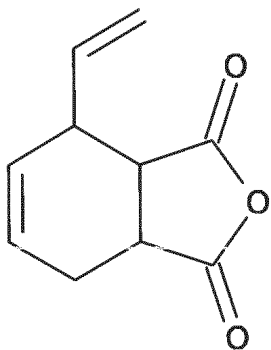
;

- anhídrido 1-metiltetrahidroftálico:



;

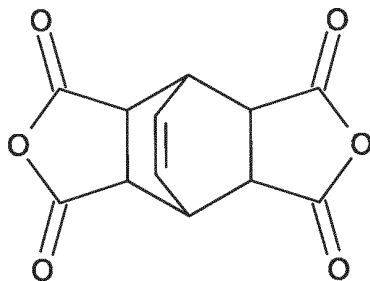
- 4-etenil-3a,4,7,7a-tetrahidro-1,3-isobenzofuranodiona:



;

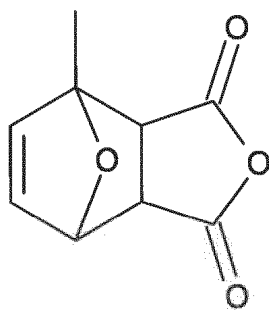
5

- dianhídrido biciclo[2.2.2]oct-7-eno-2,3,5,6-tetracarboxílico:



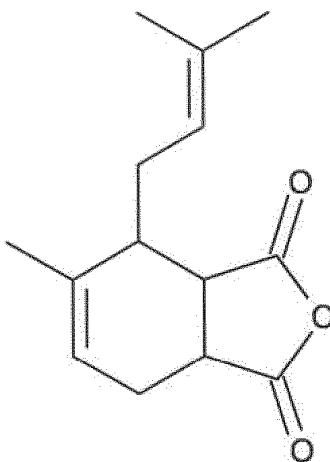
;

- 4-metil-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-epoxi-2-benzofurano-1,3-diona:



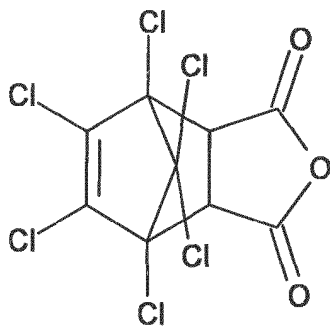
;

- 5-metil-4-(3-metilbut-2-enil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-2-benzofurano-1,3-diona:



;

- anhídrido del ácido 1,4,5,6,7-hexacloro-5-norborneno-2,3-dicarboxílico:

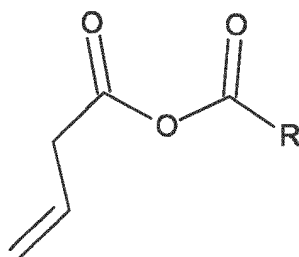


;

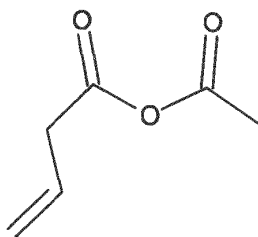
5

y

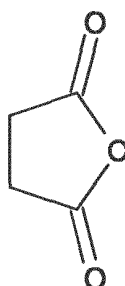
- but-3-enoatos de carboxilo de fórmula:



tal como but-3-enoato de acetilo



En la realización preferida de la invención, el poliorganosiloxano funcional lleva al menos un resto de anhídrido succínico de fórmula:



5 cuyo resto puede ser monovalente o divalente y puede estar unido a un átomo de silicio con un enlace sencillo o un grupo orgánico divalente o trivalente, preferiblemente, el resto de anhídrido succínico es monovalente y está unido por un grupo orgánico divalente a un átomo de silicio del polisiloxano funcional.

10 Los poliorganosiloxanos funcionales según la invención se usan normalmente en composiciones curables, donde forman un aditivo de anclaje, que mejora la adherencia a un sustrato sobre el que se aplican las composiciones curables.

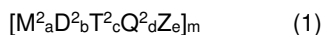
Las composiciones curables preferidas según la invención comprenden:

- (A) al menos un poliorganosiloxano que tiene al menos dos restos hidrocarbilo insaturados,
- (B) al menos un poliorganohidrogenosiloxano,
- (C) al menos un catalizador de hidrosililación, que comprende un metal de transición,
- 15 (D) al menos un polisiloxano funcional como se define antes,
- (E) opcionalmente una o más cargas,
- (F) opcionalmente uno o más aditivos auxiliares.

Debe indicarse que los componentes (A), (B) y (D) son poliorganosiloxanos diferentes separados.

Componente (A)

20 El componente (A) puede incluir uno o más poliorganosiloxanos que tienen en promedio al menos dos grupos alquenoilo. Los componentes (A) adecuados se pueden describir mediante la fórmula general (1),



25 en donde los índices en la fórmula (1) representan las proporciones de las unidades del siloxi M^2 , D^2 , T^2 y Q^2 , que pueden estar distribuidas en bloques o al azar en el polisiloxano. Dentro de dicho polisiloxano, cada unidad de siloxano puede ser idéntica o diferente y preferiblemente

$$a = 0 - 10$$

$$b = 0 - 200$$

$$c = 0 - 50$$

$$d = 0 - 10$$

30 $e = 0 - 300$

ES 2 944 442 T3

$$m = 1 - 1000$$

$$a + b + c + d + e \geq 2,$$

y

$$M^2 = R_3SiO_{1/2}, \text{ o } M^{2*}$$

5

$$D^2 = R_2SiO_{2/2}, \text{ o } D^{2*}$$

$$T^2 = RSiO_{3/2}, \text{ o } T^{2*}$$

$$Q^2 = SiO_{4/2},$$

Z es un grupo puente de hidrocarbilo divalente, opcionalmente sustituido, con hasta 14 átomos de carbono entre dos grupos siloxi como se define antes,

10 en donde R es un grupo orgánico como se define antes y se selecciona preferiblemente de grupos hidrocarbilo opcionalmente sustituidos con hasta 30 átomos de carbono y grupos poli(éter de alquileo(C₂-C₄)) con hasta 1000 unidades de oxialquileo, estando los grupos R exentos de insaturación alifática, y en donde

$$M^{2*} = R^p R_{3-p} SiO_{1/2},$$

$$D^{2*} = R^q R_{2-q} SiO_{2/2},$$

15

$$T^{2*} = R^2 SiO_{3/2},$$

en donde

$$p = 1 - 3,$$

$$q = 1 - 2, \text{ y}$$

20 R² se selecciona de grupos hidrocarbilo insaturados opcionalmente sustituidos con hasta 30 átomos de carbono, siendo el hidrocarbilo insaturado opcionalmente sustituido preferiblemente grupos alquenoilo,

con la condición de que haya al menos dos grupos seleccionados de M^{2*}, D^{2*} y T^{2*}.

Preferiblemente a, b, c, d y m son tales que la viscosidad del componente (A) a 25 °C es menor que 100000 mPa.s (medida a una velocidad de cizallamiento de D=10 s⁻¹ a 25 °C).

25 La viscosidad del componente (A) se refiere a la viscosidad de un solo componente (A) o una mezcla de componentes (A). Este último caso de la mezcla incluye la presencia de componentes individuales (A) que pueden tener una viscosidad superior a 100000 mPa.s a 25 °C, por ejemplo componentes resinosos (A) que comprenden unidades Q y o T.

En la fórmula (1), los índices deben representar adecuadamente el grado medio de polimerización P_n basado en el peso molecular medio en número Mn.

30 En la fórmula (1):

$$M^2 = R_3SiO_{1/2}, \text{ o } M^{2*}$$

$$D^2 = R_2SiO_{2/2}, \text{ o } D^{2*}$$

$$T^2 = RSiO_{3/2}, \text{ o } T^{2*}$$

$$Q^2 = SiO_{4/2},$$

35

Z divalente, que son grupos puente entre los grupos siloxi anteriores,

40 en donde cada R es un grupo orgánico como se define antes, y los cuales pueden ser iguales o diferentes, y se seleccionan preferiblemente de alquilo opcionalmente sustituido con hasta 30 átomos de carbono, arilo opcionalmente sustituido con hasta 30 átomos de carbono, poli(éter de alquileo(C₂-C₄)) con hasta 1000 unidades de alquilenoxi, estando aquí los grupos R exentos de insaturación alifática, y

$$\text{en donde } M^{2*} = R^p R_{3-p} SiO_{1/2}, D^{2*} = R^q R_{2-q} SiO_{2/2}, T^{2*} = R^2 SiO_{3/2},$$

en donde

p = 0-3, preferiblemente 1-3,

q = 1-2, y

Z es como se define a continuación.

5 R es un grupo orgánico como se define antes, y se selecciona preferiblemente de n-, iso-, o terciario alquilo, alcoxilalquilo, alquilo cíclico C₅-C₃₀ o arilo C₆-C₃₀, alquilario, cuyos grupos pueden estar sustituidos además con uno o más átomos de O, N, S o F, o poli(éteres de alquilenos(C₂-C₄)) con hasta 500 unidades de alquilenoxi, estando los grupos R exentos de insaturación alifática,

10 Ejemplos de radicales hidrocarbonados monovalentes adecuados incluyen radicales alquilo, preferiblemente tales como CH₃-, CH₃CH₂-, (CH₃)₂CH-, C₈H₁₇- y C₁₀H₂₁-, y radicales cicloalifáticos, tales como ciclohexiletilo, radicales arilo, tales como fenilo, toliilo, xililo, radicales aralquilo, tales como bencilo y 2-feniletilo. Los radicales halohidrocarbonados monovalentes preferibles tienen la fórmula C_nF_{2n+1}CH₂CH₂- en donde n tiene un valor de 1 a 10, tal como, por ejemplo, CF₃CH₂CH₂-, C₄F₉CH₂CH₂-, C₆F₁₃CH₂CH₂-, C₂F₅-O(CF₂-CF₂-O)₁₋₁₀CF₂-, F[CF(CF₃)-CF₂-O]₁₋₅-(CF₂)₀₋₂-, C₃F₇-OCF(CF₃)- y C₃F₇-OCF(CF₃)-CF₂-OCF(CF₃)-. Los grupos preferidos para R son metilo, fenilo, 3,3,3-trifluoropropilo, es particularmente preferido el metilo.

15 R² se selecciona de grupos alifáticos insaturados, que comprenden grupos que contienen grupos C=C (grupos alqueno), p. ej.: alqueno n-, iso-, terciario o cíclico, cicloalqueno C₆-C₃₀, alquenoarilo C₈-C₃₀, cicloalquenoalquilo, vinilo, alilo, metalilo, 3-butenilo, 5-hexenilo, 7-octenilo, etiliden-norbornilo, estirilo, vinilfeniletilo, norbornenil-etilo, limonenilo, opcionalmente sustituido con uno o más átomos de O o F, o grupos que contienen grupo C≡C (grupos alquino), que comprenden opcionalmente uno o más átomos de O o F.

20 Los radicales alqueno están preferiblemente unidos a átomos de silicio terminales, la función olefina está al final del grupo alqueno de los radicales alqueno superiores, debido a la disponibilidad más fácil de los alfa-, omega-dienos usados para preparar los alquenoilsiloxanos.

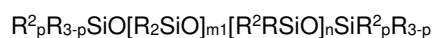
Los grupos preferidos para R² son vinilo, 5-hexenilo, ciclohexenilo, limonilo, estirilo, vinilfeniletilo. El grupo R² más preferido es un vinilo.

25 Z incluye, por ejemplo, n-, iso-, terciario- o ciclo-alqueno alifático o aromático divalente con hasta 14 átomos de carbono, grupos arileno o alquenoarilo. Z forma elementos puente entre dos unidades siloxi. El contenido de los grupos Z no supera el 30% en moles, preferiblemente no supera el 20% en moles de todas las unidades siloxi. Preferiblemente Z está ausente. Los ejemplos preferidos de grupos hidrocarbonados divalentes Z adecuados incluyen cualquier resto alqueno, preferiblemente tal como -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂(CH₃)CH-, -(CH₂)₄-,
30 -CH₂CH(CH₃)CH₂-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₈- y -(CH₂)₁₈-; radical cicloalqueno, tal como ciclohexileno; radicales arileno, tales como fenileno, xileno y combinaciones de radicales hidrocarbonados, tales como bencileno, es decir, -CH₂CH₂-C₆H₄-CH₂CH₂-, -C₆H₄CH₂-. Los grupos preferidos son alfa, omega-etileno, alfa, omega-hexileno o 1,4-fenileno. Otros ejemplos incluyen radicales de halohidrocarburos divalentes Z, p. ej. cualquier grupo hidrocarburo divalente Z en donde uno o más átomos de hidrógeno se han reemplazados por halógeno, tal como flúor, cloro o bromo. Los restos
35 de halohidrocarburos divalentes preferibles tienen la fórmula -CH₂CH₂(CF₂)₁₋₁₀CH₂CH₂- tales como, por ejemplo, -CH₂CH₂CF₂CF₂CH₂CH₂- u otros ejemplos de radicales de éter de hidrocarburo divalentes adecuados y radicales de éter de halohidrocarburo que incluyen -CH₂CH₂OCH₂CH₂-, -C₆H₄-O-C₆H₄-, -CH₂CH₂CF₂OCF₂CH₂CH₂-, y -CH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂-.

40 Dichos polímeros como el componente (A) que contiene radicales R, R² y opcionalmente Z son preferiblemente, p. ej., polidimetilsiloxanos terminados en alquenoil-dimetilsiloxi o trimetilsiloxi, que pueden contener otras unidades siloxano en la cadena, tal como por ejemplo grupos alquenoilmethylsiloxi, grupos difenilsiloxi. que forman p. ej. cadenas de poli(dimetil-co-difenil)siloxano que están terminadas con grupos dimetilsiloxi o trimetilsiloxi.

45 En términos generales, el componente (A) de las composiciones curables de esta invención puede ser cualquier compuesto de poliorganosiloxano que contiene dos o más átomos de silicio unidos por oxígeno y/o grupos divalentes Z en donde el silicio está unido a 0 a 3 grupos monovalentes por átomo de silicio, con la condición de que el compuesto de poliorganosiloxano contenga al menos dos restos de hidrocarburo insaturado unidos a silicio.

Las unidades siloxano con radicales R y/o R² pueden ser iguales o diferentes para cada átomo de silicio. En una realización preferida, la estructura del componente (A) de las composiciones curables de esta invención es



50 en donde R y R² son como se definen antes,

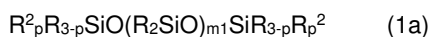
p = 0 - 3, preferiblemente 1,

m1 = 10 - 2000, preferiblemente 100-1000,

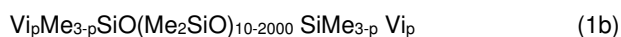
n = 0-500 preferiblemente 0-200, con la condición de que haya al menos dos grupos R².

Un componente de poliorganosiloxano (A) preferido para la composición de esta invención es un poliorganosiloxano sustancialmente lineal (A1). La expresión "sustancialmente lineal" incluye poliorganosiloxanos (A1) que no contienen más del 0,2% en moles (cantidades en trazas) de unidades siloxi del tipo T o Q. Esto significa que el polímero (A) es preferiblemente un fluido lineal, preferiblemente fluido (A1):

5



en donde R², R, p y m1 son como se definen antes, con la condición de que haya al menos dos grupos alquenilo por molécula. Otras estructuras preferidas del componente (a) incluyen



10



(Vi = Vinilo; Ph = fenilo, Me = metilo).

En el grupo de siloxanos que contienen alquenilo (A), se prefiere la adición de un segundo o tercer siloxano como componente (A2) y/o (A3). El propósito del componente (A2) y (A3) denominados polímeros ricos en vinilo es modificar las propiedades mecánicas y la densidad de reticulación de las composiciones curadas.

15

Los polímeros (A2) se seleccionan del grupo que consiste en polímeros de las fórmulas (1d) a (1i), es decir, poliorganosiloxanos lineales que tienen grupos laterales alquenilo adicionales en donde la concentración de grupos T y Q está por debajo del 0,2% en moles o poliorganosiloxanos que tienen una mayor concentración de grupos T y Q que los tipos de polímeros previos (A1) o (A2).

Los polímeros (A2) se representan preferiblemente por las fórmulas (1d a 1f):

20



de modo que

$$b1 = > 0 - 2000$$

25

$$b1x = > 0 - 500$$

$$b1 + b1x = > 10 - 100$$

R², R, p son como se definen antes,

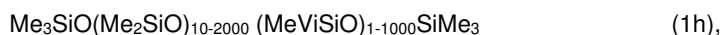
R² = preferiblemente vinilo, hexenilo, ciclohexenilo, limonilo, estirilo, vinilfeniletilo. El R² más preferido es vinilo.

Los grupos preferidos para R son metilo, fenilo, 3,3,3-trifluoropropilo, el más preferido es metilo.

30

El valor preferido de b1x es menor que 0,5*b1, preferiblemente de 0,0001*b1 a 0,25*b1, más preferiblemente de 0,0015*b1 a 0,2*b1.

Otras estructuras preferidas de (A2) son

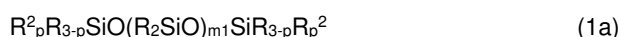


35



y en donde Me= metilo, Vi= vinilo, Ph= fenilo y p= 0 a 3, preferido p=1.

En una realización preferida, el componente (A) es una mezcla del componente (A1) y (A2), más preferido una mezcla de:



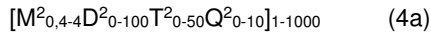
40

y



en donde R, R², p, q, m1, b1 y b1x son como se definen antes, y R es preferiblemente metilo y R² es preferiblemente vinilo.

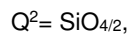
5 El tercer componente del polímero (A) preferiblemente usado opcionalmente incluye polímeros ramificados (A3), que se seleccionan preferiblemente de aquellos de la fórmula (4a) en donde el poliorganosiloxano (A3) que comprende grupos alquenoilo tiene más de 0,2% en moles de unidades T²=RSiO_{3/2} o Q²=SiO_{4/2}.



de modo que



o T^{2*}



en donde R es como se define antes, y

15 en donde M^{2*}, D^{2*} y T^{2*} son como se definen antes, portando grupos insaturados R². La cantidad de dichas unidades M^{2*}, D^{2*} y T^{2*} es preferiblemente de 0,001 a 20% en moles, más preferiblemente de 0,01 a 15% en moles, lo más preferiblemente de 0,1 a 10% en moles basado en todas las unidades siloxi.

20 Un polímero ramificado preferido (A3) incluye resinas de silicona que comprenden al menos una unidad de ramificación (T²=RSiO_{3/2}, o T^{2*}, Q²=SiO_{4/2}), que son favorables, entre otras cosas, para impartir resistencia a la composición, tal como resistencia a la tracción y al mismo tiempo para aumentar la dureza de la misma. De forma más ilustrativa, la resina de silicona contiene M²=R₃SiO_{1/2}, o M^{2*}, y al menos una unidad seleccionada de T²=RSiO_{3/2}, T^{2*} y Q²=SiO_{4/2}, y opcionalmente contiene unidades D² seleccionadas de D²=R₂SiO_{2/2} o D^{2*}.

La relación molar de la unidad M² a las unidades T² y Q², si se combinan, preferiblemente es: M²/(Q² + T²) = 0,6 a 1,2, preferiblemente de 0,7 a 1,1.

25 La resina de silicona se puede sintetizar, por ejemplo, hidrolizando los alcoxisilanos o clorosilanos adecuados en una proporción tal que cumpla la composición mencionada antes.

Una realización preferida de la composición de caucho de silicona curable por adición comprende al menos un poliorganosiloxano seleccionado de (A1) y (A2), y al menos un poliorganosiloxano seleccionado de (A3).

El intervalo de los subíndices define un intervalo de los posibles grados medios de polimerización P_n según el peso molecular medio en número M_n.

30 Los índices corresponden a viscosidades adecuadas como se define más adelante y describen polímeros sin ningún disolvente para un ajuste de viscosidad.

35 Los poliorganosiloxanos ramificados preferidos (A2) y (A3) normalmente tienen una mayor concentración de grupos insaturados R². Los polímeros ramificados (A3) se describen, p. ej. en el documento US 5.109.095, que se incorpora por referencia en su totalidad. Preferiblemente, los polímeros ramificados ricos en vinilo (A3) tienen un intervalo de D² : T² > 10 : 1 preferiblemente > 33 : 1 y/o respectivamente (M² : Q²) = 0,6 - 4 : 1, tal como p. ej., [M²_{0,7}M^{2*}_{0,05}Q²]₁₀₋₅₀₀ (1j).

40 Todos estos polímeros se pueden preparar por cualquiera de los métodos convencionales para preparar polidiorganosiloxanos terminados en triorganosiloxano. Por ejemplo, se puede cohidrolizar y condensar una proporción adecuada de los silanos hidrolizables adecuados, p. ej., vinildimetilclorosilano, trimetilclorosilano, tetraclorosilano, metiltriclorosilano y dimetildiclorosilano, o sus correspondientes alcoxisilanos. Otras rutas de reacción pueden producirse de forma alternativa en las reacciones de equilibrio de 1,3-diviniltetraorganodisiloxano, p. ej. divinildimetildifenilsiloxano o diviniltetrametilsiloxano simétrico, que proporcionan los grupos terminales del polidiorganosiloxano, que pueden equilibrarse con un polidiorganosiloxano adecuado, p. ej., octametilclotetrasiloxano, en presencia de un catalizador ácido o básico.

45 En una realización preferida, el componente de polímero (A) es una mezcla de polímeros de fórmula (1a) y/o de fórmula (1d) y/o (1j) por la cual la mezcla tiene un contenido de alquenoilo en promedio preferiblemente por debajo de 2% en moles de todas las unidades siloxi de la mezcla (A), por lo que el polímero (A1) está presente en mayor cantidad que (A2) o (A3).

Las viscosidades de los polidiorganosiloxanos (A) definidas antes para los fines de esta invención, se refieren preferiblemente a los poliorganosiloxanos esencialmente exentos de polidiorganosiloxanos cíclicos (menos de 1% en peso, preferiblemente 0,5% en peso medido durante 1 h, 150 °C, 20 mbar).

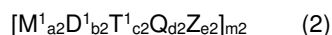
5 El grado medio de polimerización P_n de las unidades de siloxano (M^2 , D^2 , T^2 , Q^2) del polímero (A) medido por medición de GPC frente al patrón de poliestireno basado en el peso molecular medio en número M_n está preferiblemente en el intervalo de $P_n > 10$ a 2000, el intervalo más preferido es de 40 a 1000. Las viscosidades de dichos polímeros están preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 100.000 mPa.s a 25 °C a una velocidad de cizallamiento de $D=10 \text{ s}^{-1}$, más preferiblemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 70.000 mPa.s.

10 Preferiblemente, el contenido de alqueno del componente (A) está en el intervalo de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 20% en moles, en especial de 0,01 a 10% en moles basado en los grupos orgánicos completos unidos a átomos de silicio.

15 El contenido de alqueno de los componentes (A) se puede determinar aquí por medio de RMN ^1H - véase A.L. Smith (ed.): The Analytical Chemistry of Silicones, J. Wiley & Sons 1991 vol. 112 págs. 356 y siguientes. en Chemical Analysis ed. por J. D. Winefordner.

Componente (B) - Agente de reticulación

Los poliorganohidrogenosiloxanos (B) adecuados que comprenden unidades SiH pueden describirse mediante la fórmula general (2),



20 en donde las unidades siloxi

$M^1 = M^2$, como se define antes, o M^{**} ,

$D^1 = D^2$, como se define antes, o D^{**} ,

$T^1 = T^2$, como se define antes, o T^{**} ,

$Q = Q^2$ como se define antes,

25 Z como se define antes,

$M^{**} = \text{HR}_2\text{SiO}_{1/2}$, $D^{**} = \text{HRSiO}_{2/2}$, $T^{**} = \text{HSiO}_{3/2}$,

$a2 = 0,01-10$ preferiblemente = 2-5, lo más preferiblemente =2,

$b2 = 0-1000$ preferiblemente = 10-500

$c2 = 0-50$ preferiblemente = 0

30 $d2 = 0-5$ preferiblemente = 0

$e2 = 0-3$ preferiblemente = 0

$m2 = 1-1000$, preferiblemente =1-500, lo más preferiblemente =1,

con la condición de que haya al menos dos grupos seleccionados de M^{**} , D^{**} y T^{**} .

35 Preferiblemente, el componente (B) se selecciona de polisiloxanos que tienen solo grupos metilo o fenilo, incluso más preferiblemente solo grupos metilo como restos orgánicos.

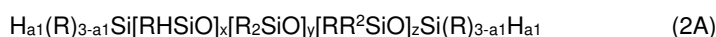
Preferiblemente, los poliorganohidrogenosiloxanos (B) tienen al menos 10, preferiblemente al menos 15, más preferiblemente al menos 20, todavía más preferiblemente al menos 25 y lo más preferiblemente al menos 30 átomos de silicio.

Las unidades siloxi se pueden distribuir en forma de bloques o al azar en la cadena de polímero.

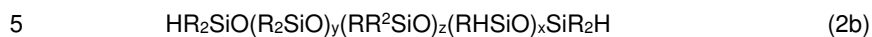
40 Los índices antes mencionados deben representar el grado medio de polimerización P_n basado en el peso molecular medio en número M_n .

45 El intervalo para las unidades M^1 , D^1 , T^1 y Q^1 presentes en la molécula puede cubrir casi todos los valores que representan fluidos, polímeros fluidos, resinas líquidas y sólidas. Se prefiere usar siloxanos lineales, cíclicos o ramificados líquidos. Opcionalmente, estos siloxanos pueden comprender adicionalmente cantidades en trazas de grupos alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_6$ o Si-hidroxi que quedan de la síntesis.

Las estructuras preferidas del componente (B) en las composiciones de esta invención son los siloxanos de fórmula (2a) a (2e).



más específicamente:



10 en donde R y R² son como se definen antes, R es preferiblemente metilo y/o fenilo, R² es preferiblemente vinilo, y el índice "a1" es 0-1, preferiblemente 0, y preferiblemente

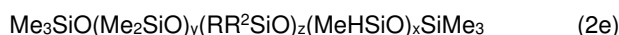
$$x = 2 - 1000, \text{ preferiblemente } = 2-500,$$

$$y = 0 - 650, \text{ preferiblemente } = 0-100,$$

$$z = 0 - 65, \text{ preferiblemente } = 0$$

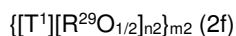
$$2 \leq x + y + z < 1000, \text{ preferiblemente } 10 \leq x + y + z < 650.$$

15 El más preferido es



en donde R y R² son como se definen antes, con x, y, z como se definen antes, es decir, z es preferiblemente 0.

Además, es posible el uso de poliorganohidrogenosiloxanos resinosos de la siguiente fórmula:



en donde

T¹, M¹, D¹ son como se definen antes,

$$n2 = 0 \text{ a } 3$$

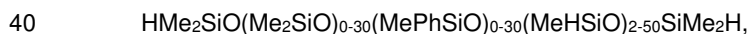
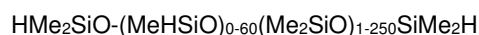
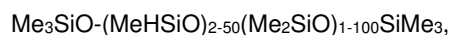
m2 es como se define antes

25 R²⁹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-, iso- y terc-butilo, alcanoilo, tal como acilo, arilo, -N=CHR, tal como butanonoxima, alquenoilo, tal como propenoilo,

en donde en cada fórmula (2e) - (2f) la relación molar de grupos SiH a todos los átomos de Si es preferiblemente mayor que 0,01 y preferiblemente hasta 0,7, y el número total de átomos de Si es preferiblemente al menos 7, más preferiblemente al menos 15 e incluso más preferiblemente al menos 20.

30 Una realización preferida de los compuestos (2f) se proporciona a modo de ejemplo por compuestos monoméricos a poliméricos que pueden describirse mediante la fórmula [(Me₂HSiO_{0,5})_kSiO_{4/2}]_{1,5-1000} en donde el índice k es de 0,3 a 4. Dichas moléculas líquidas o resinosas pueden contener concentraciones significativas de grupos SiOH- y/o alcoxi-(C₁-C₆)-Si de hasta 10% en moles con respecto a los átomos de silicio.

35 Los ejemplos específicos de compuestos adecuados preferidos para el componente (b) en las composiciones de esta invención incluyen





5 en donde en cada fórmula, la relación molar de los grupos SiH a todos los átomos de Si es preferiblemente mayor que 0,01 y el número total de átomos de Si es preferiblemente al menos 7, más preferiblemente tiene al menos 10, más preferiblemente al menos 15, lo más preferiblemente al menos 20 átomos.

Los más preferidos son los compuestos de fórmula $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{2-50}(\text{Me}_2\text{SiO})_{1-100}\text{SiMe}_3$, con un contenido de SiH de al menos 0,2 mmol/g, preferiblemente al menos 1,5 mmol/g, todavía más preferiblemente 2 mmol/g.

El componente (B) se puede usar como componente único de un polímero de poliorganohidrogenosiloxano o mezclas de los mismos.

10 Si se requiere un aumento de la velocidad de curado, se prefiere usar algunos organopolisiloxanos (B) que tienen unidades $\text{HMe}_2\text{SiO}_{0,5}$ o polímeros homo-MeHSiO para ajustar la velocidad de curado a tiempos más cortos.

Si es necesario aumentar todavía más la velocidad de curado, esto puede lograrse a modo de ejemplo, mediante un aumento de la relación molar de SiH a Si-alqueno, o una mayor cantidad de catalizador (C).

15 El componente (B) tiene preferiblemente una viscosidad a 25°C de aproximadamente 2 a aproximadamente 2000 mPa·s, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 1000 mPa·s, todavía más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 mPa·s (preferiblemente medida a una velocidad de cizallamiento de $D=10 \text{ s}^{-1}$).

Preferiblemente, el agente de reticulación (B) debe tener al menos más de 2, más preferiblemente más de 3, en algunos casos también más de 15 y más de 20 grupos SiH por molécula.

20 La relación molar del total de grupos SiH en el componente (B) al total de restos hidrocarbilo insaturados R^1 en el componente (A) y si están presentes en (B) en la formulación está entre 0,8 y 5, preferiblemente de 0,9 a 4, más preferiblemente de 1 a 2,5, más preferiblemente de 1,1 a 2,2 con el fin de proporcionar una buena adhesión a los sustratos que contienen grupos hidroxilo.

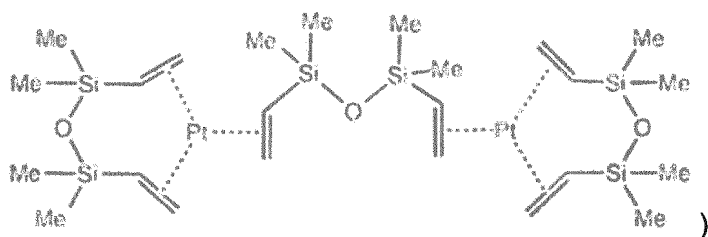
25 El componente (B) es un compuesto diferente del componente (D). En particular, el componente (B) contiene un grupo anhídrido de ácido.

Componente (C) - Catalizador

La composición de la invención contiene al menos un catalizador de hidrosililación como componente (C) seleccionado del grupo de compuestos organometálicos, sales o metales, que tiene la capacidad de catalizar la hidrosililación, en donde el metal se selecciona del grupo de compuestos de Mn, Fe, Co, Ni, Ir, Rh, Ru, Os, Pd y Pt como se enseña en los documentos US 3.159.601; US 3.159.662; US 3.419.593; US 3.715.334; US 3.775.452; US 3.814.730; US 20130158281 A1; WO 2013090548 A1; WO 2011006049 A1; US 20110009573 A1; WO 2011006044 A2; US 20110009565 A1; US 9.387.468; US 20180015449; US 20180201634; US 9.890.182 y US 9.371.339. Los más preferidos son los compuestos de platino. El componente (C) para la reacción de hidrosililación de la composición de la invención es un compuesto catalizador que facilita la reacción de los átomos de hidrógeno unidos a silicio del componente (B) con los sustituyentes de hidrocarburo olefínico unidos a silicio del componente (A). El metal o compuesto organometálico se basa generalmente en un metal del grupo del platino. Sin pretender estar ligados por ninguna teoría, se cree que el catalizador (C) incluye complejos con ligandos de carbono con enlaces sigma y pi, así como ligandos con átomos de S, N o P, coloides metálicos o sales de los metales mencionados antes. El catalizador puede estar presente sobre un soporte tal como gel de sílice o carbón en polvo, que lleva el metal o un compuesto o complejo de ese metal. Preferiblemente, el metal del componente (C) es cualquier compuesto de complejo de platino.

Un componente catalizador que contiene platino típico en las composiciones de poliorganosiloxano de esta invención es cualquier forma de compuestos de platino (0), (II) o (IV), que son capaces de formar complejos. Los complejos preferidos son complejos de $\text{Pt}^{(0)}$ -alqueno, tales como de alqueno, cicloalqueno, alquenoilsiloxano, tal como vinilsiloxano, debido a su fácil dispersabilidad en composiciones de poliorganosiloxano.

Una forma particularmente útil de los complejos de platino son los complejos de $\text{Pt}^{(0)}$ con compuestos de organosilicio alifáticamente insaturados tales como 1,3-diviniltetrametildisiloxano (Vinil-M2 o catalizador de Karstedt:



como se describe, p. ej. en el documento US 3.419.593 incorporado en el presente documento por referencia son especialmente preferidos, ciclohexeno-Pt, ciclooctadieno-Pt y tetraviniltetrametil-tetraciclosiloxano (Vinil-D₄)-Pt, p. ej. catalizador de Ashby, un complejo de Pt(0) en tetrametiltetravinilciclotetrasiloxano con la fórmula empírica Pt[(C₃H₆SiO)₄]_x.

También es preferiblemente un denominado catalizador de Lamoreaux, que es un compuesto de complejo de platino (II), obtenido a partir de ácido cloroplátnico hexahidrato y alcohol octílico (como se describe, por ejemplo, en los documentos US 3.197.432 o US 3.220.972, cada uno de los cuales se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad). Preferiblemente son catalizadores de Pt(0) o Pt(II), con preferencia por los catalizadores de platino de Ashby y Lamoreaux.

La cantidad del componente catalizador que contiene platino que se usa en las composiciones de esta invención no está estrechamente limitada siempre que haya una cantidad suficiente para acelerar la hidrosililación entre (A) y (B) a la temperatura deseada en el tiempo requerido (B) en presencia de todos los demás ingredientes de la composición de la invención. La cantidad necesaria exacta de dicho componente catalizador dependerá del catalizador particular, la cantidad de otros compuestos inhibidores y la relación de SiH a olefina y no es fácilmente predecible. Sin embargo, para catalizadores de platino, dicha cantidad puede ser lo más baja posible por razones de coste. Preferiblemente, se debe añadir más de una parte en peso de platino por cada millón de partes en peso de los componentes de organosilicio (A) y (B) para asegurar el curado en presencia de otras cantidades en trazas inhibitorias no definidas. Para las composiciones de esta invención, la cantidad de componente de catalizador que contiene platino que se va a aplicar es preferiblemente suficiente para proporcionar de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 ppm, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 100 ppm, especialmente preferido de aproximadamente 4 a aproximadamente 60 ppm en peso de platino por peso de componentes de poliorganosiloxano (A) más (B). Preferiblemente, dicha cantidad es al menos aproximadamente 4 ppm de platino en peso por suma de (A) y (B).

Las composiciones curables de la invención se pueden curar con la ayuda de calor o luz. A continuación se inicia el fotocurado por irradiación con luz, en particular luz UV con una longitud de onda máxima entre 300 y 550 nm. El curado por irradiación se realiza preferiblemente a temperatura ambiente (25°C).

Por consiguiente, el catalizador de hidrosililación también se puede seleccionar del grupo de catalizadores capaces de ser fotoactivados. Estos catalizadores fotoactivables contienen preferiblemente al menos un metal seleccionado del grupo compuesto por Pt, Pd, Rh, Co, Ni, Ir o Ru. Los catalizadores capaces de ser fotoactivados comprenden preferiblemente compuestos de platino. El catalizador capaz de ser fotoactivable se selecciona preferiblemente entre compuestos organometálicos, es decir, comprende ligandos que contienen carbono, o sales de los mismos. En una realización preferida, el catalizador fotoactivo (C) tiene enlaces metal-carbono, incluidos enlaces sigma y pi.

Además, los compuestos de platino capaces de ser fotoactivados que se pueden usar son aquellos seleccionados del grupo que tiene ligandos seleccionados de dicetonas, p. ej., benzoiacetonas o ésteres acetileno dicarboxílicos, y catalizadores de platino insertados en resinas orgánicas fotodegradables.

Componente (E) - Carga

Las composiciones de poliorganosiloxano curables por adición comprenden opcionalmente una o más cargas, preferiblemente cargas de refuerzo, si es adecuado cargas de refuerzo (E) de superficie modificada. Las cargas de refuerzo (E) se caracterizan en particular por una superficie específica BET de 50 m²/g o más.

Las cargas incluyen, a modo de ejemplo, todas las cargas de partículas finas, es decir, las que tienen partículas menores de aproximadamente 100 μm, es decir, preferiblemente compuestas por dichas partículas. Estas pueden ser cargas minerales, tales como silicatos, carbonatos, nitruros, óxidos o sílices. Las cargas son preferiblemente las conocidas como sílices de refuerzo, que también permiten la producción de elastómeros que tienen suficiente transparencia para la irradiación. Se prefieren las sílices de refuerzo, en particular las que aumentan la resistencia. Los ejemplos son sílices cuyas superficies específicas BET son de aproximadamente 50 a aproximadamente 400 m²/g, preferiblemente de aproximadamente 80 a aproximadamente 350 m²/g, en particular, sílices de pirólisis o precipitadas. Preferiblemente, estas cargas están hidrofobizadas en la superficie. Si se usa el componente (E), sus cantidades son preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 partes en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 70 partes en peso, incluso más preferiblemente de

aproximadamente 0 a aproximadamente 50 partes en peso, incluso más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 45 partes en peso basado en aproximadamente 100 partes en peso del componente (A) y (B).

5 Las cargas cuyas superficies específicas BET están por encima de 50 m²/g permiten la producción de elastómeros de silicona con propiedades mejoradas. En vista de la resistencia y transparencia, se prefieren las sílices de pirólisis, y las sílices incluso más preferidas son, por ejemplo, Aerosil® 200, 300, HDK@ N20 o T30, Cab-O-Sil® MS7 o HS5 que tienen superficie específica BET mayor de 200 m²/g. A medida que aumenta la superficie específica BET, también aumenta la transparencia de las mezclas de silicona en las que están presentes estos materiales. Ejemplos de nombres comerciales de los materiales conocidos como sílices precipitadas o sílices húmedas son Vulkasil®VN3 o FK 160 de Evonik (antes Degussa), o Nipsil®LP de Nippon Silica K.K. y otros.

10 Se prefiere usar cargas de sílice que tengan superficies específicas BET de 50 m²/g o más, preferiblemente que tengan una superficie BET de al menos 150 m²/g. Dichas composiciones también se pueden fotoactivar si se desea debido a la suficiente transparencia.

15 Las cargas (E) pueden someterse a cualquier tratamiento de superficie convencional adecuado con agentes de tratamiento de superficie adecuados que pertenecen al tratamiento de hidrofobización con un agente de hidrofobización adecuado, tratamiento de dispersión con agentes de dispersión adecuados que influyen en la interacción de la carga con el polímero de silicona, p. ej. influyen en la acción espesante. El tratamiento de superficie de las cargas es preferiblemente una hidrofobización con silanos o con siloxanos. Puede tener lugar, a modo de ejemplo, in situ por adición de silazanos, tales como hexametildisilazano y/o 1,3-diviniltetrametildisilazano, con adición de agua, y se prefiere la hidrofobización "in-situ". También puede tener lugar con otros agentes de
20 tratamiento de cargas familiares con poliorganosiloxanodiolos cuyas longitudes de cadena son de 2 a 50 y que llevan radicales orgánicos insaturados, con el objetivo de proporcionar sitios reactivos para la reacción de reticulación.

Ejemplos de sílices prehidrofobizadas con varios silanos disponibles en el mercado son: Aerosil® R 972, R 974, R 976 o R 812 o, por ejemplo, HDK 2000 o H30 Ejemplos de nombres comerciales para materiales conocidos como sílices precipitadas hidrofobizadas o sílices húmedas son p. ej. Sipernat D10 o D15 de Evonik (antes Degussa).
25

En las propiedades reológicas, es decir, las propiedades técnicas de procesamiento, de las mezclas de caucho de silicona no curadas pueden influir la selección de la cantidad del tipo de la carga, su cantidad y la naturaleza de la hidrofobización.

30 Las cargas (E) también pueden comprender todo tipo de cargas que son diferentes de las cargas de refuerzo, tales como cargas funcionales para aumentar la conductividad térmica o eléctrica, cargas de baja superficie o inertes llamadas extensores para volumen extendido, disolventes, fibras naturales o sintéticas opcionalmente para refuerzo (p. ej., fibra de poliéster, fibra de celulosa (fibra de algodón), fibra de poliamida tal como fibra de nailon, fibra de poliuretano tal como fibra Spandex, fibra de vidrio, etc.).

35 Los ejemplos de materiales que sirven como cargas o extensores (superficies específicas BET < 50 m²/g) se conocen como cargas no de refuerzo. Incluyen, por ejemplo, cuarzo en polvo, tierras de diatomeas, cristobalitas en polvo, micas, óxidos de aluminio e hidróxidos de aluminio. Los dióxidos de titanio o los óxidos de hierro, óxidos de Zn, yesos o negros de humo cuyas superficies específicas BET son de 0,2 a menos de 50 m²/g también se pueden usar como estabilizadores térmicos. Estas cargas están disponibles bajo una variedad de nombres comerciales, que son por ejemplo, Sicron®, Min-U-Sil®, Dicalite®, Crystallite®. Los materiales conocidos como cargas inertes o
40 extensores con superficies específicas BET por debajo de 50 m²/g ventajosamente no deben contener partículas (< 0,005% en peso) por encima de 100 µm para usar en cauchos de silicona, con el fin de que el procesamiento posterior no genere problemas durante el procesamiento aguas abajo, p. ej. el paso a través de tamices o boquillas, o las propiedades mecánicas de los artículos producidos a partir de ellos se vean afectados negativamente.

45 Entre las cargas opacificantes también se encuentran en particular pigmentos no transparentes, en particular inorgánicos o negro de humo.

El uso de estas cargas opacificantes se prefiere solo cuando la pigmentación es necesaria o la función física como la conductividad térmica o eléctrica es un requisito.

50 El uso de cargas opacas no transparentes requiere cambiar la secuencia habitual de las etapas de activación y conformación en el procedimiento. Normalmente, si se usan cargas transparentes o no se usan, la fotoactivación por irradiación se lleva a cabo después del procedimiento final de conformación. Si se usan cargas opacas no transparentes, que inhibirían la fotoactivación del catalizador fotoactivable, la etapa de fotoactivación se lleva a cabo antes de incorporar las cargas opacas no transparentes y de conformar la mezcla.

Componente (F) - Aditivos Auxiliares

La composición de poliorganosiloxano curable por adición también puede comprender uno o más aditivos auxiliares. Dichos aditivos auxiliares son adecuadamente aditivos convencionales usados en composiciones de poliorganosiloxano curables.

Dichos aditivos auxiliares incluyen, por ejemplo:

- 5 - aditivo de liberación controlada tal como se describe en los documentos US7846550(B2), US3527659, US5308887;
- aditivos antivaho tales como los descritos en el documento US20080281055(A1);
- aditivos de bajo coeficiente de fricción tales como los descritos en el documento US5942557(A) que usan microesferas Tospearl®;
- aditivos antiestáticos tales como los descritos en los documentos US20090197100A1 y US 9.487.639;
- 10 - compuestos basados en poliéter tales como un agente antiestático;
- sales de metales tales como sales de litio;
- líquidos iónicos;
- compuestos conductores de iones tales como los descritos en el documento JP-A 2005-344102; y
- sustancias iónicas tales como las descritas en los documentos WO-A1 2009/084730 y WO-A1 2009/084733.
- 15 Dichos aditivos auxiliares incluyen, por ejemplo, otros promotores de la adhesión, tales como los descritos en el documento WO 2011/107592:

(Compuestos (D1)-(D3), p. ej., es decir,

(D1): al menos un organosiloxano, que comprende al menos un grupo alcoxisililo,

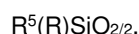
(D2): al menos un organosilano, que comprende al menos un grupo alcoxisililo,

- 20 (D3): al menos un compuesto orgánico aromático que tiene al menos dos restos aromáticos y al menos un grupo reactivo en hidrosililación,

cuyos compuestos serán diferentes a cualquiera de los componentes A) a F) de la composición de la invención. Los preferidos se incluyen en el presente documento por referencia al documento WO 2011/107592 (en lo sucesivo la definición de los grupos sustituyentes se refiere a las definiciones proporcionadas en el documento

25 WO 2011/107592):

El componente (D1) es preferiblemente un poliorganosiloxano que comprende al menos una unidad seleccionada del grupo que consiste en



- 30 en donde R es como se define antes y puede ser igual o diferente, R⁵ se selecciona del grupo que consiste en un grupo alifático insaturado con hasta 14 átomos de carbono,

grupo alifático que contiene un grupo epoxi con hasta 14 átomos de carbono, un grupo que contiene cianurato y un grupo que contiene isocianurato, y

que comprende además al menos una unidad de la fórmula (3):

- 35
$$\text{O}_{2/2}(\text{R})\text{Si}-\text{R}^4-\text{SiR}_d(\text{OR}_3)_{3-d} \quad (3)$$

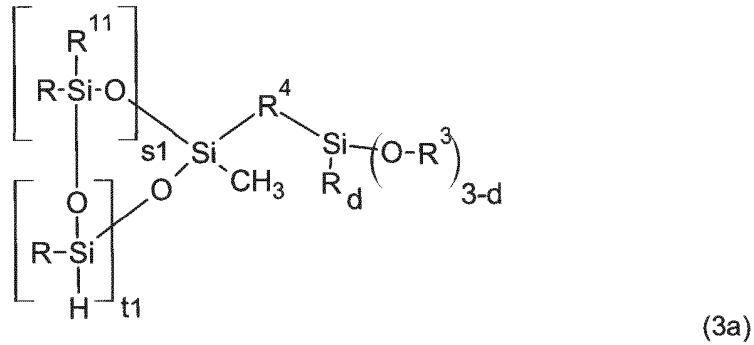
en donde

R se selecciona de alquilo opcionalmente sustituido con hasta 30 átomos de carbono, arilo opcionalmente sustituido con hasta 30 átomos de carbono, y puede ser igual o diferente,

- 40 R³ se selecciona de H (hidrógeno) y radicales alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, y pueden ser iguales o diferentes,

R⁴ es un radical hidrocarbilo difuncional opcionalmente sustituido con hasta 15 átomos de carbono, que puede contener uno o más heteroátomos seleccionados de átomos de O, N y S, y que está unido a los átomos de silicio por un enlace Si-C, y d es de 0 a 2.

Los ejemplos del componente (D1) incluyen compuestos de las fórmulas (3a- 3d):



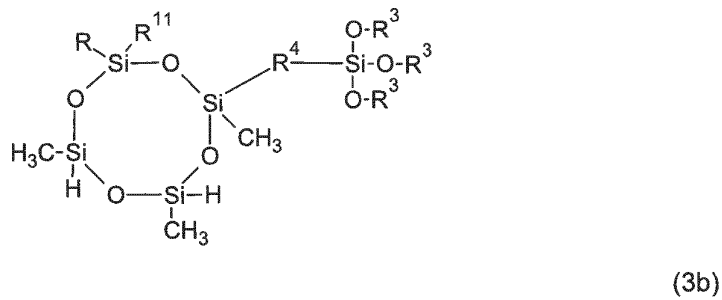
R¹¹ es R o R⁵, en donde R, R³, R⁴ y R⁵ son como se definen antes y pueden ser iguales o diferentes,

s₁ = 0-6, preferiblemente 1

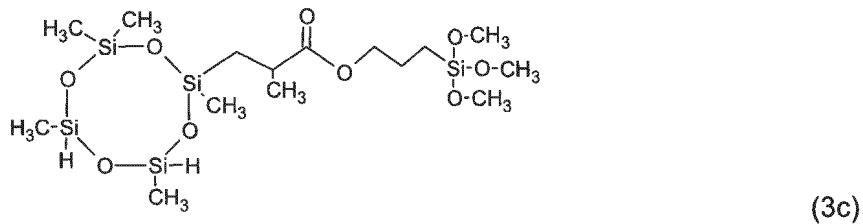
5 t₁ = 0-6, preferiblemente 1 o 2

s₁ + t₁ = 2 - 6, preferiblemente 2 o 3

con la condición de que haya al menos un grupo -(OSi(R)H)- o -(OSi(R)(R¹¹))- en el compuesto, preferiblemente un compuesto de fórmula:

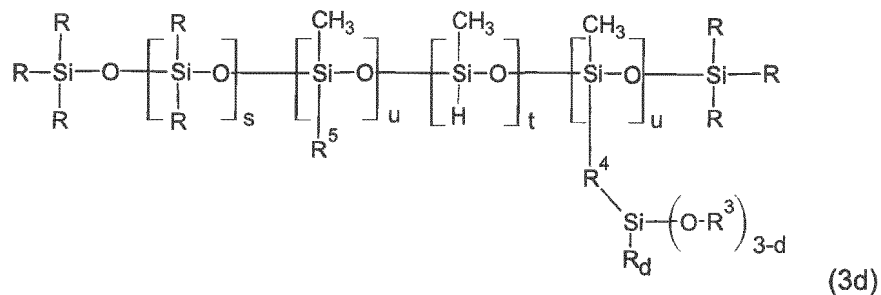


10 en donde R, R³, R⁴ y R¹¹ son como se definen antes, e isómeros de las posiciones del anillo del mismo, un compuesto de fórmula:



e isómeros de las posiciones del anillo del mismo, un compuesto de fórmula.

Además compuestos de fórmula:



15

en donde:

R, R³, R⁴, R⁵ son como se definen antes,

s= 0 - 10 preferiblemente = 0- 5

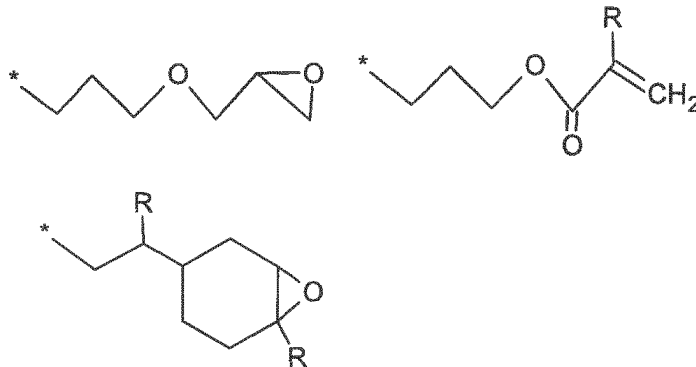
t= 0 - 50 preferiblemente = 2- 30

u= 1-10 preferiblemente = 1

5 s + t+ tu ≤ 70

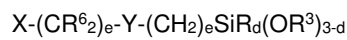
con la condición de que haya al menos un grupo -(OSi(R)H)- o -(OSi(R)(R⁵)- en el compuesto. Estos compuestos pueden comprender hasta un cierto contenido de grupos de ramificación Q o T, que sustituyen a las unidades D.

R⁵ se selecciona, por ejemplo, de:



10

El componente (D2) se selecciona preferiblemente de compuestos de fórmula (4):



en donde

15

X se selecciona del grupo que consiste en halógeno, pseudohalógeno, grupo alifático insaturado con hasta 14 átomos de carbono, grupo alifático que contiene grupo epoxi con hasta 14 átomos de carbono, grupo que contiene cianurato y un grupo que contiene isocianurato,

Y se selecciona del grupo que consiste en un enlace simple, un grupo heteroatómico seleccionado de -COO-, -O-, -S-, -CONH-, -HN-CO-NH-,

R⁶ se selecciona de hidrógeno y R como se define antes,

20

e es 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8, y pueden ser iguales o diferentes,

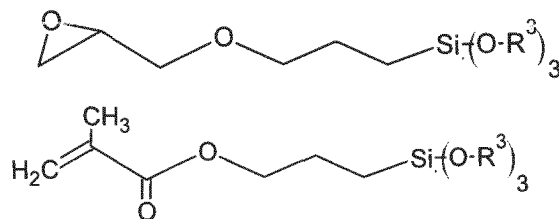
R es como se define antes y pueden ser iguales o diferentes,

R³ es como se define antes y pueden ser iguales o diferentes,

d es 0, 1 o 2.

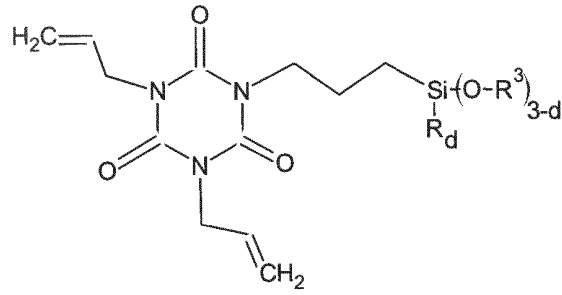
Los ejemplos preferidos de componente (D2) incluyen:

25

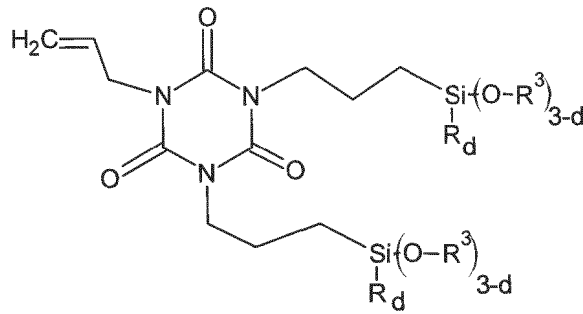


(3e):

(3f)



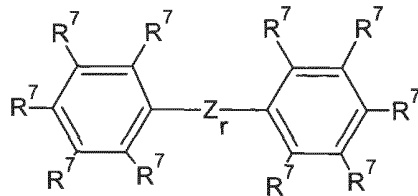
(3g)



(3h)

en donde R y d son como se definen antes.

- 5 El componente (D2) además de actuar como promotor de la adhesión, puede servir además como agente de tratamiento de superficie in situ para la carga (E). Se prefiere usar mezclas de silanos del componente (D2) para obtener propiedades de adhesión aceptables a costes reducidos. El componente (D3) se selecciona preferiblemente de compuestos de fórmula (3i):



(3i)

en donde

- 10 r es 0 o 1,

R⁷ pueden ser el mismo o diferente grupo, que se selecciona del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, grupo alquilo, grupo alqueno, grupo alcoxi, grupo alquenilo, grupo alqueniloxi, grupo alquenilcarbonilo, y un grupo arilo, y

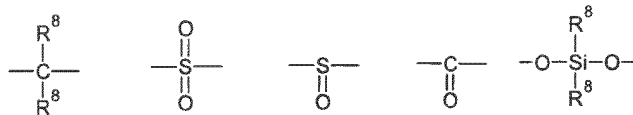
un grupo de fórmula -Er-Si(OR)_{3-d}R_d, en donde los R son iguales o diferentes, y d es como se define antes,

- 15 un grupo de fórmula -O-Si(R)₂R¹, en donde R y R¹ son como se definen antes,

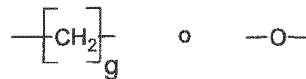
un grupo de fórmula -Er-Si(R)₂H, en donde R es como se define antes,

en donde E es un grupo orgánico divalente con hasta 8 átomos de carbono y de 0 a 3 grupos heteroatómicos seleccionados de -O-, -NH-, C=O y -C(=O)O-, y f es 0 o 1 ,

y Z se selecciona de los siguientes grupos:



20

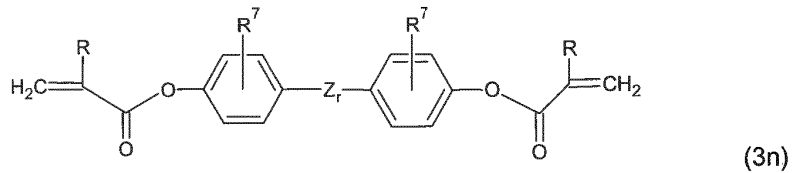
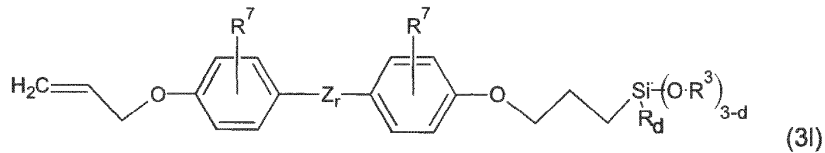
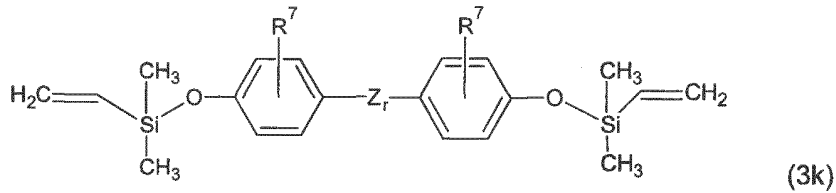


en donde R⁸ se selecciona del grupo de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, o un grupo alquilo sustituido o no sustituido, grupo arilo, grupo alqueno y grupo alquino, y

g es un número positivo de al menos 2,

5 en donde al menos uno de los grupos seleccionados de R⁷ y R⁸ es reactivo en la hidrosililación.

Los componentes preferidos (D3) incluyen:



10 en donde Zr, R⁷, R³, R y d son cada uno como se define antes).

Otros aditivos auxiliares incluyen tensioactivos reactivos tales como Tego Glide 450, TegoRad 2100, TegoRad 2200N, BYK-UV 3530, BYK-UV 3570, BYK-UV 3505 y BYK-UV 3500. Los aditivos auxiliares o convencionales (F) pueden comprender además estabilizantes contra el aire caliente, aceites y disolventes, auxiliares de procesamiento, agentes de desmoldeo, agentes humectantes, pigmentos, agentes de soplado para iniciar la formación de espuma, antimicrobianos, fungicidas o aditivos para aumentar la resistencia al moho.

15 Los aditivos auxiliares o convencionales pueden comprender además un plastificante o ablandador, que se selecciona preferiblemente de aceites de silicona, preferiblemente los diorganopolisiloxanos; que comprende unidades [R₂SiO], siendo R un grupo orgánico unido a C-Si. Los aceites de silicona normalmente son líquidos hidrófobos, térmicamente estables, químicamente inertes, inodoros, inertes, no tóxicos, incoloros, transparentes, que tienen un peso molecular medio en número de preferiblemente aproximadamente 162 a aproximadamente 150000 g/mol, una densidad de aproximadamente 0,76 a aproximadamente 1,07 g/cm³ y viscosidades de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 1.000.000 mPa·s (20 °C). Los aceites de silicona preferidos incluyen aceites de polidimetilsiloxano. Se prefiere el uso de dichos aceites de silicona para lograr una dureza Shore A de ≤ 20.

25 Los aditivos auxiliares o convencionales incluyen además, p. ej., plastificantes, o aceites de liberación, o aceites hidrofobizantes, tales como aceites de polidimetilsiloxano que tienen una viscosidad que es preferiblemente de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10 Pa·s a 25 °C. También se pueden usar agentes de desmoldeo o mejoradores de la fluidez adicionales, siendo ejemplos derivados de ácidos grasos o derivados de alcoholes grasos, tensioactivos de fluoroalquilo. Los compuestos usados ventajosamente aquí son aquellos que se separan rápidamente y migran a las superficies. La estabilidad después de la exposición al aire caliente puede aumentarse, por ejemplo, usando estabilizantes de aire caliente conocidos, tales como compuestos de Fe, Mn, Ti, Ce o La, y sus sales orgánicas, preferiblemente sus complejos orgánicos.

30 Los aditivos auxiliares también pueden incluir los llamados inhibidores para controlar la reacción de reticulación. Están previstos para prolongar el tiempo útil de empleo de la composición de silicona que se va a conformar. El uso de dichos inhibidores puede ser adecuado para disminuir la velocidad de curado. Los ejemplos de inhibidores ventajosos incluyen, por ejemplo, vinilsiloxanos, tales como 1,3-diviniltetrametildisiloxano o tetravinil-tetrametil-tetracilosiloxanos. También se pueden usar otros inhibidores conocidos, por ejemplo, etinilciclohexanol, 3-metilbutinol o maleato de dimetilo. En una realización preferida de la invención, la composición de caucho de silicona curable por adición contiene al menos un inhibidor para controlar la reacción de reticulación para disminuir la

velocidad de curado y prolongar el tiempo útil de empleo de la composición de caucho de silicona curable por adición.

5 En una realización preferida, las composiciones de silicona curables comprenden un aditivo auxiliar seleccionado del grupo de un inhibidor; un plastificante o suavizante, preferiblemente seleccionado de un aceite de silicona, más preferiblemente seleccionado de un aceite de polidimetilsiloxano, cargas no de refuerzo, preferiblemente seleccionadas de sílice o cuarzo triturado fino; materiales de fibra, tales como fibra de poliéster, fibra de celulosa, fibra de poliamida tal como fibra de nailon, fibra de poliuretano tal como fibra Spandex y fibra de vidrio. En otra realización particular, la composición de caucho de silicona curable por adición de la invención comprende al menos un inhibidor.

10 En una realización preferida de la invención, se refiere a una composición curable de dos componentes que consiste en:

Componente (I), que comprende

(B) al menos un poliorganohidrogenosiloxano,

(D) al menos un polisiloxano funcional como se define en cualquiera de las realizaciones previas,

15 (E) opcionalmente una o más cargas, y

(F) opcionalmente uno o más aditivos auxiliares, y

Componente (II), que comprende

(A) al menos un poliorganosiloxano que tiene al menos dos restos hidrocarbilo insaturados,

(C) al menos un catalizador de hidrosililación, que comprende un metal de transición,

20 (E) opcionalmente una o más cargas, y

(F) opcionalmente uno o más aditivos auxiliares,

en donde estos componentes son cada uno como se definen antes.

25 En una realización preferida de la invención, las composiciones curables según las invenciones comprenden menos de aproximadamente 5% en peso, preferiblemente menos de aproximadamente 2% en peso de los polisiloxanos funcionales de la invención. Preferiblemente, las composiciones curables según la invención comprenden de 0,05 a 3% en peso del polisiloxano funcional de la invención, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2% en peso, basado en la cantidad total de las composiciones curables.

30 La composición de la presente invención se puede preparar mezclando homogéneamente los componentes (A) - (F) usando medios de mezclado adecuados, tales como una espátula, rodillos de tambores, un agitador mecánico, un molino de tres rodillos, una mezcladora de cuchillas sigma, una mezcladora de masa, un mezclador planetario, un mezclador horizontal, tornillos, disolventor, mezclador de mariposa, mezclador de prensa o un mezclador de vacío.

El orden de mezcla de los componentes (A) - (F) no es crítico, sin embargo, se prefiere que ciertos componentes puedan mezclarse para formar dos o más paquetes que pueden almacenarse, si se desea, y luego mezclarlos en una etapa final inmediatamente antes del uso previsto de los mismos.

35 La composición de caucho de silicona curable por adición según la invención comprende preferiblemente

aproximadamente 100 partes en peso del componente (A),

de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 100 partes en peso del componente (B), preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 partes en peso

40 de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1000 ppm, preferiblemente aproximadamente de 1 a 1 aproximadamente 00 ppm del componente (C) basado en la cantidad en peso del metal de transición y basado en el peso total de los componentes (A) y (B),

de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 partes en peso del componente (D), preferiblemente de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 5 partes en peso del componente (D),

45 de 0 a aproximadamente 100 partes en peso del componente (E), preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 partes en peso del componente (G) y

de 0 a aproximadamente 100 partes en peso del componente (F), preferiblemente de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 15 partes, preferiblemente de aproximadamente 0,002 a aproximadamente 6 partes en peso del componente (H).

5 Preferiblemente, las composiciones curables según la invención se curan a temperatura ambiente (RTV - 25°C) o a temperaturas elevadas de aproximadamente 40 a aproximadamente 200 °C, preferiblemente de aproximadamente 80 a aproximadamente 160 °C, o por exposición a la luz, tal como luz ultravioleta.

La presente invención se refiere además a las composiciones curadas obtenidas curando las composiciones curables como se describe antes.

10 La presente invención se refiere además a un artículo compuesto, que comprende la composición curada como se describe antes en contacto con al menos un sustrato preferiblemente seleccionado de sustratos metálicos, sustratos de vidrio, sustratos cerámicos, sustratos de papel, sustratos poliméricos, preferiblemente polietileno, polipropileno, policarbonatos, poliésteres, tales como poli(tereftalato de etileno) (PET), poliimidas, poliamidas, etc. Un artículo compuesto según la presente invención significa que la composición curada de la invención está en contacto con al menos parte de la superficie del sustrato.

15 La superficie de los sustratos puede someterse a un tratamiento de superficie antes de aplicar las composiciones curables de la invención, tal como métodos de tratamiento con ozono, plasma, químico húmedo como por ejemplo con ácido de Caro (ácido peroximonosulfúrico), solución Piranha y otros métodos de tratamiento.

20 La presente invención se refiere además al uso de las composiciones curables descritas antes para la fabricación de o el uso como revestimientos desprendibles, elastómeros, en particular, elastómeros autoadhesivos, materiales de unión (ópticos), encapsulantes de silicona para dispositivos electrónicos, tales como circuitos electrónicos, celdas fotovoltaicas, circuitos integrados, etc.

25 En consecuencia, una composición curada según la invención se selecciona preferiblemente de un revestimiento desprendible, un elastómero, en particular, un elastómero autoadhesivo, un material de unión (óptico) y un encapsulante de silicona para dispositivos electrónicos, tales como circuitos electrónicos, células fotovoltaicas, circuitos integrados etc.

La presente invención se refiere además a un componente en particular de una composición curable de dos componentes, que comprende:

(B) el al menos un poliorganohidrogenosiloxano, tal como se define antes, y

(D) el al menos un polisiloxano funcional como se define antes.

30 La presente invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación de polisiloxanos funcionales según la invención, que comprende la reacción de un polisiloxano que tiene al menos un grupo SiH y al menos un grupo diorganosiloxi con un compuesto orgánico que tiene al menos un grupo anhídrido de ácido y al menos un grupo hidrocarbilo insaturado en presencia de un catalizador de hidrosilación. Este procedimiento y el catalizador de hidrosilación son como se describen antes. En relación con el polisiloxano que tiene al menos un grupo SiH y al menos un grupo diorganosiloxi, puede referirse básicamente a los correspondientes poliorganohidrogenosiloxanos usados como componente B). Preferiblemente, la fabricación de los polisiloxanos funcionales según la invención se lleva a cabo en presencia de un catalizador de hidrosilación que se inmoviliza sobre un soporte tal como platino sobre nano-SiO₂. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un polisiloxano funcional que puede obtenerse mediante este procedimiento.

40 La presente invención se refiere además al uso del polisiloxano funcional de la invención como promotor de la adhesión, preferiblemente en composiciones de silicona curables.

La presente invención se refiere además al uso del polisiloxano funcional de la invención para la fabricación de revestimientos desprendibles, artículos elastómeros, en particular artículos elastómeros autoadhesivos, encapsulantes de silicona para dispositivos electrónicos y materiales aglutinantes.

45 La presente invención se refiere además a un método de revestimiento de sustratos, que comprende las etapas de:

a) aplicar una composición de revestimiento curable, preferiblemente la composición de poliorganosiloxano curable, que comprende al menos un polisiloxano funcional como se define antes, a al menos un sustrato, y

b) curar la composición de revestimiento curable sobre ese sustrato.

50 La presente invención se refiere además a un sustrato que tiene un revestimiento desprendible que se prepara a partir de una composición curable, que comprende al menos un polisiloxano funcional como se define antes, siendo dicho sustrato preferiblemente seleccionado de polietileno (PE), polipropileno (PP) y PET (poli(tereftalato de etileno)) y PET polirrevestido.

En una realización preferida de la invención, el sustrato se selecciona de sustratos de papel tales como papel polirrevestido, papel kraft polirrevestido (PE y/o PP), papel cristal, CCK (papel kraft revestido de arcilla), SCK (papel kraft supercalandrado), HCK (papel revestido de arcilla híbrida), pergamino MG (papel satinado a máquina) y papel para panadería, etc.

- 5 En una realización preferida, la invención se refiere a un sustrato en contacto con una composición de caucho de silicona que se prepara a partir de las composiciones curables definidas antes.

Se entenderá que cualquier intervalo numérico mencionado en el presente documento incluye todos los subintervalos dentro de ese intervalo y cualquier combinación de los diversos puntos finales de dichos intervalos o subintervalos, ya sea que se describa en los ejemplos o en cualquier otra parte de la memoria descriptiva.

- 10 A parte de en los ejemplos de trabajo o donde se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de materiales, condiciones de reacción, duraciones de tiempo, propiedades cuantificadas de los materiales, etc., establecidos en la memoria descriptiva y las reivindicaciones deben entenderse modificados en todos los casos por el término "aproximadamente" se use o no el término "aproximadamente" en la expresión. También se entenderá en el presente documento que cualquiera de los componentes de la invención como se describen en el presente
- 15 documento por cualquier género o especie específicos detallados en la sección de ejemplos de la memoria descriptiva, se puede usar en una realización para definir una definición respectiva alternativa de cualquier punto final de un intervalo descrito en otra parte en la memoria descriptiva con respecto a ese componente, y por lo tanto, en una realización no limitante, se puede usar para suplantar dicho punto final del intervalo, descrito en otra parte.

- 20 Se entenderá además que cualquier compuesto, material o sustancia que se describa expresa o implícitamente en la memoria descriptiva y/o se mencione en una reivindicación como perteneciente a un grupo de compuestos, materiales o sustancias estructural, composicional y/o funcionalmente relacionados incluye representantes individuales del grupo y todas sus combinaciones.

- 25 Aunque la descripción anterior contiene muchos detalles, estos detalles no deben interpretarse como limitaciones en el alcance de la invención, sino simplemente como ejemplos de realizaciones preferidas de la misma. Los expertos en la técnica pueden imaginar muchas otras posibles variaciones que están dentro del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

- 30 El aditivo de anclaje se fabrica en un procedimiento de dos etapas: en la primera etapa, se fabrica un polisiloxano funcional-SiH mediante equilibrio catalizado por ácido. En la segunda etapa, el anhídrido alil-succínico se une a la cadena polimérica usando un catalizador de hidrosililación soportado sobre sólido como se describe en el documento US 9.993.812 B2. Se usó espectroscopia de correlación ($^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ HMQC) para establecer la estructura resultante. Los polisiloxanos tienen grupos metilo como grupos orgánicos a menos que se indique lo contrario (es decir, D es un grupo dimetilsiloxi).

Ejemplo 1: $^1\text{MD}_{15}\text{D}^{\text{H}}_{30}\text{M}^{\text{H}}$

- 35 En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con agitación mecánica, pozo termométrico y refrigerante de reflujo conectado a un borboteador de nitrógeno, se añadieron octametilciclotetrasiloxano (D_4 , 556,14 g, 1,875 mol), tetrametildisiloxano (TMDSO, 67,17 g, 0,5 mol) y tetrametilciclotetrasiloxano (D_4^{H} , 901,91 g, 3,75 mol). El matraz se hizo inerte (N_2). Se añadió ácido triflúrico (TfOH, 0,44 ml, 0,005 mol) mediante una jeringa de teflón y la mezcla de reacción se calentó a 70 °C y se agitó durante 4,5 horas.

- 40 La mezcla de reacción se dejó enfriar a 45 °C. Se añadió en porciones con agitación una pasta de NaHCO_3 (25,6 g, 0,305 mol) y agua (3,05 ml, 0,169 mol), y la mezcla se agitó a 70 °C durante 1,5 horas. Se puso en contacto una parte alícuota con una pequeña cantidad de agua y se comprobó que el pH estuviera entre 6,5 y 7,5.

- 45 La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, las sales se separaron por filtración y el producto se desgasificó a 150 °C y 0,1 Torr para producir el producto del título como un aceite transparente, incoloro. Rendimiento: 1361,9 g (87,3%).

Ejemplo 2: $^1\text{MD}_{25}\text{D}^{\text{H}}_{27}\text{M}^{\text{H}}$

- 50 En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con agitación mecánica, pozo termométrico y refrigerante de reflujo conectado a un borboteador de nitrógeno, se añadieron octametilciclotetrasiloxano (D_4 , 741,53 g, 2,5 mol), tetrametildisiloxano (TMDSO, 53,73 g, 0,4 mol) y tetrametilciclotetrasiloxano (D_4^{H} , 649,38 g, 2,7 mol). El matraz se hizo inerte (N_2). Se añadió ácido triflúrico (TfOH, 0,35 ml, 0,004 mol) mediante una jeringa de teflón y la mezcla de reacción se calentó a 70 °C y se agitó durante 4,5 horas.

La mezcla de reacción se dejó enfriar a 45 °C. Se añadió en porciones con agitación una pasta de NaHCO_3 (20,5 g, 0,244 mol) y agua (2,44 ml, 0,135 mol), y la mezcla se agitó a 70 °C durante 1,5 horas. Se puso en contacto una parte alícuota con una pequeña cantidad de agua y se comprobó que el pH estuviera entre 6,5 y 7,5.

La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, las sales se separaron por filtración y el producto se desgasificó a 150°C y 0,1 Torr para producir el producto del título como un aceite transparente, incoloro. Rendimiento: 1298,5 g (89,8%).

Ejemplo 3: Polisiloxano funcional A1

- 5 En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con agitación mecánica, pozo termométrico y refrigerante de reflujo unido a un borboteador de nitrógeno, se añadieron el fluido ${}^{\text{H}}\text{MD}_{15}\text{D}^{\text{H}_{30}}\text{M}^{\text{H}}$ del Ejemplo 1 (137,27 g, 45,0 mmol), tolueno (111,95 g) y una cantidad catalítica de Pt soportado sobre sílice como se describe en el documento US 9.993.812 B2 (5,0 mg Pt, 0,025 mmol). La mezcla se calentó a 100°C y se añadió gota a gota anhídrido alilsuccínico (12,61 g, 90,0 mmol) mediante un embudo de adición durante 15 minutos. Después de 10 h, la mezcla
- 10 de reacción se enfrió a temperatura ambiente, el catalizador se separó por filtración y el producto se desgasificó a 90°C y 2 Torr para producir el producto del título como un aceite amarillo turbio. Rendimiento: 145,0 g (96,7%). El polisiloxano funcional resultante contenía grupos SiH, D y grupos siloxi que contenían anhídrido succínico.

Ejemplo 4: Polisiloxano funcional A2

- 15 En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con agitación mecánica, pozo termométrico y refrigerante de reflujo acoplado a un borboteador de nitrógeno, se añadió el fluido ${}^{\text{H}}\text{MD}_{25}\text{D}^{\text{H}_{27}}\text{M}^{\text{H}}$ del Ejemplo 2 (306,99 g, 85,0 mmol), tolueno (211,46 g) y una cantidad catalítica de Pt soportado sobre sílice como se describe en el documento US 9.993.812 B2 (9,4 mg Pt, 0,048 mmol). La mezcla se calentó a 100°C y se añadió gota a gota anhídrido alilsuccínico (23,82 g, 170,0 mmol) mediante un embudo de adición durante 15 minutos. Después de 7 h, la mezcla
- 20 de reacción se enfrió a temperatura ambiente, el catalizador se separó por filtración y el producto se desgasificó a 90°C y 2 Torr para producir el producto del título como un aceite amarillo turbio. Rendimiento: 316,8 g (95,8%). El polisiloxano funcional resultante contenía grupos SiH, D y grupos siloxi que contenían anhídrido succínico.

Ensayo:

- 25 En la evaluación del rendimiento de los ejemplos de aditivos de anclaje mencionados antes, se diseñó un ensayo piloto de máquinas revestidoras para aplicar revestimientos desprendibles sin disolventes térmicos formulados con el aditivo de anclaje sobre un sustrato dado.

Las formulaciones 1 a 3 se diseñaron usando un paquete de PDMS/inhibidor con parada por terminación con vinilo, 50 ppm de catalizador similar a Karstedt y suficiente polimetilhidrogenosiloxano añadido para lograr una relación de hidruro a vinilo de 2,0.

- 30 Los ejemplos de aditivos de anclaje se añadieron al 1,0% en peso del peso total de las formulaciones 2 y 3. El aditivo de anclaje no se incluyó en el cálculo de la relación hidruro a vinilo. La formulación comparativa 1 no contenía ningún aditivo de anclaje. Después, se generaron muestras de sustratos revestidos de silicona curada con fines de ensayo. El ensayo de anclaje se hizo frotando manualmente con los dedos el sustrato revestido de silicona y se calificó según la capacidad de anclaje sobre el sustrato dado.

- 35 El ensayo de anclaje se llevó a cabo en las muestras inmediatamente después de completar el experimento de máquina revestidora piloto diseñado. Luego, las muestras se pusieron en un ambiente de humedad relativa (HR) del 100% a 60°C y se volvieron a ensayar múltiples veces durante un periodo de tiempo de dos (2) semanas.

Se generaron los siguientes resultados:

Formulación	Polisiloxano funcional	Ensayo de frotamiento de rendimiento del anclaje				
		(Inicial)	(24 horas)	(96 horas)	(1 semana)	(2 semanas)
1	-	++	--	--	-	--
2	A1	++	++	++	++	++
3	A2	++	++	++	++	+

Unido muy fuertemente (++); unido fuertemente (+); unido débilmente (-), unido muy débilmente (- -).

Ejemplo 5: Síntesis de $\text{M}^{\text{H}}\text{D}_{15}\text{D}^{\text{H}_{30}}\text{M}^{\text{H}}$

- 40 Se calentaron octametilciclotetrasiloxano (36,46 g, 0,1229 mol), 1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano (59,13 g, 0,2459 mol), tetrametildisiloxano (4,40 g, 0,03276 mol) y ácido perfluorobutanósulfónico (1000 ppm, 0,1 g) a 70°C durante 4,5 horas. Después de dejar que la mezcla de reacción se enfriara a temperatura ambiente, se añadieron agua (0,2 g) e hidrogenocarbonato de potasio (2 g) y la mezcla se calentó a 70°C durante 1,5 h adicionales. Posteriormente, se confirmó que el pH de la mezcla fuera neutro. La filtración se logró usando un filtro Nutsch operado con presión. Los
- 45 compuestos volátiles se eliminaron al vacío (0,4 mbar) a 150°C durante 1 h. El producto puro se obtuvo como un aceite incoloro (rendimiento 77,6 g). La estructura se confirmó por RMN ${}^1\text{H}$ y ${}^{29}\text{Si}$.

Ejemplo 6: Polisiloxano funcional A3

Se añadió 0,2% en peso de Pt sobre nano-SiO₂; 17,86 g) a 80 °C a una solución de (M^HD₁₅D^H₃₀M^H; 628,2 g, 10,0454 mmol de SiH/g como se preparó en el ejemplo 5) en tolueno (1100 g) seguido de la adición lenta de anhídrido alilsuccínico (57,7 g, 0,41185 mol). A continuación, la mezcla de reacción se calentó a 110 °C durante 20 h, se enfrió a temperatura ambiente y el catalizador se separó por filtración. El disolvente se eliminó al vacío (< 1 mbar) a 40 °C. El producto puro se obtuvo como un aceite ligeramente amarillo transparente (rendimiento 642,6 g). El polisiloxano funcional resultante contenía grupos SiH, D y grupos siloxi que contenían anhídrido succínico.

Ejemplo 7: Polisiloxano Funcional A4

Se preparó un fluido de hidruro de silicona de fórmula M_{0,72}D_{17,32}D^H_{19,51}M^H_{1,28} en una reacción de equilibrio a 70 °C durante 2,5 h, a partir de octametildiclotetrasiloxano, tetrametildisiloxano, polimetilhidrosiloxano (SiH = 0,04% en peso) y ácido perfluoro-n-butanoico como catalizador. La neutralización del ácido se llevó a cabo con hidrogenocarbonato de sodio.

En la siguiente etapa, se hicieron reaccionar 400,0 g del fluido de hidruro de silicona de fórmula M_{0,72}D_{17,32}D^H_{19,51}M^H_{1,28} disueltos en 721,0 g de tolueno con 27,6 g de anhídrido del ácido alilsuccínico en presencia de 11,5 g de un catalizador de Pt inmovilizado (0,2% en peso) sobre SiO₂ (de la publicación de patente WO2013/158272A1) en condiciones de reflujo. Después de 5 horas, los sólidos se separaron y el disolvente se eliminó al vacío (1 mbar, 40 °C). El producto se obtuvo como un líquido incoloro, transparente. El contenido de anhídrido unido a la cadena de polímero se determinó por RMN ¹H y ²⁹Si que era 0,37 mmol/g, mientras que el contenido restante de SiH se determinó que era 6,95 mmol/g. El polisiloxano funcional resultante contenía grupos SiH, D y grupos siloxi que contenían anhídrido succínico.

Ejemplo 8: Polisiloxano funcional A5 (comparativo)

Se hicieron reaccionar 19,7 g de polimetilhidrosiloxano de fórmula MD^H_{39,10}M (SiH=1,6 % en peso) disueltos en 36,9 g de tolueno con 1,4 g de anhídrido del ácido alilsuccínico (ASA) en presencia de 1,2 g de un Pt inmovilizado (0,2% en peso) sobre catalizador de SiO₂ (de la publicación de patente WO2013/158272A1) en condiciones de reflujo. Después de 9 h de tiempo de reacción, los sólidos se separaron y el disolvente se eliminó al vacío (1 mbar, 40 °C). Se obtuvo un producto de fórmula MD^H_{37,73}D^{ASA}_{0,66}M (determinado por RMN ¹H y ²⁹Si) como un líquido incoloro, transparente. El polisiloxano funcional resultante no tenía un grupo dimetilsiloxi (D).

Ejemplo 9: Polisiloxano funcional A6 (comparativo)

Se hicieron reaccionar 19,7 g de polimetilhidrosiloxano de fórmula MD^H_{39,10}M (SiH=1,6% en peso) disueltos en 36,9 g de tolueno con 1,4 g de anhídrido de ácido alilsuccínico en presencia de 5 ppm de cis-diclorobis(sulfuro de dietilo)platino (II) (solución al 0,5% en peso en tolueno) como catalizador homogéneo en condiciones de reflujo. Después de 5 h de tiempo de reacción, el disolvente se eliminó al vacío (1 mbar, 40 °C). Se obtuvo un producto de fórmula MD^H_{37,02}D^{ASA}_{1,11}M (determinado por RMN ¹H y ²⁹Si) como un líquido incoloro, transparente. El polisiloxano funcional resultante no tenía un grupo dimetilsiloxi (D).

Ejemplo 10: Polisiloxano funcional A7 (comparativo)

Se hicieron reaccionar 12,0 g de polimetilhidrosiloxano de fórmula D^H₄ (estructura cíclica, SiH = 1,4% en peso) disueltos en 33,5 g de tolueno con 7,0 g de anhídrido del ácido alilsuccínico en presencia de 0,03 g de un catalizador de Pt inmovilizado (0,2% en peso) sobre SiO₂ (de la publicación de patente WO2013/158272A1) en condiciones de reflujo. Después de 5 h, los sólidos se separaron y el disolvente se eliminó al vacío (1 mbar, 40 °C). Se obtuvo un producto de fórmula D^H₃D^{ASA}₁ (determinado por RMN ¹H y ²⁹Si) como un líquido amarillento pálido. El polisiloxano funcional resultante no tenía un grupo dimetilsiloxi (D).

Ejemplo 11: Polisiloxano funcional A8 (comparativo)

Se hicieron reaccionar 12,0 g de polimetilhidrosiloxano de fórmula D^H₄ (estructura cíclica, SiH = 1,4% en peso) disueltos en 33,5 g de tolueno con 7,0 g de anhídrido del ácido alilsuccínico en presencia de 0,03 g de cis-diclorobis(sulfuro de dietilo)platino(II) de 5 ppm (solución al 0,5% en peso en tolueno) como catalizador homogéneo en condiciones de reflujo. Después de 5 h, el disolvente se separó al vacío (1 mbar, 40 °C). Se obtuvo un producto de fórmula D^H₃D^{ASA}₁ (determinado por RMN ¹H y ²⁹Si) como un líquido amarillento ligeramente turbio. El polisiloxano funcional resultante no tenía un grupo dimetilsiloxi (D).

Ejemplo 12: Polisiloxano funcional A9 (comparativo)

Se preparó un fluido de hidruro de silicona en una reacción de equilibrio a 70 °C durante 2,5 h, a partir de hexametildisiloxano y polimetilhidrosiloxano (estructura lineal, SiH = 0,9% en peso, M₂D^H_{3,07}) y ácido perfluoro-n-butanoico como catalizador. La neutralización del ácido se realizó con hidrogenocarbonato de sodio.

En la siguiente etapa, se hicieron reaccionar 10,4 g del fluido de hidruro de silicona preparado disuelto en 38,8 g de tolueno con 12,9 g de anhídrido del ácido alilsuccínico (ASA) en presencia de 0,8 g de un catalizador de Pt inmovilizado (0,2% en peso) sobre SiO₂ (de la publicación de patente WO2013/158272A1) en condiciones de reflujo. Los sólidos se separaron después de un tiempo de reacción de 19 h y posteriormente el disolvente se eliminó al vacío (1 mbar, 40°C). Se obtuvo un producto de fórmula MD^H_{0,14}D^{ASA}_{3,23}M (determinado por RMN ¹H y ²⁹Si) como un líquido amarillento oscuro. El polisiloxano funcional resultante no tenía un grupo dimetilsiloxi (D).

Ejemplo 13: Polisiloxano funcional A10 (comparativo)

Se preparó un fluido de hidruro de silicona de la fórmula en una reacción de equilibrio a 70°C durante 2,5 h, a partir de tetrametildisiloxano y polimetilhidrosiloxano (estructura lineal, SiH = 0,6% en peso, M₂D^H_{3,27}) y ácido perfluoro-n-butanoico como catalizador. La neutralización del ácido se llevó a cabo con hidrogenocarbonato de sodio.

En la siguiente etapa, se hicieron reaccionar 45,0 g del fluido de hidruro de silicona preparado disuelto en 38,8 g de tolueno con 33,7 g de anhídrido del ácido alilsuccínico (ASA) en presencia de 0,8 g de un catalizador de Pt inmovilizado (0,2% en peso) sobre SiO₂ (de la publicación de patente WO2013/158272A1) en condiciones de reflujo. Después de un tiempo de conversión de 7 h (respecto al ASA), los sólidos se separaron y el disolvente se eliminó al vacío (1 mbar, 40°C). Se obtuvo un producto de fórmula M^{ASA}₂D_{4,40} (determinado por RMN ¹H y ²⁹Si) como un líquido transparente. El polisiloxano funcional resultante no tenía un grupo SiH.

Ejemplo 14: Polisiloxano funcional A11 (comparativo)

Una mezcla de 13,4 g de tetrametildisiloxano, 14,8 g de viniltrimetoxisilano y 10 ppm de catalizador de Lamoreaux se calentó a 130°C durante 4 horas. Posteriormente, el producto intermedio se hizo reaccionar con 18,2 g de anhídrido alilsuccínico (ASA) y mediante la adición de 10 ppm adicionales de catalizador de Lamoreaux. La mezcla de reacción se calentó durante 9 h a 110°C. Finalmente, el producto de fórmula general ^{ASA}M-M^{(CH₂CH₂Si(OCH₃)₃)} (determinado por RMN ¹H y ²⁹Si) se obtuvo como un líquido parduzco transparente. El polisiloxano funcional resultante no tenía ni un grupo SiH ni un grupo D.

Ejemplo 15: Polisiloxano funcional A12 (comparativo) I

Se preparó ^HMD_{3,35}M^{(CH₂CH₂Si(OCH₃)₃)} según el procedimiento de síntesis descrito en el documento WO2017012714A.

Posteriormente, se hicieron reaccionar 10,0 g del compuesto intermedio M^(H)D_{3,35}M^{(CH₂CH₂Si(OCH₃)₃)} durante 4 h a 100°C con 3,3 g de anhídrido alilsuccínico (ASA) en presencia de 10 ppm de ácido cloroplátinico como catalizador de hidrosililación. Se obtuvo un producto de fórmula ^{ASA}MD_{3,35}M^{(CH₂CH₂Si(OCH₃)₃)} (determinado por RMN ¹H y ²⁹Si) como un líquido ligeramente parduzco. El polisiloxano funcional resultante no tenía un grupo SiH.

Ejemplo 16: Polisiloxano funcional A13 (invención)

Se disolvieron 10,0 g de un fluido de hidruro de SiH de fórmula MD_{24,76}D^(H)_{55,72}M en 17,0 g de tolueno y se hicieron reaccionar con 0,5 g de anhídrido del ácido alilsuccínico en presencia de 0,3 g de un catalizador de Pt inmovilizado (0,2% en peso) sobre SiO₂ (de la publicación de patente WO2013/158272A1) en condiciones de reflujo. Después de un tiempo de reacción de 5 h los sólidos se separaron y el disolvente se eliminó al vacío (1 mbar, 40°C). El producto se obtuvo como un líquido transparente. El polisiloxano funcional resultante contenía grupos SiH, D y grupos siloxi que contenían anhídrido succínico. El contenido de anhídrido unido a la cadena de polímero se determinó por RMN ¹H y ²⁹Si que era 0,25 mmol/g.

Ejemplo 17: Polisiloxano funcional A14 (invención)

Se preparó un fluido de hidruro de silicona de fórmula ^HM₂D_{18,94}D^H_{36,30} en una reacción de equilibrio a 70°C durante 2,5 h, a partir de octametilciclotetrasiloxano, tetrametildisiloxano, polimetilhidrosiloxano (SiH = 1,7% en peso) y ácido perfluoro-n-butanoico como catalizador. La neutralización del ácido se realizó con hidrogenocarbonato de sodio.

En la siguiente etapa, se hicieron reaccionar 33,0 g del fluido de hidruro de silicona preparado disuelto en 57,8 g de tolueno con 3,03 g de anhídrido del ácido alilsuccínico (ASA) en presencia de 1,1 g de un catalizador de Pt inmovilizado (0,2% en peso) sobre SiO₂ (de la publicación de patente WO2013/158272A1) en condiciones de reflujo. Después de un tiempo de conversión de 6 h, los sólidos se separaron y el disolvente se eliminó al vacío (1 mbar, 40°C). El producto se obtuvo como un líquido transparente. El contenido de anhídrido unido a la cadena de polímero se determinó por RMN ¹H y ²⁹Si que era 0,49 mmol/g, mientras que el contenido de SiH restante se determinó que era 8,78 mmol/g. El polisiloxano funcional resultante contenía grupos SiH, D y grupos siloxi que contenían anhídrido succínico.

Ejemplo 18: Polisiloxano funcional A15 (invención)

Se preparó un fluido de hidruro de silicona de fórmula ^HM₂D_{9,08}D^H_{8,36} en una reacción de equilibrio a 70°C durante 2,5 h, a partir de octametilciclotetrasiloxano, tetrametildisiloxano, polimetilhidrosiloxano (SiH = 1,7% en peso) y ácido perfluoro-n-butanoico como catalizador. La neutralización del ácido se realizó con hidrogenocarbonato de sodio.

En la siguiente etapa, se disolvieron 20,0 g del fluido de hidruro de silicona anterior en 40,0 g de tolueno y se hicieron reaccionar con 3,0 g de anhídrido del ácido alilsuccínico en presencia de 0,6 g de un catalizador de Pt inmovilizado (0,2% en peso) sobre SiO₂ (de la publicación de patente WO2013/158272A1) en condiciones de reflujo. Después de 5 h de tiempo de reacción, los sólidos se separaron y el disolvente se eliminó al vacío (1 mbar, 40 °C). El producto se obtuvo como un líquido incoloro, transparente. El contenido de anhídrido unido a la cadena de polímero se determinó por RMN ¹H y ²⁹Si que era 0,94 mmol/g, mientras que el contenido de SiH restante se determinó que era 6,05 mmol/g. El polisiloxano funcional resultante contenía grupos SiH, D y grupos siloxi que contenían anhídrido succínico. El producto es un polímero de cadena corta con una relación D/DH de aproximadamente 1/1 y una concentración alta de ASA.

10 Ejemplo 19: Polisiloxano funcional A16 (invención)

Se preparó un fluido de hidruro de silicona de fórmula ¹H₂D_{32,95}D^H_{10,18} en una reacción de equilibrio a 70 °C durante 2,5 h, a partir de octametilciclotetrasiloxano, tetrametildisiloxano, polimetilhidrosiloxano (SiH = 1,7% en peso) y ácido perfluoro-n-butanoico como catalizador. La neutralización del ácido se llevó a cabo con hidrogenocarbonato de sodio.

15 En la siguiente etapa, se disolvieron 20,0 g del fluido de hidruro de silicona anterior en 40,2 g de tolueno y se hicieron reaccionar con 1,23 g de anhídrido del ácido alilsuccínico en presencia de 0,6 g de un catalizador de Pt inmovilizado (0,2% en peso) sobre SiO₂ (de la publicación de patente WO2013/158272A1) en condiciones de reflujo. Después de 5 h de tiempo de reacción, los sólidos se separaron y el disolvente se eliminó al vacío (1 mbar, 40 °C). El producto se obtuvo como un líquido incoloro, transparente. El contenido de anhídrido unido a la cadena de polímero se determinó por RMN ¹H y ²⁹Si que era 0,34 mmol/g, mientras que el contenido de SiH restante se determinó que reacciona 3,24 mmol/g. El polisiloxano funcional resultante contenía grupos SiH, D y grupos siloxi que contenían anhídrido succínico.

Ejemplo 20: Polisiloxano funcional A17 (invención)

25 Se preparó un fluido de hidruro de silicona de fórmula M^H₂D_{9,08}D^H_{8,36} en una reacción de equilibrio a 70 °C durante 2,5 h a partir de octametilciclotetrasiloxano, tetrametildisiloxano, polimetilhidrosiloxano (SiH = 1,7% en peso) y ácido perfluoro-n-butanoico como catalizador. La neutralización del ácido se llevó a cabo con hidrogenocarbonato de sodio.

30 En la siguiente etapa, se disolvieron 20,0 g del fluido de hidruro de silicona en 40,0 g de tolueno y se hicieron reaccionar con 1,3 g de anhídrido del ácido alilsuccínico en presencia de 0,6 g de un catalizador de Pt inmovilizado (0,2% en peso) sobre SiO₂ (de la publicación de patente WO2013/158272A1) en condiciones de reflujo. Después de 5 h de tiempo de reacción, los sólidos se separaron y el disolvente se eliminó al vacío (1 mbar, 40 °C). El producto se obtuvo como un líquido incoloro, transparente. El contenido de anhídrido unido a la cadena de polímero se determinó por RMN ¹H y ²⁹Si que era 0,38 mmol/g, mientras que el contenido de SiH restante se determinó que era 8,00 mmol/g. El polisiloxano funcional resultante contenía grupos SiH, D y grupos siloxi que contenían anhídrido succínico.

Ejemplo 21: Polisiloxano funcional A18 (invención)

40 Se preparó un fluido de hidruro de silicona de fórmula M^H₂D_{106,77}D^H_{105,43} en una reacción de equilibrio a 70 °C durante 2,5 h, a partir de octametilciclotetrasiloxano, tetrametildisiloxano, polimetilhidrosiloxano (SiH = 1,7% en peso) y ácido perfluoro-n-butanoico como catalizador. La neutralización del ácido se llevó a cabo con hidrogenocarbonato de sodio.

45 En la siguiente etapa, se disolvieron 20,0 g del fluido de hidruro de silicona en 35,5 g de tolueno y se hicieron reaccionar con 1,53 g de anhídrido del ácido alilsuccínico en presencia de 0,6 g de un catalizador de Pt inmovilizado (0,2% en peso) sobre SiO₂ (de la publicación de patente WO2013/158272A1) en condiciones de reflujo. Después de 5 h de tiempo de reacción, los sólidos se separaron y el disolvente se eliminó al vacío (1 mbar, 40 °C). El producto se obtuvo como un líquido incoloro, transparente. El contenido de anhídrido unido a la cadena de polímero se determinó por RMN ¹H y ²⁹Si que era 0,46 mmol/g, mientras que el contenido de SiH restante se determinó que era 6,35 mmol/g. El polisiloxano funcional resultante contenía grupos SiH, D y grupos siloxi que contenían anhídrido succínico.

50 El rendimiento de los polisiloxanos funcionales A4-A18 se ensayó usando una formulación típica de revestimientos desprendibles para papel compuesta por:

Componente	Peso (g)	
	Formulación A	Formulación B
Polidimetilsiloxano detenido con vinilo con una viscosidad de aprox. 250 mPa.s con 0,2% de etinilciclohexanol	99,00	99,00
Agente de reticulación de polimetilhidrosiloxano (1,032% en peso de SiH)	4,45	-
Agente de reticulación de polimetilhidrosiloxano (0,735% en peso de SiH)	-	5,80

ES 2 944 442 T3

Componente	Peso (g)	
Polidimetilsiloxano detenido con vinilo con una viscosidad de aprox. 250 mPa.s con 1000 ppm de catalizador de Pt	1,00	1,00
Aditivo de anclaje o aditivo comparativo	0,50	0,50

5 Los componentes se mezclaron completamente y la formulación se aplicó como revestimiento sobre papel cristal UPM Golden Biocoat (ancho de bobina = 800 mm, núcleo = 76 mm; N.º de pedido CH-5878964-02) con un peso de deposición de 1,2 g/m² usando la cuchilla de revestimiento de una máquina de revestimiento Mathis Lab. Todas las muestras se sometieron a las mismas condiciones de curado usando una temperatura de horno de 130 °C y 30 segundos como tiempo de curado.

10 El rendimiento de anclaje de las diferentes muestras preparadas se evaluó mediante una prueba de frotado con dedos sobre todas las muestras que se envejecieron a temperatura ambiente durante 24 horas. Además, las fuerzas de anclaje al sustrato de papel se cuantificaron mediante una prueba de anclaje¹, que proporciona una medida de la pérdida de peso del revestimiento de silicona eliminado como efecto de la abrasión mecánica (véase la tabla a continuación).

15 ¹Prueba de anclaje: Se presiona una muestra de papel (forma redonda; 10,0 cm²) con un peso de 4,4 kg con su superficie revestida sobre una tira de fieltro textil. Posteriormente, la muestra de papel se empuja (a temperatura ambiente) con una velocidad constante de 9,2 cm/s sobre la tira de fieltro hasta completar una distancia total de 70,0 cm. La tira de fieltro se reemplaza para cada muestra de ensayo para garantizar las mismas condiciones de abrasión. La pérdida de peso de la muestra de papel (peso antes y después de la prueba de abrasión) se toma como una medida de la fuerza de adhesión de la capa de revestimiento al sustrato. Es decir, una pérdida de 75% en peso de material por medio de la abrasión se refiere a 25% en peso de retención de material de prueba Ducal.

Evaluación del rendimiento de anclaje: Prueba de anclaje					
Polisiloxano funcional	Formulación	Rendimiento de curado	Prueba de frotado con dedos ^(b)	Prueba de anclaje, Retención de material (% en peso)	Conc. de anhídrido en mmol/g
A4 (invención)	A	Bueno	(+)	97	0,37
A5 (comp)	A	Malo	(-)	- ^(c)	0,26
A6 (comp)	A	No probado ^(a)	-	-	0,43
A7 (comp)	A	Bueno	(-)	84	2,63
A8 (comp)	A	Bueno	(-)	83	2,63
A9 (comp)	A	Bueno	(-)	41	3,95
A10 (comp)	A	Bueno	(- -)	9	2,70
A11 (comp)	A	Bueno	(-)	47	2,36
A12 (comp)	A	Bueno	(-)	41	1,49
A13 (invención)	A	Bueno	(+)	94	0,25
A14 (invención)	A	Bueno	(+)	94	0,49
A15 (invención)	A	Bueno	(++)	100	0,94
A16 (invención)	A	Bueno	(++)	94	0,34
A17 (invención)	B	Bueno	(++)	98	0,38
A18 (invención)	B	Bueno	(++)	97	0,46

^(a) Vida en anaquel limitada, El aditivo gelifica después de 1 semana de almacenamiento en condiciones ambiente, La formulación de revestimiento no se pudo preparar

^(b) Unido muy fuertemente (++) ; unido fuertemente (+) ; unido débilmente (-), unido muy débilmente (- -).

^(c) No es posible medir ya que el material no solidificó durante el procedimiento de curado.

20 El rendimiento del polisiloxano A4 funcional también se ensayó usando una formulación de revestimiento desprendible típica sobre un forro pelicular compuesto de:

Componente	Peso (g)	
	Formulación C	Formulación D
Polidimetilsiloxano detenido con vinilo con una viscosidad de aprox. 250 mPa.s con 0,2% de etilniclohexanol	97,00	97,00
Agente de reticulación de polimetilhidridosiloxano (1,032% en peso de SiH)	4,37	3,00
Polidimetilsiloxano detenido con vinilo con una viscosidad de aprox. 250 mPa.s con 1000 ppm de catalizador de Pt	3,00	3,00
Aditivo de anclaje o aditivo comparativo	-	2,00

ES 2 944 442 T3

Los componentes se mezclaron completamente y la formulación se aplicó como revestimiento sobre un PET Rexor de 23 micrómetros de espesor (sin tratamiento corona) con un peso de deposición de 1,2 g/m² usando la cuchilla de revestimiento de una máquina de revestimiento Mathis Lab. Todas las muestras se sometieron a las mismas condiciones de curado usando una temperatura de horno de 130 °C y 30 segundos como tiempo de curado.

- 5 El rendimiento de anclaje de las diferentes muestras preparadas se evaluó mediante una prueba de frotado con los dedos sobre todas las muestras que se envejecieron a temperatura ambiente durante 24 horas. Además, las fuerzas de anclaje al sustrato de PET se cuantificaron mediante una prueba de anclaje², que proporciona una medida de la pérdida de peso del revestimiento de silicona eliminado como efecto de la abrasión mecánica (véase la tabla a continuación).
- 10 ²Prueba de anclaje: Se presiona una muestra de PET (forma redonda; 10,0 cm²) con un peso de 4,4 kg con su superficie revestida sobre una tira de fieltro textil. Posteriormente, la muestra de PET se empuja (a temperatura ambiente) con una velocidad constante de 9,2 cm/s sobre la tira de fieltro hasta completar una distancia total de 70,0 cm. La tira de fieltro se reemplaza para cada muestra de prueba para garantizar las mismas condiciones de abrasión. La pérdida de peso de la muestra de PET (peso antes y después de la prueba de abrasión) se toma como una medida de la fuerza de adhesión de la capa de revestimiento al sustrato. Es decir, una pérdida de 75% en peso de material por medio de la abrasión se refiere a 25% en peso de retención de material de prueba Durlac.
- 15

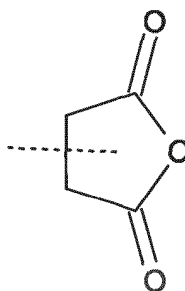
Evaluación del rendimiento de anclaje: Prueba de anclaje					
Polisiloxano funcional	Formulación	Rendimiento de curado	Prueba de frotado con dedos ^(b)	Prueba de anclaje, Retención de material (% en peso)	Conc. de anhídrido en mmol/g
Ninguno	C	Bueno	(--)	6	-
A4 (invención)	D	Bueno	(++)	96	0,37

^(b) Unido muy fuertemente (++); unido muy débilmente (- -).

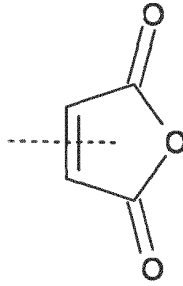
REIVINDICACIONES

- 5 1. Un poliorganosiloxano funcional que comprende al menos un grupo SiH, al menos un grupo diorganosiloxi, que no comprende un grupo anhídrido de ácido, y al menos un grupo siloxi que tiene al menos un grupo orgánico unido al átomo de silicio por un átomo de carbono, comprendiendo dicho grupo orgánico al menos un grupo anhídrido de ácido.
2. Un poliorganosiloxano funcional según la reivindicación anterior, en donde el poliorganosiloxano es un poliorganosiloxano lineal, que tiene preferiblemente al menos un grupo orgánico terminal que comprende un grupo anhídrido de ácido y/o al menos un grupo orgánico colgante que comprende un grupo anhídrido de ácido.
- 10 3. Un poliorganosiloxano funcional según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende unidades siloxi seleccionadas del grupo que consiste en:
- M: $R_3SiO_{1/2}$
- D: $R_2SiO_{2/2}$
- D^H: $R(H)SiO_{2/2}$
- M^H: $R_2(H)SiO_{1/2}$
- 15 M*: $R_2R^1SiO_{1/2}$
- D*: $RR^1SiO_{2/2}$
- T: $RSiO_{3/2}$
- T*: $R^1SiO_{3/2}$
- T^H: $HSiO_{3/2}$
- 20 Q: $SiO_{4/2}$
- en donde
- R representa un grupo orgánico,
- R1 representa un grupo orgánico, que comprende al menos uno, preferiblemente un grupo anhídrido de ácido, con la condición de que el poliorganosiloxano comprenda al menos una unidad siloxi seleccionada del grupo que consiste
- 25 en M*, D* y T*, al menos una unidad D'' siloxi y al menos una unidad D siloxi.
4. Un poliorganosiloxano funcional según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos 3, preferiblemente al menos 5, más preferiblemente al menos 8, todavía más preferiblemente al menos 10 unidades siloxi.
- 30 5. Un poliorganosiloxano funcional según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un grupo anhídrido de ácido en el grupo orgánico unido a un átomo de silicio por un átomo de carbono comprende al menos un grupo anhídrido de ácido seleccionado de las siguientes estructuras:

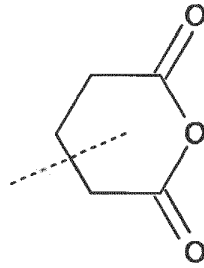
- un resto de anhídrido succínico de fórmula:



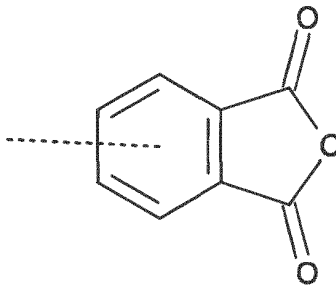
- un resto de anhídrido maleico de la fórmula:



- un resto de anhídrido glutárico de fórmula:



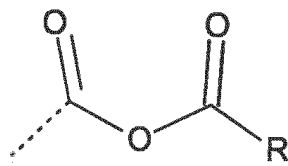
- un resto de anhídrido ftálico de fórmula:



5

o

- un resto de anhídrido no cíclico de fórmula,



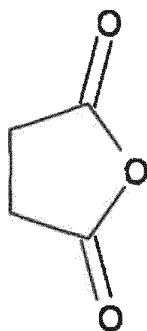
10

en donde las líneas de puntos en las fórmulas anteriores son un enlace simple a la parte restante del grupo orgánico que se une al átomo de silicio por un átomo de carbono, o según sea el caso, también pueden representar un enlace directo al átomo de silicio, y R es un grupo orgánico como se define antes, preferiblemente un grupo alquilo.

6. Un poliorganosiloxano funcional según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un grupo anhídrido de ácido se obtiene de la reacción de hidrosililación de un anhídrido insaturado con un grupo siloxi con función SiH.

15

7. Un poliorganosiloxano funcional según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un grupo anhídrido de ácido es un resto anhídrido succínico de fórmula:



cuyo resto puede ser mono o divalente y puede unirse a un átomo de silicio con un enlace simple o un grupo orgánico di o trivalente, preferiblemente el resto de anhídrido succínico es monovalente y está unido por un grupo orgánico divalente a un átomo de silicio.

- 5 8. Composiciones curables que comprenden al menos un poliorganosiloxano funcional según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo dichas composiciones curables preferiblemente:
- (A) al menos un poliorganosiloxano que tiene al menos dos restos hidrocarbilo insaturados,
- (B) al menos un poliorganohidrogenosiloxano,
- (C) al menos un catalizador de hidrosilación, que comprende un metal de transición,
- 10 (D) al menos un polisiloxano funcional como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
- (E) opcionalmente una o más cargas,
- (F) opcionalmente uno o más aditivos auxiliares.
9. Composiciones curadas obtenidas por curado de las composiciones curables según la reivindicación anterior.
- 15 10. Artículo compuesto, que comprende la composición curada según las reivindicaciones anteriores en contacto con al menos un sustrato seleccionado del grupo que consiste en sustratos metálicos, sustratos de vidrio, sustratos cerámicos, sustratos de papel, sustratos poliméricos, preferiblemente polietileno, polipropileno, policarbonatos y poliésteres, preferiblemente poli(tereftalatos de etileno) (PET).
- 20 11. Uso de las composiciones curables según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para la fabricación o el uso como revestimientos desprendibles, elastómeros, en particular, elastómeros autoadhesivos, materiales de unión (ópticos) y/o encapsulantes de silicona para dispositivos electrónicos.
12. Uso del polisiloxano funcional como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, como un promotor de adhesión, y/o para la fabricación de revestimientos desprendibles, artículos elastómeros, en particular artículos elastómeros autoadhesivos, encapsulantes de silicona para dispositivos electrónicos y materiales aglutinantes.
13. Un método de revestimiento de sustratos, que comprende:
- 25 a) aplicar una composición de revestimiento curable que comprende al menos un polisiloxano funcional como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores a al menos un sustrato, y
- b) curar la composición de revestimiento curable.
- 30 14. Un sustrato que tiene un revestimiento desprendible que se prepara a partir de las composiciones curables como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, eligiendo dicho sustrato de polietileno, polipropileno o PET, preferiblemente dicho sustrato que tiene un revestimiento desprendible elegido de películas, sustratos laminares o sustratos de papel, tales como papel polirrevestido, papel kraft polirrevestido (PE y/o PP), papel cristal, CCK (papel kraft revestido de arcilla), SCK (papel kraft supercalandrado), HCK (papel revestido de arcilla híbrida), pergamino MG (papel satinado a máquina) y papel para panadería.
- 35 15. Un sustrato en contacto con una composición de caucho de silicona que se prepara a partir de las composiciones curables definidas en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.