



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 314 273**

51 Int. Cl.:

C08G 77/12 (2006.01)

C08L 83/06 (2006.01)

C07F 7/21 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03790532 .0**

96 Fecha de presentación : **17.12.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1576034**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.09.2005**

54

Título: **Polímeros ramificados a partir de compuestos de órgano-hidrógeno-silicio.**

30

Prioridad: **20.12.2002 US 435902 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2009

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2009

73

Titular/es: **Dow Corning Corporation**
2200 West Salzburg Road
Midland, Michigan 48686-0994, US

72

Inventor/es: **Chapman, Brian, Douglas;**
Durfee, Loren, Dean;
Mitchell, Timothy, Paul;
Van Dort, Paul, Cornelius y
Tonge, James

74

Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 314 273 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

Polímeros ramificados a partir de compuestos de órgano-hidrógeno-silicio.

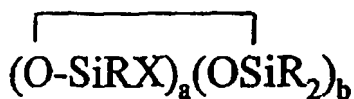
5 Esta invención se refiere a un método que comprende (1) el calentamiento en presencia de un catalizador de una mezcla que comprende (i) al menos un compuesto organohidrogenosilicio que como mínimo contiene un átomo de hidrógeno enlazado al silicio por molécula o un producto de reacción obtenido mediante mezcla, en presencia de un catalizador que contiene un metal del grupo del platino, de al menos un compuesto de organohidrogenosilicio que contiene al menos un átomo de hidrógeno enlazado al silicio por molécula y al menos un compuesto que tiene al menos una insaturación alifática, (ii) al menos un bloqueador terminal, y opcionalmente (iii) al menos un organosiloxano seleccionado de entre un hidrolizado o un ciclosiloxano, para provocar así la polimerización de los componentes (i), (ii) y opcionalmente (iii) con el fin de formar polímeros ramificados que contienen hidrógeno enlazado a silicio.

15 Son conocidos polímeros que contienen ramificaciones y métodos para su obtención. Sin embargo, debido a las materias primas generalmente utilizadas, es difícil controlar independientemente los numerosos parámetros de la arquitectura polimérica, lo que con frecuencia resulta especies poliméricas que tienen una funcionalidad no deseada en el grupo terminal. Además, las metodologías mencionadas en la literatura para la síntesis de polímeros ramificados utilizando componentes que contienen enlaces silicio-alquileo resultan en productos que presentan baja viscosidad, bajo Dp (grado de polimerización), bajo contenido en ramificaciones o alta viscosidad, alto Dp, alto contenido en ramificaciones. Un objeto de la presente invención es la utilización de un intermedio cíclico ramificado sin grupos terminales para controlar de forma independiente propiedades tales como ramificaciones, nivel del grupo terminal, identidad del grupo terminal y Dp. Otro objeto consiste es la producción de polímeros que contienen hidrógeno enlazado a silicio altamente ramificados, de alto Dp y baja viscosidad.

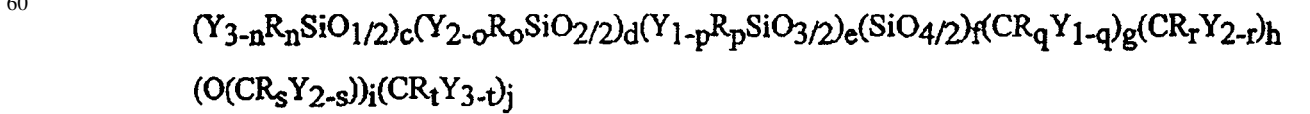
25 Esta invención se refiere a un método que comprende (1) el calentamiento en presencia de un catalizador de una mezcla que comprende (i) al menos un compuesto organohidrogenosilicio que contiene como mínimo un átomo de hidrógeno enlazado al silicio por molécula o un producto de reacción obtenido mediante la mezcla, en presencia de un catalizador que contiene un metal del grupo del platino, de al menos un compuesto organohidrogenosilicio que contiene como mínimo un átomo de hidrógeno enlazado al silicio por molécula y al menos un compuesto que tiene al menos una insaturación alifática, (ii) al menos un bloqueador terminal, y opcionalmente (iii) al menos un organosiloxano seleccionado de entre un hidrolizado o un ciclosiloxano, para provocar así la polimerización de los componentes (i), (ii) y opcionalmente (iii), con el fin de formar polímeros ramificados que contienen hidrógeno enlazado al silicio. Estos polímeros ramificados que contienen Si-H se pueden utilizar como tales o pueden ser hidrosililados antes de su utilización.

35 La presente invención es un método que comprende (1) el calentamiento, en presencia de un catalizador, de una mezcla que comprende

40 i) al menos un compuesto de organohidrogenosilicio que contiene como mínimo un átomo de hidrógeno enlazado al silicio por molécula o un producto de reacción obtenido mediante la mezcla, en presencia de un catalizador que contiene un metal del grupo del platino, de al menos un compuesto de organohidrogenosilicio que contiene como mínimo un átomo de hidrógeno enlazado al silicio por molécula y al menos un compuesto que tiene al menos una insaturación alifática, donde, en cada caso, el compuesto organohidrogenosilicio viene descrito por la fórmula (I)



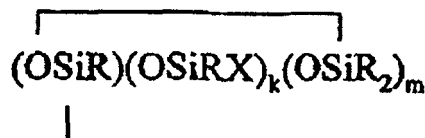
50 donde cada R se selecciona independientemente de entre un átomo de hidrógeno y un grupo hidrocarburo monovalente que comprende de 1 a 20 átomos de carbono libre de insaturaciones alifáticas, "a" es un número entero de 1 a 18, "b" es un número entero de 1 a 19, siendo a+b un número entero comprendido entre 3 y 20, cada X es un grupo funcional seleccionado independientemente elegido de entre un átomo de halógeno, un grupo éter, un grupo alcoxi, un grupo alcoxi éter, un grupo acilo o un grupo sililo, o un grupo -Z-R⁴, donde cada Z se selecciona independientemente de entre oxígeno y un grupo hidrocarburo divalente que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, seleccionándose cada grupo R⁴ independientemente de entre -BR_qY_{2-u}, -SiR_vY_{3-v} o un grupo descrito por la fórmula (II):



65 donde B indica boro, cada R es tal como se ha descrito anteriormente, la suma de c+d+e+f+g+h+i+j es al menos 2, n es un número entero de 0 a 3, o es un número entero de 0 a 2, p es un número entero de 0 a 1, q es un número entero de 0 a 1, r es un número entero de 0 a 2, s es un número entero de 0 a 2, t es

ES 2 314 273 T3

un número entero de 0 a 3, u es un número entero de 0 a 2, v es un número entero de 0 a 3, cada Y es un grupo funcional seleccionado independientemente elegido de entre un átomo de halógeno, un grupo éter, un grupo alcoxi, un grupo alcoxi éter, un grupo acilo o un grupo sililo, o un grupo Z-G, donde Z es tal como se ha descrito anteriormente, cada G es un ciclosiloxano descrito por la fórmula (III):



donde R y X son tal como se han descrito anteriormente, k es un número entero de 0 a 18, m es un número entero de 0 a 18, siendo k+m un número entero de 2 a 20, siempre que en la fórmula (II) uno de los grupos Y sea sustituido por el grupo Z que enlaza el grupo R⁴ al ciclosiloxano de fórmula (I), y siempre que, además, al menos un grupo X de la fórmula (I) sea un grupo -Z-R⁴;

ii) al menos un bloqueador terminal descrito por la fórmula (IV) R'₃SiO(MeR'SiO)_zSiR'₃, donde z varía entre 0 y 150 y cada R' se elige independientemente de entre hidrógeno, alquilo, arilo, alquenilo, dienilo o alquilos funcionales donde la funcionalidad puede ser flúor, fluoroéter, poliéter, éter, arilo, sililo, siloxi, carboxi, glicosidilo o acrilato, y opcionalmente

iii) al menos un organosiloxano elegido de entre un hidrolizado descrito por la fórmula (V) HO(MeR'SiO)_yH y un ciclosiloxano descrito por la fórmula (VI) (MeR'SiO)_y, donde y es un número entero de 3 a 30, y' es un número entero de 1 a 500, y cada R' es tal como se ha descrito anteriormente;

siempre que, cuando el componente (i) sea un producto de reacción y no contenga ningún enlace de hidrógeno enlazado a silicio, entonces al menos un R' del componente (ii) o (iii) es hidrógeno,

para provocar así la polimerización de los componentes (i), (ii), y opcionalmente (iii) con el fin de obtener para polímeros ramificados que contienen hidrógeno enlazado al silicio.

El componente (i) del presente método comprende al menos un compuesto organohidrogenosilicio que contiene como mínimo un átomo de hidrógeno enlazado al silicio por molécula tal como se describe en la fórmula (I) anterior o un producto de reacción obtenido mediante la mezcla, en presencia de un catalizador que contiene un metal del grupo del platino, de al menos un compuesto organohidrogenosilicio que contiene como mínimo un átomo de hidrógeno enlazado al silicio por molécula tal como se ha descrito anteriormente y al menos un compuesto que tiene como mínimo una insaturación alifática. Preferentemente el componente (i) es un producto de reacción tal como se ha descrito anteriormente.

Con respecto a los compuestos organohidrogenosilicio utilizados como componente (i) o utilizados para obtener el producto de reacción utilizado como componente (i) para el presente método, cada grupo R descrito en las fórmulas (I), (II) y (III) se selecciona, independientemente, de entre un átomo de hidrógeno y un grupo hidrocarburo monovalente que comprende de 1 a 20 átomos de carbono sin insaturación alifática. Cada grupo hidrocarburo monovalente de R puede ser lineal, ramificado o cíclico. Cada grupo de hidrocarburo monovalente de R puede estar no sustituido o sustituido con átomos de halógeno. El grupo hidrocarburo monovalente de R puede ser ilustrado por grupos alquilo, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, octilo, 3,3,3-trifluoropropilo, nonafluorobutiletilo, clorometilo y decilo, grupos cicloalifáticos, tal como ciclohexilo, grupos arilo, tales como fenilo, toliolo y xililo, clorofenilo, y grupos aralquilo, tales como bencilo, estirilo y alfametilistirilo. Preferentemente cada grupo R se selecciona, independientemente, de entre átomos de hidrógeno, grupos alquilo que comprenden de 1 a 8 átomos de carbono o grupos arilo que comprenden de 6 a 9 átomos de carbono. De forma especialmente preferente, cada grupo R se selecciona, independientemente, de entre hidrógeno, metilo, alfa-metilistirilo, 3,3,3-trifluoropropilo y nonafluorobutiletilo. Cada R puede ser idéntico o diferente, según se desee.

En la fórmula (I), "a" es un número entero de 1 a 18, "b" es un número entero de 1 a 19, preferentemente de 2 a 19, y a+b es un número entero de 3 a 20.

En las fórmulas (I) y (III) del compuesto organohidrogenosilicio, cada X es un grupo funcional seleccionado independientemente de entre un átomo de halógeno, un grupo éter, un grupo alcoxi, un grupo alcoxi éter, un grupo acilo o un grupo sililo, o un grupo -Z-R⁴.

Los grupos funcionales representados por X se seleccionan de entre átomos de halógeno, grupos éter, grupos alcoxi, grupos alcoxi éter, grupos acilo o grupos sililo. Ejemplos de grupos halo útiles incluyen cloro, flúor y bromo. Ejemplos de grupos alcoxi útiles incluyen metoxi, etoxi e isopropoxi. Ejemplos de grupos alcoxi éter útiles incluyen etilenglicol monopropil éter y etilenglicol monohexil éter. Otros grupos funcionales útiles son los derivados hidrosililados del grupo vinilo a partir de metil vinil éter, metil vinil cetona, acetato de vinilo, benzoato de vinilo, acrilato de vinilo, estearato de vinilo, decanoato de vinilo, metacrilato de vinilo, trimetilvinilsilano, trietilvinilsilano, viniltri-

ES 2 314 273 T3

metoxisilano, viniltriacetoxisilano, fenil vinil éter, fenil vinil cetona, y alil aldehído con un Si-H a partir del precursor siloxano de fórmulas (I) ó (III).

5 Cuando X es un grupo funcional, es preferente que cada X se seleccione, independientemente, de entre cloro, metoxi o isopropoxi. Cada X en las fórmulas (I) y (III) puede comprender también un grupo Z-R⁴. Es especialmente preferente que X sea un grupo -Z-R⁴.

10 Cada Z se selecciona, independientemente, de entre oxígeno y grupos hidrocarburo divalentes que comprenden de 2 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de grupo hidrocarburo divalente que comprenden de 2 a 20 átomos de carbono representados por Z incluyen grupos alquileo, tales como metileno, etileno, metilmetileno, propileno, isopropileno, butileno, pentileno, hexileno y octadecileno; grupos alquenoilo, tales como vinileno, alileno, butenileno y hexenileno, grupos arileno, tales como fenileno y xilileno; grupos aralquileo como bencileno; y grupos alcarileno como tolileno. Preferentemente, Z es un grupo hidrocarburo divalente que comprende de 2 a 18 átomos de carbono. Es especialmente preferente que Z sea un grupo alquileo, en particular un grupo alquileo que comprende de 2 a 8 átomos de carbono

15 Cada grupo R⁴ se selecciona de entre -BR_uY_{2-u}, -SiR_vY_{3-v}, o un grupo descrito por la fórmula (II): (Y_{3-n}R_nSiO_{1/2})_c (Y_{2-o}R_oSiO_{2/2})_d(Y_{1-p}R_pSiO_{3/2})_e (SiO_{4/2})_f(CR_qY_{1-q})_g(CR_rY_{2-r})_h(O(CR_sY_{2-s}))_i(CR_tY_{3-t})_j, donde R, Y, c, d, e, f, g, h, i, j, n, o, p, q, r, s, t, u, v son tal como se han descrito anteriormente, siempre que en la fórmula (II) uno de los grupos Y se haya reemplazado por el grupo Z que enlaza el grupo R⁴ al ciclosiloxano de fórmula (I).

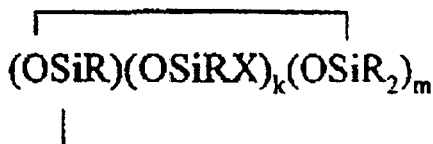
20 En la fórmula (II) del compuesto organohidrogenosilicio, la suma de c+d+e+f+g+h+i+j es de al menos 2, preferentemente de 2 a 5.300, en especial de 2 a 1.000. Preferentemente, el subíndice "c" es un número entero de 0 a 50, en especial de 2 a 15 y en particular de 2 a 10. Preferentemente el subíndice "d" es un número entero de 0 a 5.000, en especial de 0 a 1.000 y en particular de 1 a 50. Preferentemente, el subíndice "e" es un número entero de 0 a 48, en especial de 0 a 13 y en particular de 0 a 8. Preferentemente, el subíndice "f" es un número entero de 0 a 24, en especial de 0 a 6 y en particular de 0 a 4. Preferentemente, el subíndice "g" es un número entero de 0 a 50, en especial de 0 a 20 y en particular de 0 a 10. Preferentemente, el subíndice "h" es un número entero de 0 a 50, en especial de 0 a 20 y en particular de 0 a 10. Preferentemente, el subíndice "i" es un número entero de 0 a 50, en especial de 0 a 20 y en particular de 0 a 10. Preferentemente, el subíndice "j" es un número entero de 0 a 50, en especial de 0 a 15 y en particular de 0 a 10.

25 En la fórmula (II) del compuesto organohidrogenosilicio, "n" es un número entero de 0 a 3, preferentemente de 2 a 3; o es un número entero de 0 a 2, preferentemente de 1 a 2; "p" es un número entero de 0 a 1, preferentemente 1; "q" es un número entero de 0 a 1, preferentemente 1; "r" es un número entero de 0 a 2, preferentemente de 1 a 2; "s" es un número entero de 0 a 2, preferentemente de 1 a 2; y "t" es un número entero de 0 a 3, preferentemente de 2 a 3. A pesar de lo anterior, debido a que el grupo R⁴ tal como se describe en la fórmula (II) está unido al ciclosiloxano descrito por la fórmula (I) a través de un grupo Z, uno de los grupos Y presentes en el grupo R⁴ descrito por la fórmula (II) será reemplazado por un grupo Z.

30 Además de un grupo descrito por la fórmula (II), cada grupo R⁴ se selecciona, independientemente, de entre -BR_uY_{2-u} y -SiR_vY_{3-v}, donde B se refiere a boro, "u" es un número entero de 0 a 2, preferentemente de 1 a 2, y "v" es un número entero de 0 a 3, preferentemente de 2 a 3. Ejemplos de estos grupos R⁴ son derivados de borano o silanos, por ejemplo trivinilborano, dialildimetilsilano, divinildimetilsilano y viniltrimetilsilano.

35 Cada Y de R⁴ es un grupo funcional independientemente seleccionado elegido de entre un átomo de halógeno, un grupo éter, un grupo alcoxi, un grupo alcoxi éter, un grupo acilo o un grupo sililo, o un grupo -Z-G. Los grupos funcionales se ilustran tal como se ha descrito anteriormente para X. El grupo Z también es tal como se ha descrito anteriormente.

40 Cada G es un ciclosiloxano descrito por la fórmula (III):



45 donde R y X son tal como se han descrito anteriormente, k es un número entero de 0 a 18, m es un número entero de 0 a 18 y k+m es un número entero de 2 a 20.

50 En la fórmula (III) del compuesto organohidrogenosilicio, cada k es un número entero de 0 a 18, preferentemente de 1 a 3.

55 En la fórmula (III) del compuesto organohidrogenosilicio, cada m es un número entero de 0 a 18, preferentemente de 1 a 10, en especial de 2 a 4.

ES 2 314 273 T3

La suma k+m es un número entero de 2 a 20, preferentemente de 2 a 6, en especial de 2 a 5.

El grupo Y de fórmula (II) es preferentemente un grupo -Z-G. Aunque no es necesario que existan grupos -Z-G en los compuestos de organohidrogenosilicio útiles en el presente método, es preferente que, en promedio, las moléculas de organohidrogenosilicio contengan al menos 1 grupo -Z-G, en especial al menos 2 grupos -Z-G.

El grupo R⁴ descrito por la fórmula (II) puede ser lineal, cíclico, ramificado o resinoso. El grupo R⁴ descrito por la fórmula (II) puede ser un material de siloxano en el que las unidades de la cadena polimérica contienen solamente unidades siloxano, o puede ser una mezcla de unidades siloxano con unidades de hidrocarburo o unidades de oxihidrocarburo, donde oxihidrocarburo se refiere a un grupo hidrocarburo que incluye también al menos un átomo de oxígeno, o puede ser un material de hidrocarburo en el que las unidades de la cadena polimérica contienen solamente unidades hidrocarburo o unidades oxihidrocarburo. Preferentemente, el grupo R⁴ comprende unidades de hidrocarburo, unidades de oxihidrocarburo o unidades siloxano, en especial unidades siloxano.

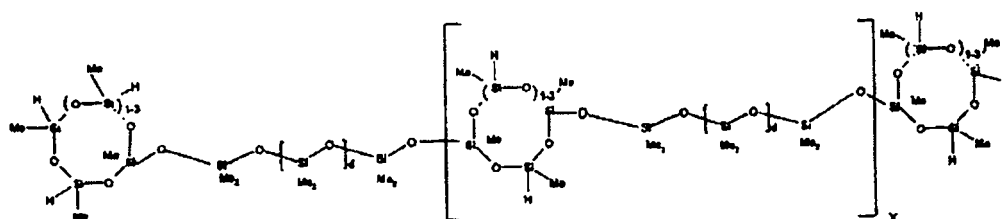
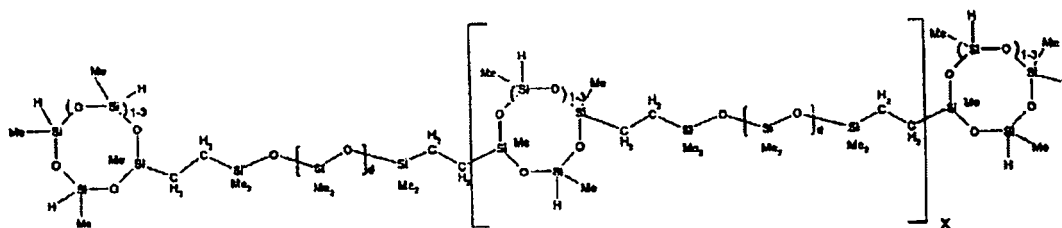
Ejemplos de grupos R⁴ preferentes descritos por la fórmula (II) incluyen -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -O(CH₂CH₂O)_{z'}-, donde z' = 1-100, -O(CH₂CH₂CH₂O)_{z''}-, donde z'' = 1-100, y grupos siloxano descritos por -R₂SiO (R₂SiO)_dSiR₂-Z-G, -R₂SiOSiR₃, -R₂SiOSiR₂-Y, -RSi(OSiR₃)₂, donde "d" es un número entero de 1 a 50 y Z, G y R son tal como se han descrito anteriormente. Grupos R⁴ especialmente preferentes son grupos siloxano tal como se han descrito anteriormente cuando R es metilo, y "d" es un promedio de 8.

Con respecto a los compuestos organohidrogenosilicio útiles en el presente método, es preferente que al menos un grupo X de fórmula (I) sea un grupo -Z-R⁴.

También es preferente que los compuestos organohidrogenosilicio tengan una viscosidad de 5 a 50.000 mPa·s, en especial de 10 a 10.000 mPa·s y en particular de 25 a 2.000 mPa·s.

Los compuestos organohidrogenosilicio utilizados para hacer como componente (i) o utilizados para hacer el producto de reacción utilizado como componente (i) en el presente método contienen al menos un átomo de hidrógeno enlazado al silicio por molécula. Preferentemente, los compuestos organohidrogenosilicio contienen al menos 2 átomos de hidrógeno enlazados al silicio por molécula. De forma especialmente preferente, los compuestos organohidrogenosilicio contienen al menos 3 átomos de hidrógeno enlazados al silicio por molécula. Los compuestos de organohidrogenosilicio pueden ser una sola especie o una mezcla de distintas especies.

Ejemplos de tipos de compuestos organohidrogenosilicio incluidos en el alcance de la presente invención son los siguientes, donde Me es metilo, d (que es igual a d₁ + d₂) es tal como se ha descrito anteriormente, y x puede oscilar entre 1 y 100; preferentemente entre 1 y 20.



5

10

15

20

25

30

35

40

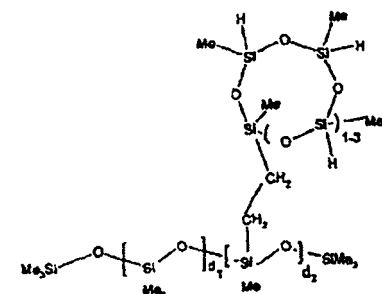
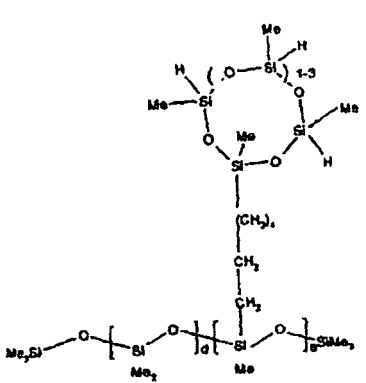
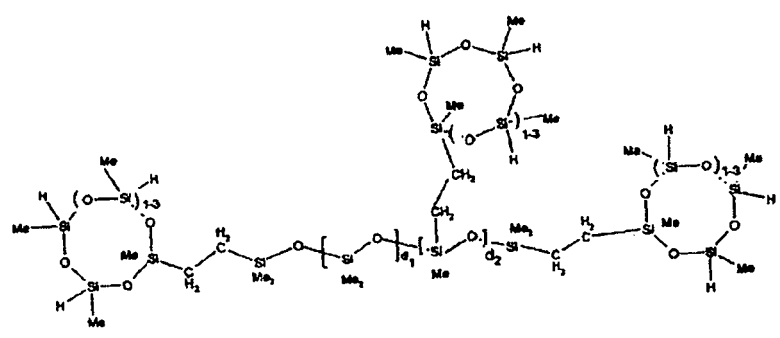
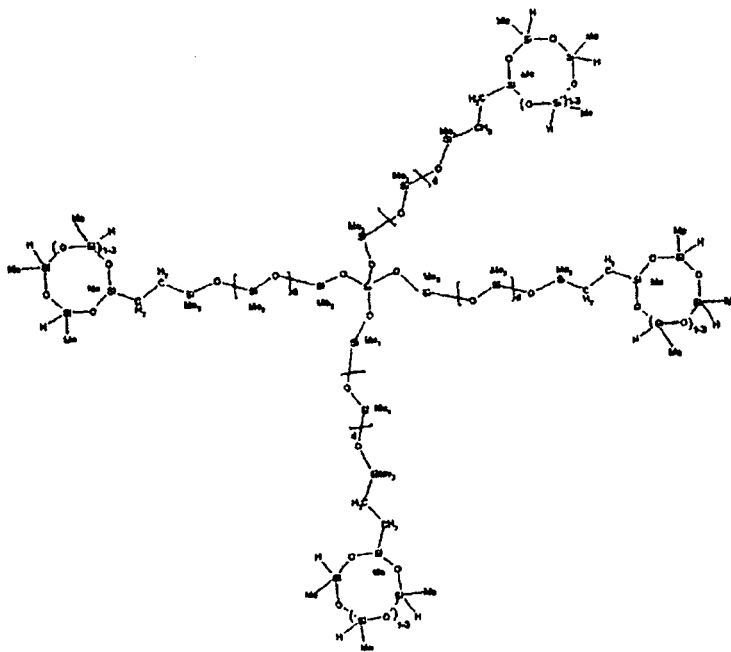
45

50

55

60

65



5

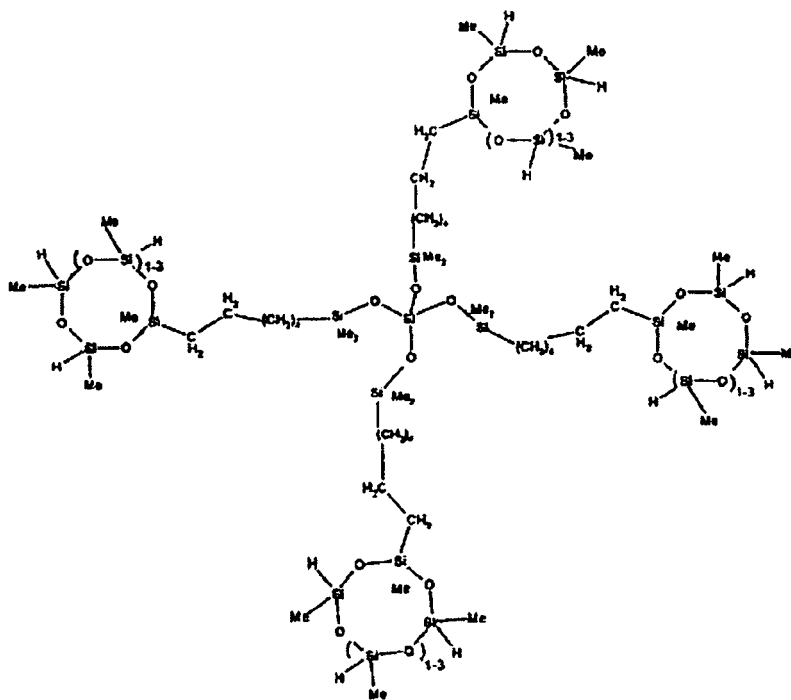
10

15

20

25

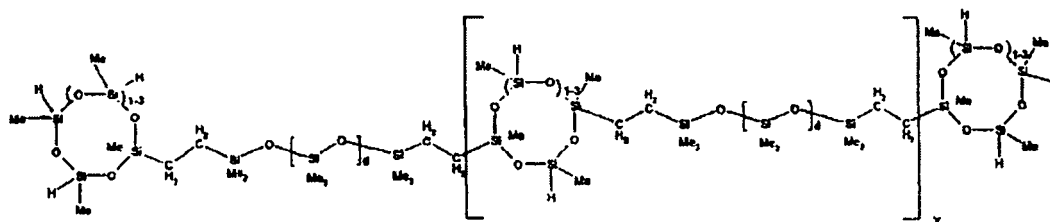
30



Los compuestos organohidrogenosilicio descritos por la fórmula (I) especialmente preferentes son los siguientes, donde Me es metilo, d es un promedio de 8 y x es un número entero entre 0 y 15:

35

40



45

50

55

60

Los compuestos organohidrogenosilicio se pueden obtener de manera sencilla, por ejemplo mediante un acoplamiento catalizado por platino de (A) órgano-hidrógeno-ciclosiloxanos que tienen al menos 2 grupos Si-H por molécula con (B) un reactivo que contiene al menos una insaturación alifática, una funcionalidad hidroxilo o una mezcla de ambos, a temperaturas de 20 a 150°C. Generalmente, la proporción de Si-H con respecto a la insaturación alifática o de Si-H con respecto a la funcionalidad hidroxilo que sirve para preparar los compuestos organohidrogenosilicio útiles en el presente método es al menos 2,5:1.

En la solicitud de patente de Estados Unidos N° 60/377.425 y en la solicitud PCT N° US03/13203, que se incorporan aquí como referencia, se describen diversos compuestos de organohidrogenosilicio, así como métodos para su fabricación. El producto deseado depende no sólo de los reactivos sino también de la estequiometría de la reacción. La reacción se puede llevar a cabo mediante premezcla de los reactivos, seguida de catálisis o mediante la utilización de uno de los reactivos como reactivo de control. Debido a que se desea someter a reacción grupos alifáticamente insaturados o grupos hidroxilo de forma aleatoria con el mayor número posible de moléculas que contienen Si-H como sea posible, la reacción se puede llevar a cabo mediante la premezcla de los componentes (A) y (B), tal como se han descrito anteriormente, y luego catálisis de la premezcla; mediante la precatálisis del componente (A) seguida de la introducción controlada del componente (B), mediante la precatálisis del componente (B) y luego la adición de esta premezcla al componente (A), o mediante un término intermedio de estos tres extremos.

Los compuestos que tienen al menos una insaturación alifática utilizados para fabricar el producto de reacción del componente (i) pueden ser lineales ramificados, resinosos o cíclicos y pueden ser monómeros o polímeros (incluyendo copolímeros, terpolímeros, etc.), siempre que haya al menos una insaturación alifática. Los compuestos que contienen la insaturación alifática tienen insaturación alqueno (también descrita como olefínica) o alquínico (también descrita como acetilénica). Estos compuestos son bien conocidos en la técnica de la hidrosililación y se describen en patentes tales como la patente de Estados Unidos N° 3.159.662 (Ashby), la patente de Estados Unidos N° 3.220.972 (Lamo-reaux) y la patente de Estados Unidos N° 3.410.886 (Joy), incorporándose las descripciones de dichos compuestos

65

ES 2 314 273 T3

aquí como referencia. En los casos donde estos compuestos insaturados contienen elementos distintos del carbono e hidrógeno, es preferente que estos elementos sean oxígeno, nitrógeno, silicio, un halógeno o una combinación de los mismos.

5 El compuesto alifáticamente insaturado puede contener uno o más enlaces múltiples carbono-carbono. Ejemplos representativos de hidrocarburos alifáticamente insaturados que se pueden emplear incluyen monoolefinas, por ejemplo eteno (etileno), propeno, 1-penteno y 1-hexeno, diolefinas, por ejemplo divinilbenceno, butadieno, 1,5-hexadieno y 1-buten-3-ino, cicloolefinas, por ejemplo ciclohexeno y ciclohepteno, y monoalquinos, por ejemplo acetileno, propino y 1-hexino.

10 Se pueden utilizar también compuestos alifáticamente insaturados que contienen oxígeno, en especial aquellos donde la insaturación es etilénica, tal como etil vinil éter, divinil éter, fenil vinil éter, monoalil éter o etilenglicol, alil aldehído, metil vinil cetona, fenil vinil cetona, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo, acrilato de alilo, metacrilato de metilo, metacrilato de alilo, ácido vinilacético, acetato de vinilo y ácido linoléico.

15 Compuestos heterocíclicos que contienen insaturaciones alifáticas en el anillo, tales como dihidrofurano y dihidropirano, son también adecuados para su reacción con los compuestos de organohidrogenosilicio.

20 Se pueden emplear derivados halogenados de los compuestos alifáticamente insaturados mencionados anteriormente, incluyendo cloruros de acilo, así como compuestos que contienen un sustituyente halógeno sobre un átomo de carbono distinto de un átomo de carbono carbonilo. Estos compuestos que contienen halógeno incluyen, por ejemplo, cloruro de vinilo y vinilclorofenil ésteres.

25 Los compuestos insaturados que contienen sustituyentes nitrógeno, tales como acrilonitrilo, N-vinilpirrolidona, cianuro de alquilo y nitroetileno, son también útiles.

30 Otros compuestos útiles en la fabricación del componente (i) incluyen polímeros (incluidos copolímeros, terpolímeros, etc.) de los distintos compuestos descritos anteriormente, siempre que haya al menos una insaturación alifática. Como ejemplos se incluyen polímeros derivados de unidades de repetición oxihidrocarburo, tales como polímeros de poli(alquilenglicol) con uno o dos grupos terminales aliloxi o viniloxi. Ejemplos comunes son polímeros y copolímeros de etilenglicol y/o propilenglicol.

35 Otro tipo útil de compuesto que se puede someter a reacción con los compuestos de organohidrogenosilicio es aquel que contiene silicio, tal como aquellos compuestos comúnmente denominados compuestos organosilicio. Los compuestos organosilicio útiles tienen al menos un grupo alifáticamente insaturado unido al silicio por molécula. Los compuestos organosilicio alifáticamente insaturados incluyen silanos, siloxanos, silazanos, así como materiales monoméricos o poliméricos que contienen átomos de silicio unidos a grupos hidrocarbilo, tales como grupos alquilenos o polialquilenos o grupos arileno. Compuestos orgánicos de silicio modificados que sirven para fabricar el componente (i) incluyen los monómeros o polímeros orgánicos tales como los descritos anteriormente que tienen al menos un átomo de silicio unido como un segmento silano o siloxano. Las unidades que contienen silicio pueden contener insaturaciones alifáticas y unirse en las posiciones terminales y/o laterales en la cadena de polímeros orgánicos o como copolímeros.

45 Los silanos útiles en la presente invención se pueden describir mediante la fórmula (VII)



50 donde cada R^1 es un grupo hidrocarburo monovalente seleccionado independientemente que comprende de 1 a 20 átomos de carbono libres de insaturaciones alifáticas, cada Q se selecciona independientemente de un grupo hidrocarburo monovalente que comprende de 2 a 20 átomos de carbono con al menos una insaturación alifática, de un grupo oxihidrocarburo monovalente que comprende de 2 a 20 átomos de carbono con al menos una insaturación alifática, de un átomo de halógeno, un grupo alcoxi o un grupo acilo, siempre que al menos un grupo Q tenga al menos una insaturación alifática, y "w" es un número entero de 0 a 3.

55 Ejemplos de silanos incluyen viniltrimetilsilano, vinildimetilclorosilano, vinilmetildiclorosilano, hexenildimetilclorosilano y hexenilmetildiclorosilano, así como viniltriacetoxisilano.

60 Ejemplos de polímeros orgánicos de silano modificado son polímeros sililados procedentes de olefinas, isomonoolefinas, dienos, óxidos de etileno o de propileno y monómeros vinil aromáticos de 2 a 20 átomos de carbono, tales como copolímeros injertados con silano de isomonoolefinas y los monómeros vinil aromáticos tal como los descritos en las patentes de Estados Unidos N° 6.177.519 y 5.426.167. Otros polímeros orgánicos de silicio modificados representativos son, pero no se limitan a, polímeros alquensiloxi funcionales tales como los polímeros orgánicos de vinilsiloxi-, alilsiloxi- y hexenilsiloxi- y copolímeros en bloque siloxano-orgánico.

65 Ejemplos de polímeros de organosilicio y polímeros orgánicos de silicio modificados incluyen copolímeros de polidimetilsiloxano-polimetilvinilsiloxano terminados en trimetilsiloxi, copolímeros de polidimetilsiloxano-polimetilhexenilsiloxano terminados en trimetilsiloxi, polímeros de polimetilvinilsiloxano terminados en trimetilsiloxi, polímeros

ES 2 314 273 T3

de polimetilhexenilsiloxano terminados en trimetilsiloxi, polímeros de polidimetilsiloxano con una o dos terminaciones en vinilo o hexenilo, polímeros de poli(dimetilsiloxano-monometilsilsesquioxano) con una o múltiples terminaciones en vinilo o hexenilo, polímeros de poli(dimetilsiloxano-vinilmethylsiloxano-metilsilsesquioxano) terminados en trimetilsiloxi, polímeros de poli(dimetilsiloxano-hexenilmethylsiloxano-metilsilsesquioxano) terminados en trimetilsiloxi, copolímeros de poli(dimetilsiloxano-silicato) con una o múltiples terminaciones en vinilo o hexenilo, copolímeros de poli(dimetilsiloxano-vinilmethylsiloxano-silicato) terminados en trimetilsiloxi y copolímeros de poli(dimetilsiloxano-hexenilmethylsiloxano-silicato) terminados en trimetilsiloxi, copolímeros de poli(dimetilsiloxano-hidrocarbilo) con una o dos terminaciones en vinilo o hexenilo, copolímeros en bloque de poli(dimetilsiloxano-polioxialquileno) con una o dos terminaciones en vinilo o hexenilo, copolímeros en bloque de poliisobutileno y polidimetilsiloxano-poliisobutileno con una o dos terminaciones en alqueno.

Para obtener el producto de reacción del componente (i), se somete a reacción al menos un compuesto que tiene al menos una insaturación alifática con los compuestos organohidrogenosilicio descritos anteriormente. Por tanto, se puede utilizar un compuesto que tiene al menos una saturación alifática o una mezcla de distintos compuestos. Además, el compuesto puede tener también una o más insaturaciones alifáticas. En las realizaciones preferentes, el compuesto comprende al menos un compuesto que tiene al menos una insaturación alifática. Es especialmente preferente la utilización de un único tipo de compuesto con una insaturación alifática.

Los compuestos que comprenden al menos una insaturación alifática pueden ser de una sola especie o una mezcla de distintas especies. Se dispone de ellos comercialmente o se pueden fabricar según métodos conocidos en la técnica.

El catalizador que contiene un metal del grupo del platino para catalizar la reacción de hidrosililación entre el compuesto de organohidrogenosilicio y el compuesto que tiene al menos una insaturación alifática para dar el producto de reacción del componente (i) comprende cualquier catalizador típicamente empleado para reacciones de hidrosililación. Por grupo del platino se entiende rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino y complejos de los mismos. Los catalizadores que contienen un metal del grupo del platino útiles para preparar las composiciones de la presente invención son los complejos de platino preparados según Willing en la patente de Estados Unidos N° 3.419.593 y Brown y col., patente de Estados Unidos N° 5.175.325, incorporándose aquí cada una de ellas como referencia para mostrar estos complejos y su preparación. Se pueden encontrar otros ejemplos de catalizadores útiles que contienen un metal del grupo del platino en Lee y col., patente de Estados Unidos N° 3.989.668; Chang y col., patente de Estados Unidos N° 5.036.117; Ashby, patente de Estados Unidos N° 3.159.601; Lamoreaux, patente de Estados Unidos N° 3.220.972; Chalk y col., patente de Estados Unidos N° 3.296.291; Modic, patente de Estados Unidos N° 3.516.946; Karstedt, patente de Estados Unidos N° 3.814.730; y Chandra y col., patente de Estados Unidos N° 3.928.629, todas ellas incorporadas aquí como referencia para mostrar catalizadores útiles que contienen un metal del grupo del platino, así como los métodos para su preparación. El catalizador que contiene platino puede ser platino metal, platino metal depositado sobre un soporte tal como gel de sílice o carbón vegetal en polvo, o un compuesto o complejo de un metal del grupo del platino. Los catalizadores preferentes que contienen platino incluyen ácido cloroplatínico, en su forma de hexahidrato o su forma anhidra, y/o un catalizador que contiene platino que se obtiene mediante un método que comprende la reacción de ácido cloroplatínico con un compuesto organosilicio alifáticamente insaturado tal como diviniltetrametildisiloxano, o complejos alqueno-platino-sililo tal como se describen en la solicitud de patentes de Estados Unidos N° 10/017229, registrada a 7 de diciembre de 2001, tal como (COD)Pt(SiMeCl₂)₂, donde COD es 1,5-ciclooctadieno y Me es metilo. Estos complejos alqueno-platino-sililo se pueden preparar, por ejemplo, mediante la mezcla de 0,015 mol de (COD)PtCl₂ con 0,045 mol de COD y 0,0612 mol de HMeSiCl₂.

La cantidad apropiada de catalizador que contiene un metal del grupo del platino dependerá del catalizador particular empleado. El catalizador de platino debe estar presente en una cantidad suficiente para proporcionar al menos 2 partes por millón (ppm), preferentemente de 5 a 200 ppm de platino, en base al porcentaje en peso total de sólidos (todos los ingredientes no disolventes) en la composición. Es especialmente preferente que el platino esté presente en una cantidad suficiente para proporcionar de 5 a 150 ppm en peso de platino en base a lo mismo. El catalizador puede ser añadido como especie única o como mezcla de dos o más especies diferentes. Es preferente la adición del catalizador como especie única. Se dispone comercialmente del catalizador que contiene un metal del grupo del platino o se puede fabricar según métodos conocidos en la técnica.

El producto de reacción que sirve como componente (i) del presente método se prepara mediante mezclado de los compuestos organohidrogenosilicio tal como se ha descrito anteriormente con al menos un compuesto que tiene al menos una insaturación alifática, tal como se ha descrito anteriormente, en presencia de un catalizador del grupo del platino. La proporción entre la insaturación alifática y Si-H puede ser de 100 a 0,01, preferentemente de 1,5 a 1. Es especialmente preferente añadir una proporción suficiente de insaturación alifática con respecto a Si-H para que todos los enlaces de hidrógeno unidos al silicio en el compuesto organohidrogenosilicio reaccionen. Estos materiales se pueden mezclar conjuntamente utilizando cualquier medio de mezcla adecuado, tal como una espátula, un rodillo de tambor, un agitador mecánico, un laminador de tres cilindros, un mezclador de paletas sigma, una amasadora de pan y un laminador de dos cilindros. La temperatura de la reacción no se especifica con exactitud, pero generalmente se encuentra en el rango de aproximadamente 20° a 150°C. El tiempo de reacción tampoco es crítico y generalmente viene determinado por la velocidad de adición del reactivo de control. Opcionalmente, la reacción se puede llevar a cabo utilizando los disolventes habituales, tales como tolueno, xileno, metil isobutil cetona y heptano.

Antes de empezar el presente método, puede resultar deseable eliminar todo platino residual de la reacción de hidrosililación utilizada para la preparación de los compuestos de organohidrogenosilicio y/o del producto de reacción

ES 2 314 273 T3

del componente (i) con el fin de reducir la posibilidad de hidrólisis o autocondensación de cualquier enlace Si-H vía catálisis del platino. Cualquier método estándar de desactivación/eliminación es aceptable, incluyendo la adición de inhibición por moléculas orgánicas, agentes de unión a base de Lewis que contienen grupos N, S o P, filtración por medios de complejación tal como negro de humo o una combinación de estas técnicas.

El componente (ii) del presente método comprende al menos un bloqueador terminal descrito por la fórmula (IV) $R'_3SiO(MeR'SiO)_zSiR'_3$, donde z oscila entre 0 y 150 y R' se selecciona, independientemente, de entre hidrógeno, alquilo, arilo, alquenilo, dienilo o alquilos funcionales donde la funcionalidad puede ser flúor, fluoéter, poliéter, éter, arilo, sililo, siloxi, carboxi, glicosidilo o acrilato.

Como ejemplos de grupos alquilo R' se incluyen aquellos de fórmula C_nH_{2n+1} , donde n es un número entero de 1 a 30; grupos cicloalifáticos tales como ciclohexilo, puentes alquilo multivalentes tales como los procedentes de trivinilciclohexano o dienos doblemente reaccionados. Ejemplos de grupos alquenilo incluyen vinilo y alquenilos superiores, tales como 5-hexenilo, 6-heptenilo, 7-octenilo, 8-nonenilo, 9-decenilo, 10-undecenilo y ciclohexeniletilo. Ejemplos de sustitución dienilo incluyen 4,7-octadienilo, 5,8-nonadienilo, 5,9-decadienilo, 6,11-dodecadienilo y 4,8-nonadienilo. Ejemplos de grupos arilo incluyen fenilo, toliilo y xililo. Ejemplos de alquilos funcionales incluyen fluoroalquilos tales como clorometilo, trifluoropropilo y hexafluorobutiletilo; fluoroalquil éteres tales como $-CH_2CH_2CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_nCF_3$ donde n es un número entero de 1 a 10; poliéteres tales como monoalil polialquilenglicol éter, monovinil polialquilenglicol éter, alilmetil polialquilenglicol éter, vinilmetil polialquilenglicol éter, polialquilenglicol alil acetato y polialquilenglicol vinil acetato; aralquilos tales como bencilo, estirilo y alfa-metilestirilo; alquilsililos tales como metiltrimetilsilano y hexiltrimetilsilano; alquilsiloxanos tales como etilpentametildisiloxano o hexilpentametildisiloxano; acrilatos tales como metacrilato de alilo; éteres tales como vinil fenil éter; acetatos tales como acetato de vinilo; glicosidilos tales como alilglucósidos de fórmula general alil- $C_5H_5(OR)_4$. Preferentemente, cada R' se selecciona independientemente de entre H, alquilo, arilo, fluoroalquilo, fluoroalquil éter, alquenilo o polialquenilglicol. De forma especialmente preferente, cada R' se selecciona independientemente de entre H, alquilo, fluoroalquilo o alquenilo. Cada R' puede ser idéntico o diferente, según se desee.

El subíndice "z" es un número entero de 0 a 150. Preferentemente, "z" es un número entero de 0 a 50. En especial, z es un número entero de 0 a 8.

Se puede añadir el componente (ii) en cantidades de 0,5 a 5.000 partes en peso por 100 partes en peso del componente (i), preferentemente de 3 a 1.000 partes en peso sobre la misma base y en especial de 10 a 150 partes en peso sobre la misma base. El componente (ii) puede ser una especie única o una mezcla de distintas especies. El componente (ii) está comercialmente disponible o se puede fabricar según métodos conocidos en la técnica.

El componente opcional (iii) del presente método comprende al menos un organosiloxano seleccionado de entre un hidrolizado descrito por la fórmula (V) $HO(MeR'SiO)_yH$ o un ciclosiloxano descrito por la fórmula (VI) $(MeR'SiO)_y$, donde y es un número entero de 3 a 30, y' es un número entero de 1 a 500 y cada R' se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo, arilo, alquenilo, dienilo o alquilos funcionales donde la funcionalidad puede ser flúor, fluoéter, poliéter, éter, arilo, sililo, siloxi, carboxi, glicosidilo o acrilato. Este componente puede añadirse cuando sea necesaria silicona adicional para ampliar el peso molecular o aumentar el grado de polimerización.

Cada grupo R' de en las fórmulas (V) y (VI) se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo, arilo, alquenilo, dienilo o alquilos funcionales, donde la funcionalidad puede ser flúor, fluoéter, poliéter, éter, arilo, sililo, siloxi, carboxi, glicosidilo o acrilato. Ejemplos de grupos R' útiles son los que se han descrito anteriormente.

El subíndice "y" es un número entero de 3 a 30, preferentemente de 3 a 10. El subíndice y' es un número entero de 1 a 500, preferentemente de 1 a 200.

El componente (iii) se puede añadir en cantidades de 0 a 45.000 partes en peso por 100 partes en peso del componente (i), preferentemente de 0 a 1.000 partes en peso sobre la misma base, en especial de 100 a 1.000 partes en peso sobre la misma base. El componente (iii) puede ser una especie única o una mezcla de distintas especies. Puede comprender también materiales descritos únicamente por la fórmula (V) o la fórmula (VI) o mezclas de los mismos. El componente (iii) está disponible comercialmente o se puede elaborar según métodos conocidos en la técnica.

Preferentemente, el componente (i) es un producto de reacción y no contiene ningún enlace de hidrógeno enlazado a silicio, entonces al menos un R' del componente (ii) o (iii) es hidrógeno, así que se forman polímeros ramificados que contienen Si-H.

Aunque se han descrito anteriormente grupos funcionales específicos, generalmente la única limitación en el grupo funcional es la capacidad del grupo funcional particular para soportar las condiciones deseadas de equilibrio empleadas. Los entendidos en la técnica pueden seleccionar la combinación de funcionalidad, catalizador y condiciones adecuadas para asegurar la reacción.

El catalizador utilizado en el presente método puede ser cualquiera de una amplia variedad de catalizadores ácidos conocidos en la técnica por ser útiles para la polimerización por apertura de anillo de ciclosiloxanos. Ejemplos de algunos tipos apropiados de catalizadores para los equilibrios de Si-H funcionales incluyen ácido sulfúrico, ácido

ES 2 314 273 T3

trifluorometanosulfónico, fosfacenos ácidos, arcillas ácidas y resinas de intercambio iónico ácidas. El catalizador preferente incluye ácido tríflico y las resinas de intercambio iónico ácidas.

La cantidad de catalizador, excluido todo material de soporte inerte, se encuentra en un intervalos útiles de aproximadamente 10 partes por millón (ppm) a 2 partes en peso, en base al porcentaje de peso total de sólidos (todos los ingredientes no disolventes) en la composición. Aunque la polimerización se puede conseguir utilizando más o menos estas cantidades de catalizador ácido, esto no es práctico, ya que en el primer caso se necesitarían cantidades excesivas de ácido para la neutralización del catalizador al final de la reacción, mientras que en el último caso, el uso sólo de cantidades mínimas de catalizador podría dificultar su eficacia en la reacción inicial.

El catalizador puede ser una especie única o una mezcla de distintas especies. El componente (ii) está comercialmente disponible o se puede fabricar según métodos conocidos en la técnica.

Excepto por la presencia de los compuestos organohidrogenosilicio utilizados como componente (i) o utilizados para fabricar el producto de reacción del componente (i) en el método para preparar polímeros ramificados según esta invención, el método empleado aquí es generalmente conocido en la técnica. La patente de Estados Unidos N° 2.868.766, la patente de Estados Unidos N° 2.994.684 y la patente de Estados Unidos N° 3.002.951, cada una incorporada aquí como referencia, se refieren a métodos para elaborar varios tipos de polímeros mediante polimerización y copolimerización de especies de siloxano de tipo cíclico a temperaturas elevadas, en presencia de un catalizador, durante un tiempo suficiente para obtener el grado deseado de polimerización.

Así, por ejemplo, la polimerización de los componentes (i), (ii) y opcionalmente (iii) se puede llevar a cabo a una temperatura que oscila entre 30 y 250°C durante un tiempo que oscila entre 5 minutos y tres días. Generalmente, la polimerización se puede acelerar aumentando la temperatura de reacción.

Aunque preferentemente la reacción se lleva a cabo en ausencia de disolventes, ésta se puede realizar en presencia de disolventes tales como acetonitrilo, dimetilformamida, decahidronaftaleno, tolueno, *p*-clorotolueno, *o*-diclorobenceno, tetrahidrofurano, xileno, sulfóxido de dimetilo o dibutil éter, si así se desea.

Cualquiera de los componentes esenciales y opcionales utilizados para llevar a cabo la reacción de polimerización se puede combinar en las cantidades estequiométricas necesarias para lograr la distribución deseada de unidades de repetición en la cadena polimérica de la composición polimérica.

Los polímeros ramificados que contienen Si-H elaborados según el presente método se pueden utilizar como tales o, además, se pueden someter a reacción. Un paso opcional (2) del presente método consiste en someter a hidrosililación los polímeros ramificados que contienen Si-H producidos en el paso (1) para formar polímeros ramificados. Esta paso (2) comprende la mezcla, en presencia de un catalizador que contiene un metal del grupo del platino, de los polímeros del paso (1) con (iv) al menos un material que tiene al menos una insaturación alifática.

El componente (iv) comprende al menos un material que tiene como mínimo una insaturación alifática. Los materiales del componente (iv) pueden ser lineales, ramificados, resinosos o cíclicos y pueden ser monómeros o polímeros (incluidos copolímeros, terpolímeros, etc.) siempre que haya al menos una insaturación alifática. Los materiales que contienen la insaturación alifática que sirven en la presente invención tienen una insaturación alquénica (también descrita como olefínica) o alquinil (también descrita como acetilénica). Estos materiales son bien conocidos en la técnica de la hidrosililación y son revelados patentes tales como la patente de Estados Unidos N° 3.159.662 (Ashby), la patente de Estados Unidos N° 3.220.972 (Lamoreaux) y la patente de Estados Unidos N° 3.410.886 (Joy), incorporándose las descripciones de dichos materiales aquí como referencia. En los casos donde estos materiales insaturados contienen elementos distintos del carbono e hidrógeno, es preferente que estos elementos sean oxígeno, nitrógeno, silicio, un halógeno o una combinación de los mismos.

El material alifáticamente insaturado del componente (iv) puede contener uno o más enlaces múltiples carbono-carbono. Ejemplos representativos de hidrocarburos alifáticamente insaturados que se pueden emplear incluyen monoolefinas, por ejemplo eteno (etileno), propeno y 1-penteno, diolefinas, por ejemplo divinilbenceno, butadieno, 1,5-hexadieno y 1-buten-3-ino, cicloolefinas, por ejemplo ciclohexeno y ciclohepteno, y monoalquinos, por ejemplo acetileno, propino y 1-hexino.

Para el componente (iv) se pueden utilizar también materiales que contienen oxígeno alifáticamente insaturados, en especial donde la insaturación es etilénica, tal como epóxido de vinilciclohexilo, alil glicidil éter, metil vinil éter, divinil éter, fenil vinil éter, monoalil éter o etilenglicol, alil aldehído, metil vinil cetona, fenil vinil cetona, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de alilo, metacrilato de metilo, metacrilato de alilo, ácido vinilacético, acetato de vinilo y ácido linolénico.

Los compuestos heterocíclicos que contienen insaturaciones alifáticas en el anillo, tales como dihidrofurano y dihidropirano, son también adecuados como componentes (iv).

Se pueden emplear como componentes (iv) derivados halogenados de los materiales alifáticamente insaturados mencionados anteriormente, incluyendo cloruros de acilo, así como materiales que contienen un sustituyente halógeno

ES 2 314 273 T3

sobre un átomo de carbono distinto de un átomo de carbono carbonilo. Estos materiales que contienen halógeno incluyen, por ejemplo, cloruro de vinilo y ésteres de vinilclorofenilo.

5 Son también útiles materiales insaturados que contienen sustituyentes nitrógeno, tales como acrilonitrilo, N-vinilpirrolidona, cianuro de alquilo, nitroetileno, etc.

Otros materiales que sirven como componentes (iv) en la práctica del presente método incluyen polímeros (incluidos copolímeros, terpolímeros, etc.) de los distintos materiales descritos anteriormente, siempre que haya al menos una insaturación alifática. Como ejemplos se incluyen polímeros derivados de monómeros olefínicos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono y dienos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono; polímeros de monoolefinas, isomonoolefinas y monómeros vinil aromáticos, tales como monoolefinas que tienen de 2 a 20 grupos carbono, isomonoolefinas que tienen de 4 a 20 grupos carbono, y monómeros vinil aromáticos, incluyendo estireno, *para*-alquilestireno, *para*-metilestireno. Los materiales pueden ser también poli(dienos) y derivados. La mayoría de los polímeros derivados de dienos contienen normalmente unidades etilénicas insaturadas en su esqueleto o en cadenas laterales. Ejemplos representativos incluyen polibutadieno, poliisopreno, polibutenileno, poli(alquil-butenileno), donde el alquilo incluye grupos alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, poli(fenil-butenileno), polipentenileno, caucho natural (una forma de poliisopreno); y caucho de butilo (copolímero de isobutileno e isopreno). Los polímeros pueden contener también unidades de repetición de oxihidrocarburo, tales como polímeros de poli(alquilenglicol) terminados con grupos aliloxi o viniloxi. Ejemplos comunes son polímeros y copolímeros de etilenglicol y/o propilenglicol.

Los materiales del componente (iv) pueden ser también polímeros de olefina halogenados que tienen insaturaciones alifáticas. Ejemplos representativos de polímeros de olefina halogenados que tienen insaturaciones alifáticas incluyen aquellos polímeros que resultan de la bromación de un copolímero de isomonoolefina con *para*-metilestireno para introducir el halógeno bencílico (tal como se describe en la patente de Estados Unidos N° 5.162.445), polibutadienos halogenados, poliisobutileno halogenado, poli(2-cloro-1,3-butadieno), policloropreno (85% trans), poli(1-cloro-1-butenileno) (*Neoprene*TM), y polietileno clorosulfonado.

Los materiales del componente (iv) que tienen insaturaciones alifáticas pueden incluir también polímeros que contienen otros compuestos descritos anteriormente, tales como grupos vinil éter, grupos acrilato, grupos metilacrilato, y grupos epoxi funcionales.

Un tipo particularmente útil de material que se puede emplear como componente (iv) en el presente método es aquel que contiene silicio, tal como aquellos compuestos comúnmente denominados compuestos organosilicio y compuestos orgánicos de silicio modificados. Los materiales organosilicio útiles tienen al menos un grupo alifáticamente insaturado unido al silicio por cada molécula. Los materiales organosilicio alifáticamente insaturados incluyen silanos, polisilanos, siloxanos, silazanos, así como materiales monoméricos o poliméricos que contienen átomos de silicio unidos por grupos hidrocarbilo, tales como grupos alquileo o polialquileo o grupos arileno. Los materiales orgánicos de silicio modificados útiles en la presente invención incluyen monómeros o polímeros orgánicos tales como los descritos anteriormente, que tienen al menos un átomo de silicio unido como un segmento silano o siloxano. Las unidades que contienen silicio pueden contener insaturaciones alifáticas y unirse en las posiciones terminales y/o laterales en la cadena de polímeros orgánicos o como copolímeros.

Los silanos útiles en la presente invención pueden describirse mediante la fórmula (VII)



donde cada R¹ es un grupo hidrocarburo monovalente seleccionado independientemente que comprende de 1 a 20 átomos de carbono libres de insaturaciones alifáticas, cada Q se selecciona, independientemente, de entre un grupo hidrocarburo monovalente que comprende de 2 a 20 átomos de carbono con al menos una insaturación alifática, un grupo oxihidrocarburo monovalente que comprende de 2 a 20 átomos de carbono con al menos una insaturación alifática, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi o un grupo acilo, siempre que al menos un grupo Q tenga al menos una insaturación alifática, y "w" es un número entero de 0 a 3.

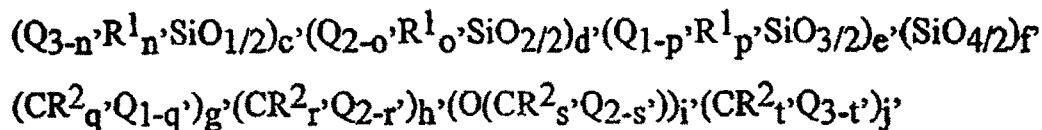
55 Como ejemplos de silanos se incluyen viniltrimetoxisilano, viniltriatoxisilano, viniltrimetilsilano, vinildimetilclorosilano, vinilmetildiclorosilano, divinildimetilsilano, dialildimetilsilano, hexenildimetilclorosilano y hexenilmetildiclorosilano, así como viniltriatoxisilano.

Ejemplos de polímeros orgánicos de silano modificados son polímeros sililados procedentes de olefinas, isomonoolefinas, dienos, óxidos de etileno o propileno, y monómeros vinil aromáticos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, tales como los copolímeros injertados con silano de isomonoolefina y monómero vinil aromático descritos en las patentes de Estados Unidos N° 6.177.519 y 5.426.167. Otros polímeros orgánicos de silicio modificados representativos son ilustrados por, pero no se limitan a, polímeros de alquensiloxi funcionales, tales como polímeros orgánicos de vinilsiloxi-, alilsiloxi- y hexenilsiloxi- y copolímeros en bloque de siloxano-orgánico.

65

ES 2 314 273 T3

Los polímeros de organosilicio preferentes y los polímeros orgánicos de silicio modificados pueden ser descritos por la fórmula (VIII):



donde cada R^1 y grupo Q es tal como se ha descrito anteriormente, cada R^2 es un átomo de hidrógeno seleccionado independientemente o un grupo hidrocarburo monovalente que comprende de 1 a 20 átomos de carbono libres de insaturaciones alifáticas, la suma $c'+d'+e'+f'+g'+h'+i'+j'$ es al menos 2, n' es un número entero de 0 a 3, o' es un número entero de 0 a 2, p' es un número entero de 0 a 1, q' es un número entero de 0 a 1, r' es un número entero de 0 a 2, s' es un número entero de 0 a 2, t' es un número entero de 0 a 3, cuando $g'+h'+i'+j' > 0$ entonces $c'+d'+e'+f' > 0$.

En las fórmulas (VII) y (VIII), cada grupo R^1 es un grupo hidrocarburo monovalente seleccionado independientemente que comprende de 1 a 20 átomos de carbono que están libres de insaturaciones alifáticas. Cada grupo R^1 puede ser lineal, ramificado o cíclico. R^1 puede estar no sustituido o sustituido con átomos de halógeno. El grupo hidrocarburo monovalente de R^1 puede ser ejemplificado por grupos alquilo, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, octilo, 3,3,3-trifluoropropilo, clorometilo, y decilo, grupos cicloalifáticos tales como ciclohexilo, grupos arilo tales como fenilo, toloilo y xililo, clorofenilo, y grupos aralquilo tales como bencilo, estirilo y alfametilestirilo. Preferentemente, cada grupo R^1 es un grupo alquilo seleccionado independientemente que comprende de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo arilo que comprende de 6 a 9 átomos de carbono. De forma especialmente preferente, cada grupo R^1 se selecciona independientemente de entre metilo, alfa-metilestirilo, 3,3,3-trifluoropropilo y nonafluorobutiletilo. Cada R^1 puede ser idéntico o diferente, según se desee.

En la fórmula (VIII), cada grupo R^2 seleccionado independientemente es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo monovalente que comprende de 1 a 20 átomos de carbono libres de insaturaciones alifáticas. Cada grupo hidrocarburo monovalente de R^2 puede ser lineal, ramificado o cíclico. Cada grupo hidrocarburo monovalente de R^2 puede estar no sustituido o sustituido con átomos de halógeno. Los grupos hidrocarburo monovalentes de R^2 se ejemplifican tal como se describe anteriormente para los grupos hidrocarburo monovalentes de R^1 . Preferentemente, cada grupo R^2 se selecciona independientemente entre un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 8 átomos de carbono, o un grupo arilo que comprende de 6 a 9 átomos de carbono. De forma especialmente preferente, cada R^2 es hidrógeno. Cada R^2 puede ser idéntico o diferente, según se desee.

En las fórmulas (VII) y (VIII), cada Q se selecciona independientemente de entre un grupo hidrocarburo monovalente que comprende de 2 a 20 átomos de carbono con al menos una insaturación alifática, un grupo oxihidrocarburo monovalente que comprende de 2 a 20 átomos de carbono con al menos una insaturación alifática, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi o un grupo acilo, siempre que al menos un grupo Q tenga al menos una insaturación alifática.

Las insaturaciones alifáticas de Q se pueden encontrar en posición lateral con respecto a la cadena hidrocarburo, al final de la cadena hidrocarburo, o ambos, siendo preferente una posición terminal. Cada hidrocarburo monovalente y cada grupo oxihidrocarburo puede ser lineal, ramificado o cíclico.

Ejemplos de grupos hidrocarburo monovalentes que comprenden de 2 a 20 átomos de carbono con al menos una insaturación alifática Q incluyen grupos alquenilo, tales como vinilo, 3-butenilo, 4-pentenilo, 5-hexenilo, ciclohexenilo, 6-heptenilo, 7-octenilo, 8-nonenilo, 9-decenilo, 10-undecenilo y grupos dieno que comprenden de 4 a 20 átomos de carbono, tales como 4,7-octadienilo, 5,8-nonadienilo, 5,9-decadienilo, 6,11-dodecadienilo, 4,8-nonadienilo y 7,13-tetradecadienilo.

Ejemplos de grupos oxihidrocarburo monovalentes que comprenden de 2 a 20 átomos de carbono con al menos una insaturación alifática Q incluyen grupos alqueniloxi tales como oxibutil vinil éter y grupos alquiniloxi tales como propargiloxi o hexiniloxi.

Ejemplos de átomos de halógeno Q incluyen átomos de cloro, flúor y bromo. Ejemplos de grupos alcoxi Q incluyen metoxi, etoxi e isopropoxi. Un ejemplo de grupo acilo Q es acetoxi.

Preferentemente, cada Q es un grupo hidrocarburo monovalente seleccionado independientemente que comprende de 2 a 20 átomos de carbono con al menos una insaturación alifática. En especial, cada Q es un grupo alquenilo seleccionado independientemente que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, siendo especialmente preferente para Q un grupo alquenilo que comprende de 2 a 8 átomos de carbono.

En la fórmula (VIII), la suma de $c'+d'+e'+f'+g'+h'+i'+j'$ es al menos de 2, preferentemente de 2 a 5.300, en especial de 2 a 1.000. Preferentemente, el subíndice c' es un número entero de 0 a 50, en especial de 2 a 20 y en particular de 2 a 10. Preferentemente, el subíndice d' es un número entero de 0 a 5.000, en especial de 0 a 500 y en particular de 1 a 300. Preferentemente, el subíndice e' es un número entero de 0 a 48, en especial 0 a 30 y en particular de 0 a 15. Preferentemente, el subíndice f' es un número entero de 0 a 24, en especial de 0 a 10 y en particular de

ES 2 314 273 T3

0 a 6. Preferentemente, el subíndice g' es un número entero de 0 a 50, en especial de 0 a 20 y en particular de 0 a 10. Preferentemente, el subíndice h' es un número entero de 0 a 150, en especial de 0 a 80 y en particular de 0 a 60. Preferentemente, el subíndice i' es un número entero de 0 a 50, en especial de 0 a 20 y en particular de 0 a 10. Preferentemente, el subíndice j' es un número entero de 0 a 50, en especial de 0 a 15 y en particular de 0 a 10.

En la fórmula (VIII), n' es un número entero de 0 a 3, preferentemente de 2 a 3; o' es un número entero de 0 a 2, preferentemente de 1 a 2; p' es un número entero de 0 a 1, preferentemente de 1; q' es un número entero de 0 a 1, preferentemente de 1; r' es un número entero de 0 a 2, preferentemente de 1 a 2; s' es un número entero de 0 a 2, preferentemente de 1 a 2; y t' es un número entero de 0 a 3, preferentemente de 2 a 3.

Ejemplos de polímeros de organosilicio y polímeros orgánicos de silicio modificados descritos por la fórmula (VIII) incluyen copolímeros de polidimetilsiloxano-polimetilvinilsiloxano terminados en trimetilsiloxi, copolímeros de polidimetilsiloxano-polimetilvinilsiloxano terminados en vinildimetilsiloxi, copolímeros de polidimetilsiloxano-polimetilhexenilsiloxano terminados en trimetilsiloxi, copolímeros de polidimetilsiloxano-polimetilhexenilsiloxano terminados en hexenildimetilsiloxi, copolímeros de polidimetilsiloxano-polimetilhexenilsiloxano terminados en vinildimetilsiloxi, polímeros de polimetilvinilsiloxano terminados en trimetilsiloxi, polímeros de polimetilhexenilsiloxano terminados en trimetilsiloxi, polímeros de polidimetilsiloxano terminados en vinildimetilsiloxi y polímeros de polidimetilsiloxano terminados en hexenildimetilsiloxi, polímeros de poli(dimetilsiloxano-monometilsilsesquioxano) terminados en vinildimetilsiloxi, copolímeros de poli(dimetilsiloxano-vinilmethylsiloxano-metilsilsesquioxano) terminados en vinildimetilsiloxi; polímeros de poli(dimetilsiloxano-vinilmethylsiloxano-metilsilsesquioxano) terminados en trimetilsiloxi, polímeros de poli(dimetilsiloxano-monometilsilsesquioxano) terminados en hexenildimetilsiloxi, copolímeros de poli(dimetilsiloxano-hexenilmethylsiloxano-metilsilsesquioxano) terminados en hexenildimetilsiloxi; polímeros de poli(dimetilsiloxano-hexenilmethylsiloxano-metilsilsesquioxano) terminados en trimetilsiloxi, copolímeros de poli(dimetilsiloxano-silicato) terminados en vinildimetilsiloxi, copolímeros de poli(dimetilsiloxano-silicato) terminados en hexenildimetilsiloxi, copolímeros de poli(dimetilsiloxano-vinilmethylsiloxano-silicato) terminados en trimetilsiloxi y copolímeros de poli(dimetilsiloxano-hexenilmethylsiloxano-silicato) terminados en trimetilsiloxi, copolímeros de poli(dimetilsiloxano-hidrocarbilo) terminados en vinilsiloxi o hexenilsiloxi, copolímeros en bloque de poli(dimetilsiloxano-polioxilquileno) terminados en vinilsiloxi o terminados en hexenilsiloxi, copolímeros en bloque de poliisobutileno terminados en alqueniloxidimetilsiloxi y de polidimetilsiloxano-poliisobutileno terminados en alqueniloxidimetilsiloxi.

Ejemplos de materiales preferentes del componente (iv) incluyen copolímeros de polidimetilsiloxano-polimetilhexenilsiloxano terminados en hexenildimetilsiloxi, polímeros de polidimetilsiloxano terminados en hexenildimetilsiloxi, polímeros de polidimetilsiloxano terminados en vinildimetilsiloxi, copolímeros de poli(dimetilsiloxano-silicato) terminados en vinilo o hexenildimetilsiloxi y copolímeros de poli(dimetilsiloxano-hidrocarbilo) terminados en vinilo o hexenildimetilsiloxi, que tienen un grado de polimerización (Dp) de 25 a 500 y una viscosidad a 25°C de 50 a 3.000 milipascales-segundo (mPa·s).

De forma especialmente preferente, el componente (iv) es un material seleccionado de entre copolímeros de polidimetilsiloxano-polimetilhexenilsiloxano terminados en hexenildimetilsiloxi, polímeros de polidimetilsiloxano terminados en vinildimetilsiloxi, copolímeros de poli(dimetilsiloxano-silicato) terminados en vinildimetilsiloxi, teniendo cada uno un Dp de 50 a 300 y una viscosidad a 25°C de 80 a 1.000 mPa·s.

El componente (iv) comprende al menos un material que tiene al menos una insaturación alifática. Esto significa que el componente (iv) puede ser un compuesto que tiene al menos una saturación alifática o una mezcla de distintos componentes. El componente (iv) puede tener también una o más insaturaciones alifáticas. En realizaciones preferentes, el componente (A) comprende al menos un compuesto que tiene al menos dos insaturaciones alifáticas. Es especialmente preferente cuando el componente (iv) comprende un compuesto que tiene al menos dos insaturaciones alifáticas.

El catalizador que contiene un metal del grupo del platino útil en el paso opcional (2) del presente método ha sido descrito anteriormente con respecto a la preparación del producto de reacción del componente (i).

Otra realización de la presente invención comprende polímeros ramificados que contienen Si-H y los polímeros ramificados preparados por medio del método reivindicado aquí. Otra realización incluye composiciones que comprenden los polímeros ramificados que contienen Si-H y/o los polímeros ramificados preparados por medio del método reivindicado aquí. Una composición preferente específica comprende polímeros ramificados que contienen Si-H elaborados por medio del presente método, el reticulante Si-alquenilo, el catalizador del grupo del platino, el inhibidor y opcionalmente el modificador de liberación, así como aditivos, por ejemplo para el anclaje. Estos ingredientes, distintos de los polímeros ramificados que contienen Si-H elaborados por medio del presente método, son todos bien conocidos en la técnica.

Los polímeros ramificados que contienen Si-H y los polímeros ramificados preparados por medio del presente método son particularmente útiles, ya que permiten la producción de polímeros ramificados de baja viscosidad y alto Dp. Además, debido al uso de un intermedio ramificado cíclico sin grupos terminales, es posible controlar independientemente las propiedades de ramificación, el nivel de grupos terminales, la identidad de los grupos terminales, y el Dp. Entre otros usos, estos polímeros se pueden utilizar como fluidos, agentes reticulantes, polímeros de liberación, aditivos de anclaje, modificadores del índice de refracción, etc.

ES 2 314 273 T3

Los siguientes ejemplos se describen para ilustrar en detalle, pero no para limitar, la invención que se detalla adecuadamente en las reivindicaciones adjuntas.

5 Ejemplos

Los datos de Espectroscopía Magnética Nuclear de Silicio $^{29}\text{Si-NMR}$ se recogieron en un Varian Mercury 300 utilizando como disolvente cloroformo D. El experimento se realizó con un retardo de relajación de 60 segundos, con una secuencia de impulsos de desconexión cíclicos, utilizando una sonda PFG conmutable de 5 mm. Alternativamente, el ensayo se realizó en un Mercury 400 mediante una sonda Pulsetune[®] libre de silicio Nalorac 16 mm con $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 0,03M como reactivo de relajación y desconexión cíclica para asegurar condiciones cuantitativas. Ambas utilizaron una duración de impulso de 90 grados y el 400 utilizó un retardo de relajación de 12 segundos.

Medición de Si-H - Se pesó el material (de acuerdo con el contenido estimado de Si-H) en un matraz Erlenmeyer de 125 ml hasta lo más cerca de 0,01 gramos y se registró el peso de la muestra. Se añadieron 20 ml de una solución de acetato mercúrico preparada (4% de polvo de acetato de mercurio, 96% de metanol/cloroformo (mezcla al 1:1)), luego se tapó el matraz y se agitó hasta mezclado. Se preparó también para su comparación una muestra control (sin añadir material con Si-H). Después de que las muestras reposaran durante 30 minutos, se enfriaron rápidamente con 20 ml de una solución de cloruro de calcio preparada (25% de cloruro de calcio, 75% de metanol). Luego se añadieron 10 gotas desde una pequeña pipeta de una solución de fenoltaleína preparada (1% de fenoltaleína en etanol). Después se valoraron las muestras con hidróxido de potasio metanólico 0,1N y se tomaron las mediciones.

Valoración del Vinilo - Se pesó una muestra hasta lo más cerca de 0,01 gramos en un matraz para yodo de 250 ml. Se añadió cloruro de metileno (50,00 ml) para disolver la muestra, seguido de monoclورو de yodo (20,00 ml). Se colocó la muestra en oscuridad durante 2 horas. Después de este período, se añadió una solución de KI (10% de KI en agua DI; 15,0 ml) seguido de agua DI (50,0 ml). Se agitó el contenido del matraz para mezclar bien, luego se valoró el yodo liberado con una solución de tiosulfato de sodio (0,1N en agua DI).

Cromatografía de Permeabilidad en Gel (GPC) - Se recogieron los datos de la GP utilizando una bomba Waters 515, un automuestreador Water 717 y un refractómetro diferencial Waters 2410. La separación se realizó con dos columnas (300 mm x 7,5 mm) Plgel 5 μm Mixed-C de Polymer Laboratories, precedida de una columna de guarda Plgel 5 μm . Se utilizó como eluyente tolueno de grado HPLC a un caudal de 1,0 ml/min y se calentó a 45°C las columnas y el detector. Se utilizó un volumen de inyección de 50 μl y se prefiltró la muestra a través de un filtro para jeringa PTFE de 0,45 μm . Los promedios de pesos moleculares fueron determinados con respecto a una curva de calibración (4° orden) creada utilizando estándares de polidimetilsiloxano (PDMS) que cubría el rango de pesos moleculares de 1.300-850.000.

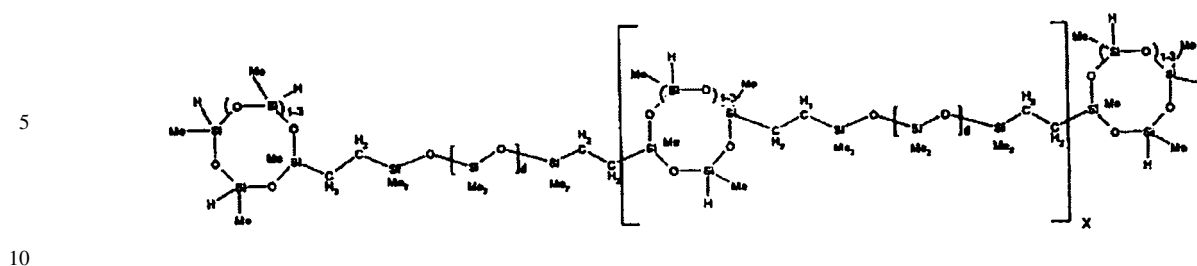
Medición del Endurecimiento - Para medir el endurecimiento en base al porcentaje de silicona extraíble, se tomó una muestra de sustrato revestido de silicona en forma de disco circular. Después de haber obtenido una medición inicial del peso de la capa sobre la muestra mediante fluorescencia de rayos X (XRF) en un Analizador Benchtop XRF, de Oxford Lab-X 3000, se sumergió en metil isobutil cetona (MIBK), con agitación, durante 30 minutos. Después de extracción con MIBK, se retiró la muestra del disolvente MIBK, se dejó secar al aire y se consiguió una segunda medición del peso de la capa. El porcentaje de silicona extraíble se define como porcentaje de pérdida en peso de la capa de silicona.

45

Preparación del Compuesto de Organohidrogensilicio

En un recipiente de reacción se añadieron 2.947 g de un siloxano de poli(metilhidrógeno) cíclico (MeH cíclico) con un Dp medio de aproximadamente 4,4 (49,1 moles de Si-H) y 5.053 g de un polímero de polidimetilsiloxano bloqueado en el terminal de dimetilvinilsiloxi con un Dp medio de aproximadamente 8 (14,4 moles de vinilo), para producir una proporción Si-H/SiVi de 3,4:1. Se mezclaron bien los polímeros y se añadió un catalizador de platino diluido en vinilsiloxano (Pt) para producir un contenido en Pt de aproximadamente 12 ppm. Se inició una reacción exotérmica y durante un período de 10 minutos la temperatura del contenido del recipiente pasó de 25°C a 137°C. Después de enfriamiento durante 2 horas, se añadió bis(2-metoxi-1-metiletil)maleato (80 g, 1% en peso) para estabilizar el Pt de una actividad adicional. El polímero resultante no se depuró y se demostró mediante GC un contenido residual de MeH cíclico no sometido a reacción de aproximadamente un 4%. El producto aislado tenía una viscosidad de 78 mPa·s, un nivel de Si-H del 0,42% en peso (Si-H como H), tal como se determina por valoración y GPC con $M_n = 2.810$ y $M_w = 8.115$ contra estándares de polidimetilsiloxano (PDMS). El análisis $^{29}\text{Si-NMR}$ del producto demostró que se había consumido toda la funcionalidad vinilo produciendo puentes de silileno, que no tuvo lugar ninguna apertura de anillo y que la estructura molecular resultante era coherente con un polímero de siloxano lineal terminado por siloxano de metilhidrógeno cíclico tal como se describe a continuación, donde Me es metilo, x es un promedio de 6,5 para M_w y un promedio de 1,5 para M_n y d es un promedio de aproximadamente 8.

65



Preparación del Intermedio Ramificado A

15 Un matraz de 3 bocas de 2 l se equipó con un condensador, agitador, termómetro, purga de nitrógeno y embudo de adición. Se añadieron al matraz cíclicos de metilhidrógeno de Dp promedio = 4,4 (319,2 g, 5,3 mol de Si-H) junto con polidimetilsiloxano terminado en vinilo de Dp promedio = 8 (547,3 g, 1,74 mol de Vi) y se mezclaron bien. Se añadió un catalizador de Pt complejoado con siloxano para proporcionar un nivel de Pt de 12 ppm. Se inició una reacción exotérmica y la temperatura de los reactantes se elevó rápidamente a 132°C durante aproximadamente 10 minutos. Después de haberse calmado la reacción exotérmica, se enfrió la mezcla a 45°C y se añadió gota a gota 1-hexeno (331,4 g, 3,9 mol Vi) para mantener la reacción exotérmica controlada entre 35-50°C. Al finalizar la adición, la mezcla de reacción se enfrió a 25°C y se depuró a 150°C/1 mm de Hg para eliminar el material volátil. El producto de reacción (Intermedio A) era transparente, ligeramente viscoso y tenía un matiz ámbar. El análisis del polímero ramificado producido con este intermedio confirmó que la síntesis del intermedio terminado en hexilo deseado había terminado.

25

Preparación del Intermedio Ramificado B

30 Un matraz de 3 bocas equipado con agitador, purga de nitrógeno y termómetro se cargó con metilhidrogenociclosiloxanos (Dp promedio = 4,4; 62,2 g, 1,04 mol de Si-H) y polidimetilsiloxano terminado en vinilo (Dp promedio = 7, 106,8 g, 0,31 mol de Vi). Se agitó bien la mezcla y luego se catalizó con 0,2 g de un catalizador de Pt/C al 1% en peso. Se calentó la mezcla a 60°C para iniciar una reacción exotérmica. Se retiró la fuente de calor; la temperatura se elevó a 140°C antes de enfriarse lentamente a temperatura ambiente. El producto se filtró a presión a través de un adyuvante de filtración en un filtro de nylon de 0,45 para producir un fluido transparente de color blanco de 77 cP. Se midió el % de SiH (como H) que fue del 0,36% en peso. El análisis de Pt por digestión/ICP mostró un nivel no detectable de Pt con un límite de detección de 1 ppm.

35

Ejemplo 1

Síntesis de un Polímero Ramificado que contiene SiH

40 Un matraz de 3 bocas de 2 l se equipó con condensador, agitador, purga de nitrógeno y termómetro. Se añadió en el matraz el Intermedio Ramificado A, el bloqueador terminal deseado y los dimetil siloxanos cíclicos (mezcla de D₄ y D₅), así como el catalizador ácido trifílico. La reacción de equilibrio se realizó a 80°C durante 5 horas, luego se enfrió a temperatura ambiente antes de añadir carbonato de calcio. Los polímeros se depuraron a 130°C/1 mm de Hg utilizando un evaporador de película frotada. El polímero depurado se filtró a través de un filtro a presión que contenía un filtro de fibra de vidrio y opcionalmente un adyuvante de filtración o carbonato de calcio. Los datos de GPC, ²⁹Si-NMR y ¹³C-NMR del polímero ramificado que contiene SiH apoyan las estructuras poliméricas indicadas en la Tabla 1.

50

Ejemplos 2 y 3

Síntesis del Polímero Ramificado que contiene SiH

55 Un matraz de 3 bocas se equipó con condensador, agitador, purga de nitrógeno y termómetro. Se añadió en el matraz el intermedio ramificado deseado, el bloqueador terminal deseado y los dimetil siloxanos cíclicos (mezcla de D₄ y D₅), así como el catalizador. La reacción de equilibrio se realizó a 80°C durante 5 horas, luego se enfrió a temperatura ambiente antes de añadir carbonato de calcio o de decantación a partir de una resina de intercambio iónico. Los polímeros se depuraron a 130°C/1 mm de Hg utilizando un evaporador de película frotada. El polímero depurado se filtró a través de un filtro a presión que contenía un filtro de fibra de vidrio y opcionalmente un adyuvante de filtración o carbonato de calcio. Los datos de GPC, ²⁹Si-NMR y ¹³C-NMR del polímero ramificado que contiene SiH apoyan las estructuras poliméricas indicadas en la Tabla 2.

60

65

Tabla 1

	Intermedio Ramificado	Bloqueador Terminal (g)	Cíclicos de Dimetilo (g)	Catalizador Ácido (g)	Neutralización de Base	Dp	Unidades Ramificadas	Grupo de Bloqueo Terminal	% de Vinilo	Visc. (cP)
Ej. 1	(A), 52,8	Tetrametil-disiloxano, 6,2	244,1	0,43 ácido triflico	Carbonato de calcio	300	6	SiMe ₂ H		152

Tabla 2

	Intermedio Ramificado	Bloqueador Terminal (g)	Cíclicos de Dimetilo (g)	Catalizador Ácido (g)	Neutralización de Base	Dp	Unidades Derivadas	Grupo de Bloqueo Terminal	Visc. (cP)	% de SiH
Ej. 2	(A), 53,0 g	Tetrametil-disiloxano, 6,2	241,0	Resina de Inter. Iónico Dowex® 2040, 2,4	Decantación	200	4	SiMe ₂ H	110	0,03
Ej. 3	(B), 47,6 g	Tetrametil-disiloxano, 8,2	318,0	Resina de Inter. Iónico Dowex® 2040, 2,4	Decantación	300	7	SiMe ₂ H	110	0,07 en polímero, 0,11% incluidos cíclicos res.

ES 2 314 273 T3

Revestimiento y Endurecimiento de Polímeros

El polímero ramificado que contiene Si-H elaborado en el Ejemplo 3 se mezcló con un polímero de vinilo, un catalizador y un inhibidor en las cantidades descritas a continuación. La composición de enfriamiento se aplicó al sustrato especificado en forma laminar utilizando un revestidor de lámina a presión y se endureció inmediatamente en un horno provisto de una retícula móvil. Se resumen en la Tabla 3 los datos de endurecimiento/liberación.

	Polímero (copolímero de polidimetilsiloxano silicato bloqueado terminado en dimetilvinilsiloxi de 160 Dp)	10,0 g
	Agente reticulante - Ejemplo 3 (polímero ramificado que contiene Si-H)	4,3 g
	Inhibidor - Etilciclohexanol	0,06 g
	Catalizador - Pt en siloxano	0,28 g
	Tiempo/Temp. de endurecimiento	149°C (300°F)/6 s
	Proporción de SiH / SiVl	1,6
	Sustrato	papel SCK

TABLA 3

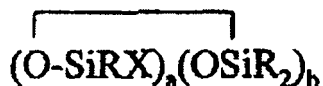
Ejemplo	Dp de Estructura / Ramificaciones / Grupo Terminal	Silicona extraíble (%)	Fuerza de Liberación (g/pulg.) @ 12 pulg./min.; Adhesivo TESA® 7475	Fuerza de Liberación (g/pulg.) @ 4000 pulg./min.; Adhesivo TESA® 7475
3	300 / 7 / Me ₂ SiH	3,7	27	87

El Adhesivo TESA® 7475 es un adhesivo acrílico disolvente disponible en formato de cinta.

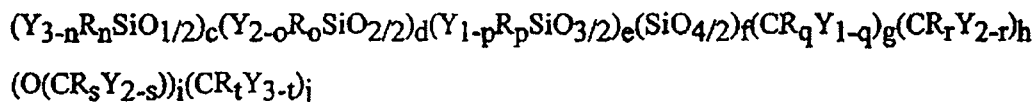
REIVINDICACIONES

1. Método que comprende (1) el calentamiento en presencia de un catalizador, de una mezcla que comprende

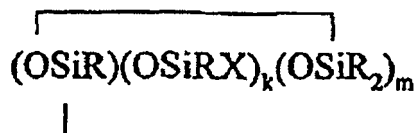
- (i) al menos un compuesto organohidrogenosilicio que contiene al menos un átomo de hidrógeno enlazado al silicio por molécula o un producto de reacción obtenido mediante la mezcla, en presencia de un catalizador que contiene un metal del grupo del platino, de al menos un compuesto de organohidrogenosilicio que contiene al menos un átomo de hidrógeno enlazado al silicio por molécula y al menos un compuesto que tiene al menos una insaturación alifática, donde en cada caso el compuesto organohidrogenosilicio es el descrito por la fórmula (I)



donde cada R se selecciona, independientemente, de entre un átomo de hidrógeno y un grupo hidrocarburo monovalente que comprende de 1 a 20 átomos de carbono libre de insaturaciones alifáticas, "a" es un número entero de 1 a 18, "b" es un número entero de 1 a 19, a+b es un número entero de 3 a 20, cada X es un grupo funcional seleccionado independientemente elegido de entre un átomo de halógeno, un grupo éter, un grupo alcoxi, un grupo alcoxi éter, un grupo acilo o un grupo sililo, o un grupo -Z-R⁴, donde cada Z se selecciona, independientemente, de entre oxígeno y un grupo hidrocarburo divalente que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, cada grupo R⁴ se selecciona independientemente de entre -BR_qY_{2-u}, -SiR_vY_{3-v}, o un grupo descrito por la fórmula (II):



donde B se refiere al boro, cada R es tal como se ha descrito anteriormente, la suma c+d+e+f+g+h+i+j es de al menos 2, n es un número entero de 0 a 3, o es un número entero de 0 a 2, p es un número entero de 0 a 1, q es un número entero de 0 a 1, r es un número entero de 0 a 2, s es un número entero de 0 a 2, t es un número entero de 0 a 3, u es un número entero de 0 a 2, v es un número entero de 0 a 3, cada Y es un grupo funcional seleccionado independientemente elegido de entre un átomo de halógeno, un grupo éter, un grupo alcoxi, un grupo alcoxi éter, un grupo acilo o un grupo sililo, o un grupo Z-G, donde Z es tal como se ha descrito anteriormente, cada G es un ciclosiloxano descrito por la fórmula (III):



donde R y X son tal como se han descrito anteriormente, k es un número entero de 0 a 18, m es un número entero de 0 a 18, k+m es un número entero de 2 a 20, siempre que en la fórmula (II) uno de los grupos Y sea reemplazado por el grupo Z que enlaza el grupo R⁴ al ciclosiloxano de fórmula (I), y siempre que, además, al menos un grupo X de fórmula (I) sea un grupo -Z-R⁴;

- (ii) al menos un bloqueador terminal descrito por la fórmula (IV) R'₃SiO(MeR'SiO)_zSiR'₃, donde z oscila entre 0 y 150 y cada R' se elige independientemente de entre hidrógeno, alquilo, arilo, alquenilo, dienilo o alquilos funcionales donde la funcionalidad puede ser flúor, fluoéter, poliéter, éter, arilo, sililo, siloxi, carboxi, glicosidilo o acrilato, y opcionalmente
- (iii) al menos un organosiloxano elegido de entre un hidrolizado descrito por la fórmula (V) HO(MeR'SiO)_yH y un ciclosiloxano descrito por la fórmula (VI) (MeR'SiO)_y, donde y es un número entero de 3 a 30, y' es un número entero de 1 a 500, y cada R' es tal como se describe anteriormente;

siempre que cuando el componente (i) sea un producto de reacción y no contenga ningún enlace de hidrógeno enlazado a silicio entonces al menos un R' del componente (ii) o (iii) es hidrógeno,

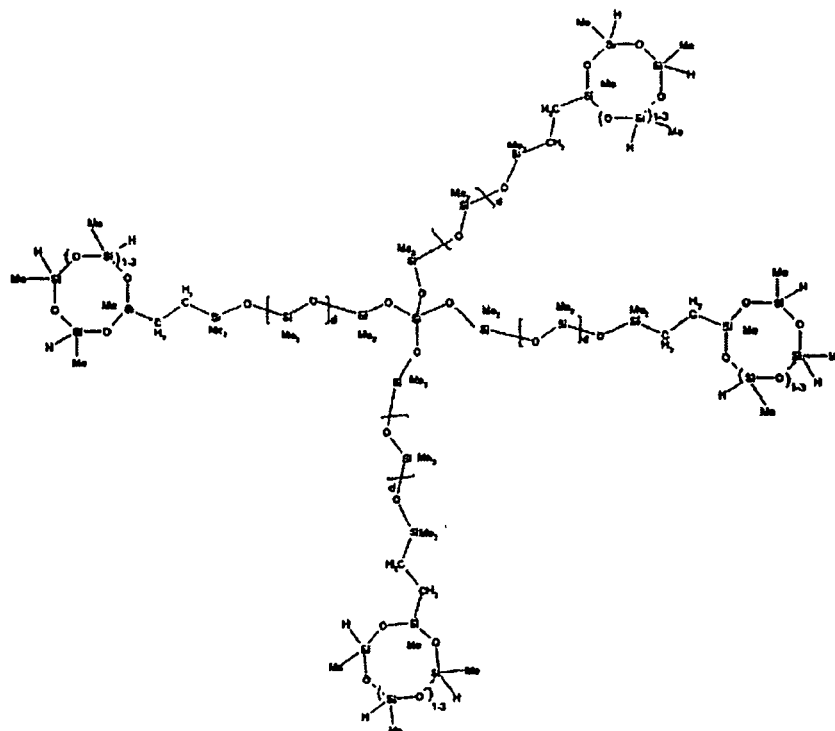
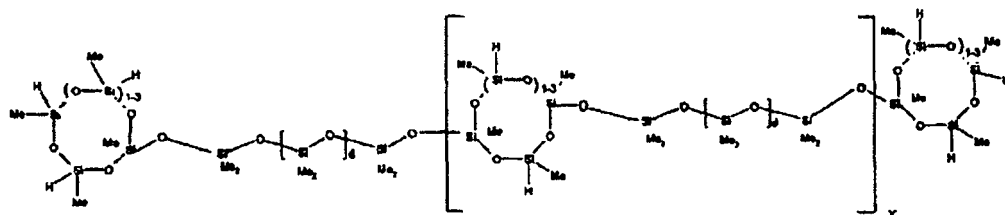
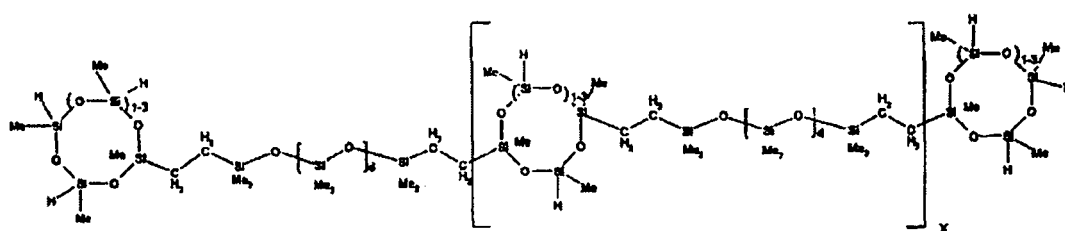
para provocar así la polimerización de los componentes (i), (ii), y opcionalmente (iii) para formar polímeros ramificados que contienen hidrógeno enlazado a silicio.

ES 2 314 273 T3

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el subíndice b es un número entero de 2 a 19, el subíndice c es un número entero de 0 a 50, el subíndice d es un número entero de 0 a 5.000, el subíndice e es un número entero de 0 a 48, el subíndice f es un número entero de 0 a 24, el subíndice g es un número entero de 0 a 50, el subíndice h es un número entero de 0 a 50, el subíndice i es un número entero de 0 a 50 y el subíndice j es un número entero de 0 a 50.

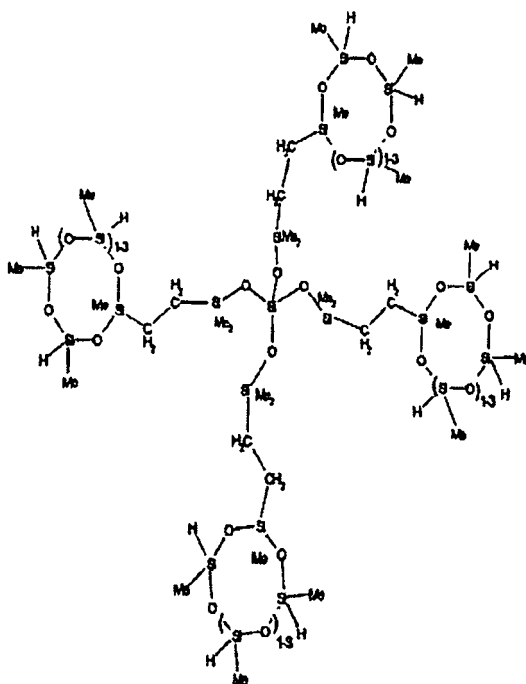
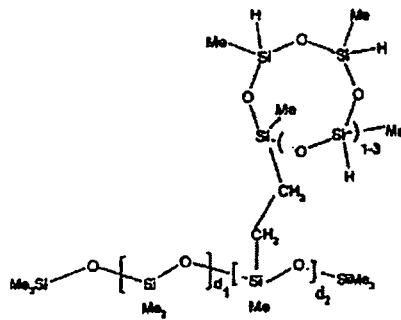
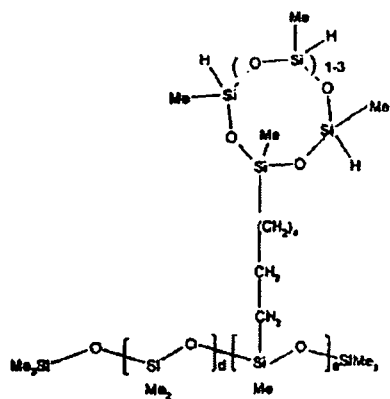
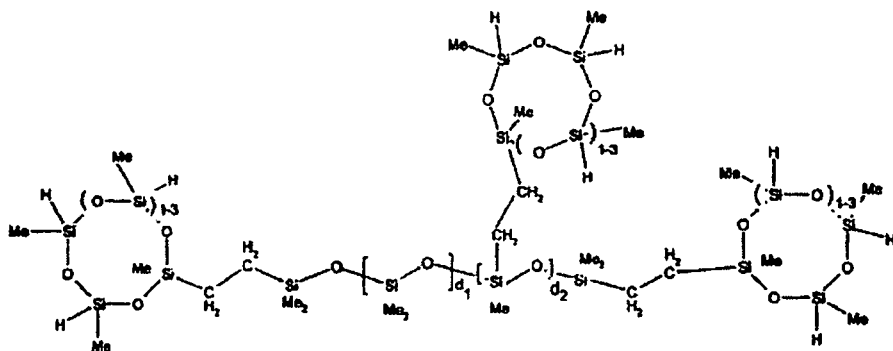
3. Método según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque cada grupo R se selecciona independientemente de entre átomos de hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 8 átomos de carbono o grupos arilo de 6 a 9 átomos de carbono, cada X es un grupo Z-R⁴ o se selecciona independientemente de entre cloro, metoxi, isopropoxi, donde Z es un grupo hidrocarburo divalente, y R⁴ se selecciona de entre -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -O(CH₂CH₂O)_{z'}-, donde z' = 1-100, -O(CH₂CH₂CH₂O)_{z''}-, donde z'' = 1-100 y grupos siloxano descritos por -R₂SiO(R₂SiO)_dSiR₂-Z-G, -R₂SiOSiR₃, -R₂SiOSiR₂-Y y -RSi(OSiR₃)₂, donde d es un número entero de 1 a 50 y Z, G y R son tal como se han descrito anteriormente.

4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el compuesto de organohidrogenosilicio se selecciona de entre las estructuras siguientes, donde Me es metilo, d₁ + d₂ = d y x puede oscilar entre 1 y 100:

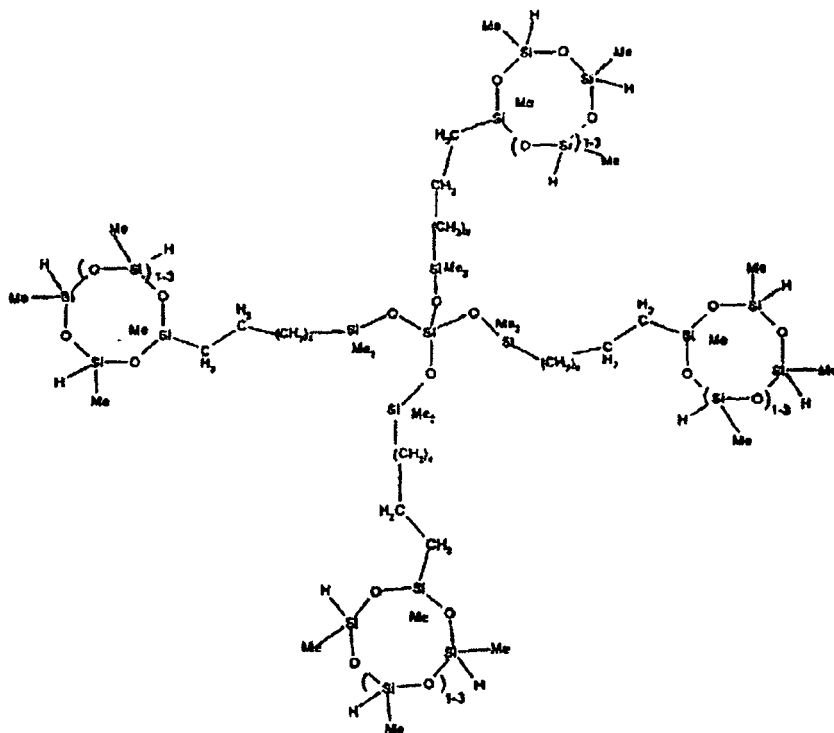
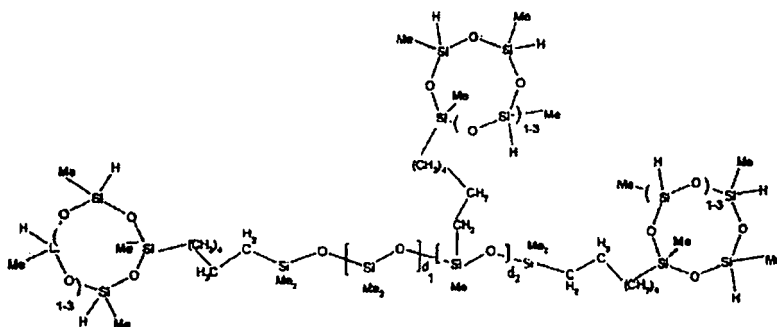
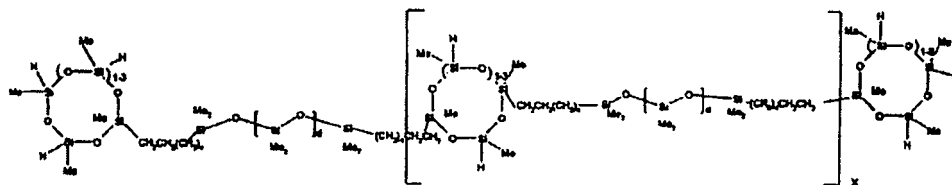


ES 2 314 273 T3

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65



5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65



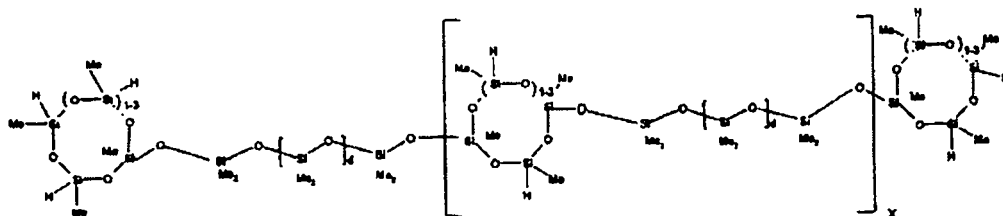
ES 2 314 273 T3

5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el compuesto organohidrogenosilicio está descrito por la estructura siguiente, donde Me es metilo, d es un promedio de 8 y x es un número entero de 1 a 15:

5

10

15



20

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque R' se selecciona independientemente de entre alquilo, fluoroalquilo o alqueno, el componente (ii) se añade en cantidades de 3 a 1.000 partes en peso en base a 100 partes en peso del componente (i), y el componente (iii) se añade en cantidades de 0 a 1.000 partes en peso.

25

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque R' se selecciona independientemente de entre alquilo, fluoroalquilo o alqueno, el componente (ii) se añade en cantidades de 3 a 1.000 partes en peso en base a 100 partes en peso del componente (i), y el componente (iii) se añade en cantidades de 0 a 1.000 partes en peso.

30

8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el componente (i) es el producto de reacción obtenido mediante la mezcla en presencia de un catalizador que contiene un metal del grupo del platino de al menos un compuesto organohidrogenosilicio que contiene al menos un átomo de hidrógeno enlazado al silicio por molécula y al menos un compuesto que tiene al menos una insaturación alifática.

35

9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque comprende (2) la mezcla en presencia de un catalizador que contiene un metal del grupo del platino, de los polímeros ramificados que contienen hidrógeno enlazado al silicio del paso (1) con (iv) al menos un material que tiene al menos una insaturación alifática para formar un polímero ramificado.

40

10. Composición que comprende el polímero ramificado que contiene hidrógeno enlazado al silicio obtenido mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, un agente reticulante Si-alqueno, un catalizador del grupo del platino y un inhibidor.

45

50

55

60

65