



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 344 680**

51 Int. Cl.:
D06M 15/643 (2006.01)
C08L 83/08 (2006.01)
C08G 77/26 (2006.01)
C08G 77/388 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01986139 .2**
96 Fecha de presentación : **14.11.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1334229**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.08.2003**

54 Título: **Siliconas curables hidrófilas.**

30 Prioridad: **16.11.2000 US 249234 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.09.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.09.2010

73 Titular/es: **The Procter & Gamble Company**
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, Ohio 45202, US

72 Inventor/es: **Gosselink, Eugene, Paul;**
Trinh, Toan y
Gardner, Robb, Richard

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 344 680 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

Siliconas curables hidrófilas.

5 **Campo técnico**

Esta invención se refiere a polímeros de silicona hidrófilos, curables, alcoxlados para la modificación de superficies y son útiles, p. ej., en composiciones para el cuidado de fibras y tejidos, cuidado del cabello, cuidado de la piel, cuidado de animales domésticos, cuidado de superficies duras, cuidado de superficies blandas, y cuidado de coches. Los compuestos son polímeros de silicona curables que contienen uno o más grupos polialquilenoxi, preferiblemente grupos colgantes, que comprenden al menos algunas unidades etilenoxi, estando preferiblemente dichos grupos colgantes polialquilenoxi terminalmente protegidos con grupos de protección terminal no reactivos de bajo peso molecular, tales como grupos alquilo C₁-C₆. Estos compuestos son persistentes en la superficie pero mantienen la superficie hidrófila.

15 **Antecedentes de la invención**

Las siliconas curables comprenden siliconas que tienen grupos funcionales reactivos que pueden además condensarse para formar polímeros de elevado peso molecular. Un tipo de siliconas curables de particular interés son las llamadas siliconas vulcanizables a temperatura ambiente (RTV) que de forma típica condensan en procesos que incluyen grupos funcionales silanol. Los grupos funcionales silanol pueden ser producidos a partir de otros grupos funcionales reactivos, normalmente mediante reacción con agua. Los grupos funcionales reactivos típicos incluyen grupos Si-H, Si-OH, y Si-OR, en los que R es de forma típica un grupo alquilo de bajo peso molecular o un grupo acilo. Dos grupos funcionales reactivos de dos moléculas poliméricas individuales, normalmente en presencia de humedad, pueden condensarse para formar un enlace Si-O-Si, extendiendo por lo tanto en efecto la cadena principal molecular de la silicona y conformando una nueva silicona de un peso molecular superior. Los grupos funcionales reactivos pueden formar también enlaces covalentes con las diferentes superficies a las que se aplican las siliconas, cuando tales superficies tienen grupos funcionales adecuados que pueden reaccionar con los grupos funcionales reactivos de las siliconas. Muchas siliconas curables contienen asimismo grupos funcionales amina para proporcionar catálisis para la reacción de condensación y/o una ventaja adicional de persistencia en la superficie. Estas propiedades hacen que las siliconas curables sean útiles en la protección y/o modificación de superficies.

Las siliconas curables aminofuncionales son usadas ampliamente en, p. ej., ceras para coches y productos limpiadores para proteger, p. ej., superficies pintadas, de caucho y de vinilo, tales como las descritas en US-3.960.575 publicada el 1 de junio de 1976 concedida a Martin, US-3.576.779 publicada el 27 de abril de 1971 concedida a Holdstock y col., incorporándose dichas patentes como referencia en la presente memoria. También se describen las siliconas aminofuncionales no curables para usar en el cuidado de coches, por ejemplo en US-4.247.330 publicada el 27 de enero de 1981 concedida a Sanders, incorporándose dicha patente como referencia en la presente memoria. Otras aplicaciones son conocidas. Las patentes US-4.800.026 publicada el 24 de enero de 1989 y US-4.911.852 publicada el 27 de marzo de 1990 concedida a Coffindaffer y col. describen el uso de siliconas aminofuncionales curables para la reducción de arrugas en los tejidos; US-4.419.391 publicada el 6 de diciembre de 1983 concedida a Tanaka y col., describe el uso de aminosiliconas curables para impartir suavidad, tacto resbaladizo y viscosidad a los tejidos; US-5.098.979 publicada el 24 de marzo de 1992 y US-5.916.499 publicada el 23 de marzo de 1993 concedida a O'Lenick, describen siliconas polietoxiladas no curables con grupos polietoxilados terminalmente protegidos por grupos catiónicos que comprenden grupos alquilo de cadena larga para usar como sustancias activas suavizantes; dichas patentes describen diversos ejemplos de siliconas aminofuncionales curables, y se incorporan como referencia en la presente memoria. US-5.091.105 publicada el 25 de febrero de 1992 concedida a Madore y col. describe el uso de siliconas curables hidrófobas que no contienen sustituyentes amino para proporcionar ventaja de suavizado de tejidos a composiciones detergentes líquidas; dicha patente, se incorpora como referencia en la presente memoria.

Las siliconas curables típicas, tales como siliconas aminofuncionales curables, son persistentes en las superficies y hacen que la superficie tratada sea muy hidrófoba. La hidrofobicidad de superficie es una propiedad deseada para algunas aplicaciones, como por ejemplo el cuidado de coches. Una superficie pintada de un coche tratada con cera que contiene silicona curable es muy repelente al agua, y hace que el agua forme borbollones que dan lugar a gotas de agua características en la superficie pintada del coche. Este fenómeno se usa como una señal de la ventaja de protección del tratamiento con cera.

Sin embargo, la hidrofobicidad de superficie, propiedad repelente del agua, no es deseable en otras aplicaciones. Cuando se trata un coche con siliconas curables y posteriormente el coche se expone a la lluvia o a salpicaduras de agua de la carretera, las gotas de agua en la superficie del coche frecuentemente contienen tierra y otros tipos de suciedad que resultan visibles cuando estas gotas de agua características se secan. Esto resulta en manchas no uniformes sobre la superficie que son antiestéticas y no deseables. Por otro lado, una superficie hidrófila de coche proporciona una acción de laminado con la que la lluvia o el agua salpicada pueden humedecer y extenderse uniformemente por la superficie del coche, formando una película continua que se desprende fácilmente y facilita que la suciedad se elimine, o al menos extiende la suciedad más uniformemente sobre la superficie del coche. Cuando la superficie del coche se seca, la suciedad, de haberla, está distribuida más uniformemente y resulta significativamente menos visible y más aceptable.

ES 2 344 680 T3

Para uso normal, hacer que las prendas de vestir y otros tejidos de uso doméstico tales como toallas, sean resistentes al agua no es deseable y debería evitarse.

Por lo tanto, es deseable para muchas aplicaciones, como por ejemplo en composiciones para el cuidado de tejidos, cuidado del cabello, cuidado de la piel, cuidado de animales domésticos, y cuidado de coches, tener polímeros de silicona como modificadores de superficie que mantengan o hagan que la superficie tratada sea hidrófila. Por lo tanto, la presente invención se refiere a siliconas curables que son persistentes en las superficies, pero sin el efecto hidrófobo negativo. Esta persistencia en la superficie resulta en ventajas duraderas, como por ejemplo regeneración del color de los tejidos, suavizado de los tejidos, acondicionamiento de los tejidos, control de arrugas, liberación de suciedad, y propiedades antiestáticas, sin que los tejidos se vuelvan hidrófobos. También resulta en, p. ej., ventajas duraderas para el cuidado de los coches, p. ej., brillo/lustre, profundidad del color, facilidad de deslizamiento/lubricidad, y ventajas duraderas para el cuidado del cabello, como por ejemplo brillo y facilidad de peinado.

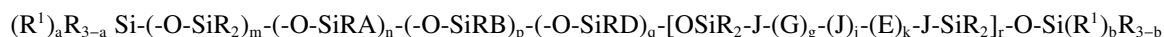
Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una clase de polímeros de silicona curables novedosos que comprenden:

- (a) uno o más grupos funcionales reactivos Si incluyendo grupos Si-H, Si-OH, Si-OR y/o Si-OCOR, en donde R es de forma típica un grupo alquilo de bajo peso molecular;
- (b) uno o más grupos polialquilenoxi que comprenden al menos algunas unidades etilenoxi, pudiendo ser dichos grupos polialquilenoxi parte de la cadena principal polimérica, grupos terminales (situados en los extremos de la cadena principal polimérica de silicona), grupos colgantes, y mezclas de los mismos, con grupos terminales polialquilenoxi y/o grupos colgantes preferiblemente terminalmente protegidos con grupos protectores no reactivos de bajo peso molecular, tales como grupos alquilo C₁-C₆, pero de forma opcional pueden ser grupos terminales reactivos, preferiblemente en forma impedida o protegida, que evitan una reticulación excesiva antes de la aplicación; y
- (c) siendo de forma opcional, pero preferiblemente, uno o más grupos funcionales con nitrógeno catiónico, grupos colgantes, grupos terminales, y/o parte de la cadena principal polimérica, y mezclas de los mismos, comprendiendo dicho grupo funcional con nitrógeno catiónico, p. ej., grupos funcionales amina, grupos funcionales imina, grupos funcionales imidazol, grupos funcionales imidazolina; grupos funcionales amonio cuaternario, grupos policatiónicos, y similares, y mezclas de los mismos.

Cada Si reactivo que lleva un grupo funcional reactivo puede ser tanto un grupo terminal como un grupo situado en el interior de la cadena principal de la silicona. También puede estar de forma opcional en un grupo colgante. Cada grupo polialquilenoxi puede estar asimismo en diversas posiciones en el polímero de silicona, incluyendo: (a) como grupo colgante unido a la cadena principal de silicona mediante un grupo de unión, siendo preferiblemente un grupo de unión de tipo hidrocarburo o hidrocarburo oxigenado, p. ej., -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH₂CH₂-, -fenilen-CH₂CH₂-, y -CH₂-fenilen-CH₂CH₂-, o un grupo aminoalquilenoxi, p. ej., grupo -CH₂CH₂CH₂-N< y grupo -CH₂CH(CH₃)CH₂-N<, siempre y cuando no se formen enlaces O-O ó N-O; (b) como grupo terminal en la silicona, especialmente unido al átomo terminal de Si mediante los mismos grupos de unión anteriormente citados en (a); (c) como un grupo interno, incorporado a la cadena principal de silicona mediante uniones seleccionadas de los grupos de unión anteriormente enumerados en (a), siempre y cuando no se formen enlaces O-O; y (d) mezclas de los mismos. Cada grupo funcional con nitrógeno catiónico puede estar asimismo en diversas posiciones en el polímero de silicona, incluyendo: (a) como grupo colgante unido a la cadena principal de silicona mediante un grupo de unión, siendo preferiblemente un grupo de unión de tipo hidrocarburo o de tipo hidrocarburo oxigenado, p. ej., -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, -CH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH₂CH₂-, -fenilen-CH₂CH₂-, y -CH₂-fenilen-CH₂CH₂-, o un grupo aminoalquilenoxi, p. ej., grupo -CH₂CH₂CH₂-N< y grupo -CH₂CH(CH₃)CH₂-N<, siempre y cuando no se formen enlaces N-N ó N-O; (b) como grupo terminal en la silicona, especialmente unido al átomo terminal de Si mediante los mismos grupos anteriormente enumerados en (a); (c) como un grupo interno, incorporado a la cadena principal de silicona mediante uniones seleccionadas de los grupos de unión anteriormente enumerados en (a) y/o grupos polialquilenoxi, siempre y cuando no se formen enlaces N-N ó N-O; (d) como grupo terminal en el extremo de un polialquilenoxi terminal o grupo colgante, y unido al grupo polialquilenoxi mediante un grupo de unión de tipo hidrocarburo o hidrocarburo oxigenado como por ejemplo un grupo -CH₂CH₂-, -CH(CH₃)CH₂- ó grupo -CH₂CH(OH)CH₂-; y (e) mezclas de los mismos. El polímero de silicona de la presente invención puede comprender asimismo preferiblemente al menos dos tipos de grupos polialquilenoxi, seleccionados del grupo que consiste en grupo terminal, grupo colgante, y/o grupo polialquilenoxi interno, y mezclas de los mismos. De forma similar, el polímero de silicona de la presente invención puede comprender preferiblemente al menos dos tipos de grupos opcionales con nitrógeno catiónico, seleccionados del grupo que consiste en grupo colgante, grupo interno, grupo terminal, y/o grupo terminal en el extremo de un grupo polialquilenoxi terminal o colgante, y mezclas de los mismos.

Los polímeros de silicona de la presente invención son conforme a la siguiente estructura general:



ES 2 344 680 T3

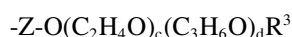
en donde:

cada grupo R es el mismo o diferente y es un alquilo, más preferiblemente, cada R es metilo, etilo, propilo, o butilo, con máxima preferencia R es metilo;

cada A del grupo funcional reactivo de Si es el mismo o diferente y preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, -OH, -OR, -OCOCH₃, -CH₂CH₂Si(OR)₃, -CH₂CH₂Si(OR)₂R, -CH₂CH₂Si(OR)R₂, y mezclas de los mismos;

cada grupo B de forma opcional, pero preferiblemente, catiónico es un grupo -X-E donde cada X es un grupo de unión de tipo hidrocarburo o hidrocarburo oxigenado, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH₂CH₂-, y -CH₂-fenilen-CH₂CH₂-, y mezclas de los mismos; y siendo cada E un grupo funcional con nitrógeno catiónico, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en grupo amino y derivados de amonio cuaternario de los mismos; grupo amino cíclico y derivados de amonio cuaternario de los mismos; grupo imidazol y derivados de tipo imidazolio de los mismos; grupo imidazolina y derivados de tipo imidazolio de los mismos; grupo policatiónico, y mezclas de los mismos;

cada grupo D es un grupo poli(etilenoxi/propilenoxi) con la estructura general:



en el que cada Z es un grupo de unión, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en grupo de unión de tipo hidrocarburo o hidrocarburo oxigenado, p. ej., -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH₂CH₂-, -fenilen-CH₂CH₂- y -CH₂-fenilen-CH₂CH₂-; grupo de unión aminohidrocarburo, p. ej., grupo -CH₂CH₂CH₂-N<; grupo -CH₂CH(CH₃)CH₂-N<, y mezclas de los mismos; cada grupo R³ es el mismo o diferente y preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, R, JE, -CH₂CH(R)OH, -CH₂C(R)₂OH, -CH₂CH(OH)CH₂OR, -CH₂CH(OH)CH₂(OCH₂CH₂)_cOR, tetrahidropiraniolo, grupo -CH(R)OR, C(O)H, y/o -C(O)R, más preferiblemente el grupo R³ es un grupo R, siendo R más preferiblemente seleccionado de grupo metil y/o etilo; cada c es al menos 2, preferiblemente al menos aproximadamente 5, más preferiblemente al menos aproximadamente 11, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 21, c total (que es la suma de todas las unidades etilenoxi en el polímero, incluyendo todos los grupos laterales polialquilenoxi) tiene un valor de aproximadamente 4 a aproximadamente 2500, preferiblemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 1000, más preferiblemente de aproximadamente 11 a aproximadamente 800, y aún más preferiblemente de aproximadamente 21 a aproximadamente 500; d total es de 0 a aproximadamente 1000, preferiblemente de 0 a aproximadamente 300; más preferiblemente de 0 a aproximadamente 100, y aún más preferiblemente d es 0; c total es preferiblemente igual o mayor que d total; c+d total tiene un valor de aproximadamente 4 a aproximadamente 2500, preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 800, y más preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 500; y cada e es de 1 a aproximadamente 20, preferiblemente 1 ó 2;

cada G opcional es -O(C₂H₄O)_v(C₃H₆O)_w-; cada J se selecciona de X y -CH₂CH(OH)CH₂-; cada E opcional es un grupo catiónico del tipo definido anteriormente; cada v es de 0 a aproximadamente 200, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 150, más preferiblemente de aproximadamente 11 a aproximadamente 120, y aún más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 100; cada w es de 0 a aproximadamente 50 y preferiblemente v es igual o mayor que w; cada g y k es de 0 a aproximadamente 10, preferiblemente de 0 a aproximadamente 6, más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 3, y aún más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 2; j es g+k-1, siempre y cuando no se formen enlaces O-O;

cada grupo R¹ es el mismo o diferente y se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en grupo R, A, B, y/o D;

cada a y/o b es un número entero de 0 a 3, preferiblemente 2, más preferiblemente 1;

m es de aproximadamente 5 a aproximadamente 1600, preferiblemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 800, más preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 400 y, aún más preferiblemente, de aproximadamente 10 a aproximadamente 200;

n, a, y b, y los grupos R¹ de los grupos terminales (R¹)_aR_{3-a}-Si-O- y O-Si(R¹)_bR_{3-b}- se seleccionan de modo que el polímero de silicona comprenda al menos un grupo funcional reactivo Si en forma de un grupo Si-A, preferiblemente Si-H, Si-OH, Si-OR, Si-OCOR, y mezclas de los mismos, siendo R preferiblemente un grupo metilo; y, más preferiblemente, la molécula de silicona comprende al menos aproximadamente dos grupos funcionales con Si reactivo estando de forma típica la relación de n a (m+n) (y la relación de n a (m+n+p) cuando p es distinto de 0) comprendida en el intervalo de 0 a aproximadamente 1:2, preferiblemente de aproximadamente 1:1500 a aproximadamente 1:3, más preferiblemente de aproximadamente 1:400 a aproximadamente 1:4 y, aún más preferiblemente, de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 1:4;

ES 2 344 680 T3

p, a, y b, y los grupos R^1 de los grupos terminales $(R^1)_aR_{3-a}$ Si-O- y O-Si $(R^1)_bR_{3-b}$ se seleccionan de modo que el polímero de silicona comprenda de forma opcional al menos un grupo catiónico en forma de un grupo Si-B; estando comprendida de forma típica la relación de p a $(m+n+p)$ en el intervalo de 0 a aproximadamente 1:2, preferiblemente de aproximadamente 1:200 a aproximadamente 1:3, más preferiblemente de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 1:4, y aún más preferiblemente de aproximadamente 1:50 a aproximadamente 1:4; y

q, a, y b, y los grupos R^1 de los grupos terminales $(R^1)_aR_{3-a}$ Si-O- y O-Si $(R^1)_bR_{3-b}$ se seleccionan de modo que el polímero de silicona comprenda al menos un grupo poli(etilenoxi/propilenoxi) Si-D; y preferiblemente al menos aproximadamente dos grupos Si-D; estando comprendida de forma típica la relación de p a $(m+n+p)$ en el intervalo de 1:1000 a aproximadamente 1:3, preferiblemente de aproximadamente 1:200 a aproximadamente 1:4, más preferiblemente de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 1:4 y, aún más preferiblemente, de aproximadamente 1:50 a aproximadamente 1:5

r es de 0 a aproximadamente 100, y es preferiblemente 0; cuando r es superior a 0, es preferiblemente de 1 a aproximadamente 20, más preferiblemente de 1 a aproximadamente 10, siendo r igual a 0 cuando ningún grupo polialquilenoxi ni catiónico forma parte de la cadena principal polimérica; cuando uno o más grupos polialquilenoxi y/o catiónicos forman parte de la cadena principal polimérica, la relación de r a $(m+n+p)$ está comprendida de forma típica en el intervalo de aproximadamente 1:1000 a aproximadamente 1:2, preferiblemente de aproximadamente 1:500 a aproximadamente 1:4, más preferiblemente de 1:200 a aproximadamente 1:8 y, aún más preferiblemente, de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 1:20;

en donde dicho polímero de silicona puede ser lineal, ramificado, y/o cíclico, preferiblemente lineal o ramificado y, más preferiblemente, lineal; y en donde diferentes grupos -O-Si R_2 -, -O-SiRA-, -O-SiRB-, -O-SiRD-, y -[OSi R_2 -J-(G) $_g$ -(J) $_j$ -(E) $_k$ -J-Si R_2]- pueden estar distribuidos al azar en la cadena principal de silicona y/u organizados como copolímeros de bloques de diferentes grados.

Las siliconas curables hidrófilas preferidas de la presente invención comprenden grupos poli(alquilenoxi) D, y preferiblemente grupos poli(etilenoxi) D que se exponen sobre la superficie tratada, y no se ocultan o esconden en y/o bajo la capa de recubrimiento de silicona. Esto se consigue (a) protegiendo terminalmente los grupos poli(etilenoxi) con un grupo alquilo C_1 - C_4 , un grupo alcohol impedido, o un grupo alcohol protegido, para evitar que los grupos poli(etilenoxi) reaccionen con los grupos reactivos Si-A para formar parte de la cadena principal y/o grupos de reticulación, y (b) no protegiendo terminalmente los grupos poli(etilenoxi) con grupos catiónicos E si los grupos poli(etilenoxi) son cortos, puesto que se cree que los grupos catiónicos E tienen la tendencia a anclarse profundamente en la superficie tratada y por lo tanto transfieren los grupos poli(etilenoxi) muy por debajo de la capa de recubrimiento de silicona.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a una clase de polímeros de silicona curables novedosos que comprenden:

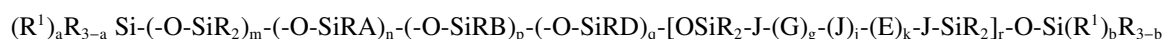
- (a) uno o más grupos funcionales con Si reactivo incluyendo grupos Si-H, Si-OH, Si-OR y/o Si-OCOR, en donde R es de forma típica un grupo alquilo de bajo peso molecular;
- (b) uno o más grupos polialquilenoxi que comprenden al menos algunas unidades etilenoxi, pudiendo ser dichos grupos polialquilenoxi parte de la cadena principal polimérica, grupos terminales (situados en los extremos de la cadena principal polimérica de silicona), grupos colgantes, y mezclas de los mismos, con grupos terminales polialquilenoxi y/o grupos colgantes preferiblemente terminalmente protegidos con grupos protectores no reactivos de bajo peso molecular, tales como grupos alquilo C_1 - C_6 , pero de forma opcional pueden ser grupos terminales reactivos, preferiblemente en forma impedida o protegida que evitan una reticulación excesiva antes de la aplicación; y
- (c) siendo de forma opcional, pero preferiblemente, uno o más grupos funcionales con nitrógeno catiónico, grupos colgantes, grupos terminales, y/o parte de la cadena principal polimérica, y mezclas de los mismos, comprendiendo dicho grupo funcional con nitrógeno catiónico, p. ej., grupos funcionales amina, grupos funcionales imina, grupos funcionales imidazol, grupos funcionales imidazolina; grupos policatiónicos, grupos funcionales de amonio cuaternario, y similares, y mezclas de los mismos.

Cada Si reactivo que lleva un grupo funcional reactivo puede ser tanto un grupo terminal como un grupo situado en el interior de la cadena principal de la silicona. También puede estar de forma opcional en un grupo colgante. Cada grupo polialquilenoxi puede estar asimismo en diversas posiciones en el polímero de silicona, incluyendo: (a) como grupo colgante unido a la cadena principal de silicona mediante un grupo de unión, siendo preferiblemente un grupo hidrocarburo o hidrocarburo oxigenado, p. ej., - $CH_2CH_2CH_2$ -, - CH_2CH_2 -, - $CH_2CH(CH_3)CH_2$ -, - $CH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH_2CH_2$ -, -fenilen- CH_2CH_2 -, y - CH_2 -fenilen- CH_2CH_2 -, o un grupo aminoalquilenoxi, p. ej., grupo - $CH_2CH_2CH_2-N<$, siempre y cuando no se formen enlaces O-O; (b) como grupo terminal en la silicona, especialmente unido al átomo terminal de Si mediante los mismos grupos de unión anteriormente citados en (a); (c) como grupo interno, incorporado a la cadena principal de silicona mediante uniones seleccionadas de los grupos de unión enumerados anteriormente en (a), siempre y cuando no se formen enlaces O-O; y (d) mezclas de los mismos. Ca-

ES 2 344 680 T3

da grupo funcional con nitrógeno catiónico puede estar asimismo en diversas posiciones en el polímero de silicona, incluyendo: (a) como grupo colgante unido a la cadena principal de silicona mediante un grupo de unión, siendo preferiblemente un grupo hidrocarburo o hidrocarburo oxigenado, p. ej., $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{fenilén-CH}_2\text{CH}_2-$, y $-\text{CH}_2-\text{fenilén-CH}_2\text{CH}_2-$, o un grupo aminoalquileo, p. ej., grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^{\lt}$, siempre y cuando no se formen enlaces N-N ó N-O; (b) como grupo terminal en la silicona, especialmente unido al átomo terminal de Si mediante los mismos grupos anteriormente enumerados en (a); (c) como grupo interno, incorporado a la cadena principal de silicona mediante uniones seleccionadas de los grupos de unión anteriormente enumerados en (a) y/o grupos polialquilenoxi, siempre y cuando no se formen enlaces N-N ó N-O; (d) como grupo terminal en el extremo de un polialquenoxi terminal o grupo colgante, especialmente unido al grupo polialquenoxi mediante un grupo de unión de tipo hidrocarburo o hidrocarburo oxigenado como por ejemplo un grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ó grupo $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$; y (e) mezclas de los mismos. El polímero de silicona de la presente invención puede comprender asimismo preferiblemente al menos dos tipos de grupos polialquilenoxi, seleccionados del grupo que consiste en grupo terminal, grupo colgante, y/o grupo polialquilenoxi interno, y mezclas de los mismos. De forma similar, el polímero de silicona de la presente invención puede comprender preferiblemente al menos dos tipos de grupos opcionales con nitrógeno catiónico, seleccionados del grupo que consiste en grupo colgante, grupo interno, grupo terminal, grupo terminal en el extremo de un grupo polialquenoxi terminal o colgante, y mezclas de los mismos.

Los polímeros de silicona de la presente invención son conforme a la siguiente estructura general:



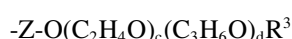
en donde:

cada grupo R es el mismo o diferente y es un alquilo, más preferiblemente, cada R es metilo, etilo, propilo, o butilo, con máxima preferencia R es metilo;

cada A del grupo funcional reactivo de Si es el mismo o diferente y preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{OCOCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR})_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR})_2\text{R}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR})\text{R}_2$, y mezclas de los mismos;

cada grupo B de forma opcional, pero preferiblemente, catiónico, es un grupo $-\text{X-E}$ donde cada X es un grupo de unión de tipo hidrocarburo o hidrocarburo oxigenado, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, y $-\text{CH}_2-\text{fenilén-CH}_2\text{CH}_2-$, y mezclas de los mismos; y siendo cada E un grupo funcional con nitrógeno catiónico preferiblemente del grupo que consiste en grupo amino y derivados de amonio cuaternario de los mismos; grupo amino cíclico y derivados de amonio cuaternario de los mismos; grupo imidazol y derivados de imidazolío de los mismos; grupo imidazolina y derivados de imidazolínio de los mismos; grupo policatiónico; y mezclas de los mismos;

cada grupo D es un grupo poli(etilenoxi/propilenoxi) con la estructura general:



en el que cada Z es un grupo de unión, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en grupo de unión de tipo hidrocarburo o hidrocarburo oxigenado, p. ej., $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{fenilén-CH}_2\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2-\text{fenilén-CH}_2\text{CH}_2-$; grupo de unión aminohidrocarburo, p. ej., grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^{\lt}$ y grupo $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{N}^{\lt}$; y mezclas de los mismos; cada grupo R^3 es el mismo o diferente y preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, R, grupo E funcional con nitrógeno catiónico, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{R})_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OR}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_e\text{OR}$, tetrahidropiraniolo, grupo $-\text{CH}(\text{R})\text{OR}$, $\text{C}(\text{O})\text{H}$, y/o $-\text{C}(\text{O})\text{R}$, más preferiblemente el grupo R^3 es un grupo R, siendo R más preferiblemente seleccionado de grupo metil y/o etilo; cada c es al menos aproximadamente 2, preferiblemente al menos aproximadamente 5, más preferiblemente al menos aproximadamente 11 y, aún más preferiblemente, al menos aproximadamente 21, c total (para todos los grupos laterales polialquilenoxi) tiene un valor de aproximadamente 4 a aproximadamente 2500, preferiblemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 1000, más preferiblemente de aproximadamente 11 a aproximadamente 800 y, aún más preferiblemente, de aproximadamente 21 a aproximadamente 500; d total es de 0 a aproximadamente 1000, preferiblemente de 0 a aproximadamente 300; más preferiblemente de 0 a aproximadamente 100 y, aún más preferiblemente, d es 0; preferiblemente c total es preferiblemente igual o mayor que d total; c+d total tiene un valor de aproximadamente 4 a aproximadamente 2500, preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 800 y, más preferiblemente, de aproximadamente 15 a aproximadamente 500; y cada e es de 1 a aproximadamente 20, preferiblemente 1 ó 2;

cada G opcional es $-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_v(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_w-$; cada J se selecciona de X y $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$; cada E opcional es un grupo catiónico del tipo definido anteriormente; cada v es de 0 a aproximadamente 200, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 150, más preferiblemente de aproximadamente 11 a aproximadamente 120 y, aún más preferiblemente, de aproximadamente 21 a aproximadamente 100; cada w es de 0 a aproxi-

ES 2 344 680 T3

madamente 50 y preferiblemente v es igual o mayor que w ; cada g y cada k son de 0 a aproximadamente 10, preferiblemente de 0 a aproximadamente 6, más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 y, aún más preferiblemente, de aproximadamente 1 a aproximadamente 2; j es $g+k-1$, con el segmento designado como $(G)_g-(J)_j-(E)_k$, las unidades pueden estar dispuestas en cualquier orden, siempre y cuando no se formen enlaces O-O y/o N-N;

cada grupo R^1 es el mismo o diferente y se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en grupo R, A, B, y/o D;

cada a y/o b es un número entero de 0 a 3, preferiblemente 2, más preferiblemente 1;

m es de aproximadamente 5 a aproximadamente 1600, preferiblemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 800, más preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 400 y, aún más preferiblemente, de aproximadamente 10 a aproximadamente 200;

n , a , y b , y los grupos R^1 de los grupos terminales $(R^1)_a R_{3-a}$ Si-O- y O-Si $(R^1)_b R_{3-b}$ se seleccionan de modo que la molécula de silicona comprenda al menos un grupo funcional reactivo Si en forma de un grupo Si-A, preferiblemente Si-H, Si-OH, Si-OR, Si-OCOR, y mezclas de los mismos, siendo R preferiblemente un grupo metilo; y más preferiblemente el polímero de silicona comprende al menos dos grupos funcionales con Si reactivo; estando de forma típica la relación de n a $(m+n)$ (y la relación de n a $(m+n+p)$ cuando p es distinto de 0) en el intervalo de entre 0 a aproximadamente 1:2, preferiblemente de aproximadamente 1:1500 a aproximadamente 1:3, más preferiblemente de aproximadamente 1:400 a aproximadamente 1:4 y, aún más preferiblemente, de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 1:4;

p , a , y b , y los grupos R^1 de los grupos terminales $(R^1)_a R_{3-a}$ Si-O- y O-Si $(R^1)_b R_{3-b}$ se seleccionan de modo que el polímero de silicona comprenda de forma opcional al menos un grupo catiónico en forma de un grupo Si-B; estando comprendida de forma típica la relación de p a $(m+n+p)$ en el intervalo de 0 a aproximadamente 1:2, preferiblemente de aproximadamente 1:200 a aproximadamente 1:3, más preferiblemente de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 1:4 y, aún más preferiblemente, de aproximadamente 1:50 a aproximadamente 1:4;

q , a , y b , y los grupos R^1 de los grupos terminales $(R^1)_a R_{3-a}$ Si-O- y O-Si $(R^1)_b R_{3-b}$ se seleccionan de modo que el polímero de silicona comprenda al menos un grupo poli(etilenoxi/propilenoxi) Si-D; y preferiblemente al menos aproximadamente dos grupos Si-D; estando comprendida de forma típica la relación de p a $(m+n+p+q)$ en el intervalo de 1:1000 a aproximadamente 1:3, preferiblemente de aproximadamente 1:200 a aproximadamente 1:4, más preferiblemente de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 1:4 y, aún más preferiblemente, de aproximadamente 1:50 a aproximadamente 1:5

r es de 0 a aproximadamente 100, y es preferiblemente 0; cuando r es superior a 0, es preferiblemente de 1 a aproximadamente 20, más preferiblemente de 1 a aproximadamente 10, siendo r igual a 0 cuando ningún grupo polialquilenoxi ni catiónico forma parte de la cadena principal polimérica; cuando uno o más grupos polialquilenoxi y/o catiónicos forman parte de la cadena principal polimérica, la relación de r a $(m+n+p)$ está comprendida de forma típica en el intervalo de aproximadamente 1:1000 a aproximadamente 1:2, preferiblemente de aproximadamente 1:500 a aproximadamente 1:4, más preferiblemente de 1:200 a aproximadamente 1:8 y, aún más preferiblemente, de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 1:20;

en donde dicho polímero de silicona puede ser lineal, ramificado, y/o cíclico, preferiblemente lineal o ramificado y, más preferiblemente, lineal; y en donde diferentes grupos -O-SiR₂-, -O-SiRA-, -O-SiRB-, -O-SiRD-, y -[OSiR₂-J-(G)_g-(J)_j-(E)_k-J-SiR₂]- pueden estar distribuidos al azar en la cadena principal de silicona y/o organizados como copolímeros de bloques de diferentes grados.

Las siliconas curables hidrófilas preferidas de la presente invención comprenden grupos poli(alquilenoxi) D, y preferiblemente dichos grupos poli(etilenoxi) D se exponen sobre la superficie tratada, y no se ocultan o esconden en y/o bajo la capa de recubrimiento de silicona, para proporcionar la hidrofiliidad de superficie. Esto se consigue (a) protegiendo terminalmente los grupos poli(etilenoxi) con un grupo alquilo C₁-C₄, un grupo alcohol impedido, o un grupo alcohol protegido, para evitar que los grupos poli(etilenoxi) reaccionen con los grupos reactivos Si-A para formar parte de la cadena principal y/o grupos de reticulación, y (b) no protegiendo terminalmente los grupos poli(etilenoxi) con grupos catiónicos E si los grupos poli(etilenoxi) son cortos, puesto que se cree que los grupos catiónicos E tienen tendencia a anclarse profundamente en la superficie tratada y por lo tanto transfieren los grupos poli(etilenoxi) muy por debajo de la capa de recubrimiento de silicona. Para mejorar la propiedad de hidrofiliidad, cada grupo catiónico E de protección terminal, si está presente, es preferiblemente pequeño, comprendiendo menos de aproximadamente 10 átomos de carbono, preferiblemente menos de aproximadamente 8 átomos de carbono, más preferiblemente menos de aproximadamente 7 átomos de carbono, e incluso más preferiblemente menos de aproximadamente 6 átomos de carbono. Para evitar o reducir de forma eficaz la reticulación mediante los grupos D poli(alquilenoxi), todos los grupos alcohol de protección terminal debe tener el grupo OH bien protegido; por lo tanto se prefieren grupos alcohol terciarios tales como -CH₂C(R₂)OH o grupos alcohol secundarios protegidos, tales como -CH₂CH(R⁺)(OH), con R⁺ distinto de H o CH₃. Si los grupos alcohol de protección terminal no están protegidos, sino fácilmente disponibles,

ES 2 344 680 T3

pueden condensarse con los grupos reactivos de silicona causando excesiva reticulación que resulta en una silicona que no puede disolverse y/o dispersarse en las composiciones de la presente invención.

5 Sin embargo, se apreciará que los grupos poli(óxido de etileno) grandes no están sujetos en la misma medida a estas restricciones en cuanto al grupo de protección terminal, puesto que es menos probable que estén completamente cubiertos por los segmentos de silicona en la capa curada. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a siliconas hidrófilas curables con grupos colgantes poli(alquilenoxi) D (es decir, grupos poli(alquilenoxi) D con terminaciones -OH) y/o terminalmente protegidos con grupos E catiónicos para aumentar la reticulación y/o persistencia en la superficie, en las que cada grupo D colgante poli(alquilenoxi) comprende preferiblemente al menos aproximadamente 10 11 unidades etilenoxi (es decir, siendo c igual o superior a aproximadamente 11), más preferiblemente al menos aproximadamente 15 unidades etilenoxi (siendo c igual o superior a aproximadamente 15), más preferiblemente al menos aproximadamente 21 unidades etilenoxi (siendo c igual o superior a aproximadamente 21) y, más preferiblemente, al menos aproximadamente 30 unidades etilenoxi (siendo c igual o superior a aproximadamente 30). De forma similar, cuando grupos G poli(etilenoxi) internos que forman parte de la cadena principal de polímero son deseables, cada grupo G debería comprender preferiblemente al menos aproximadamente 11 unidades etilenoxi (es decir, siendo v igual o superior a aproximadamente 11), más preferiblemente al menos aproximadamente 15 unidades etilenoxi (siendo v igual o superior a aproximadamente 15), más preferiblemente al menos aproximadamente 21 unidades etilenoxi (siendo c igual o superior a aproximadamente 21) y, más preferiblemente, al menos aproximadamente 30 unidades etilenoxi (siendo v igual o superior a aproximadamente 30).

20 Siliconas del tipo



25 según se describe en US-4.246.423 publicada el 20 de enero de 1981 concedida a E. R. Martin, no son parte de la presente invención porque se ha reivindicado que transmiten propiedad hidrófoba a los tejidos; dicha patente se incorpora como referencia en la presente memoria.

30 La presente invención se refiere asimismo al uso de los polímeros de silicona curables hidrófilos de la presente invención para tratar tejidos para proporcionar al menos una de las siguientes ventajas duraderas para el cuidado de tejidos: control de arrugas, resistencia a las arrugas, reducción del desgaste de los tejidos, resistencia al desgaste de los tejidos, reducción de la formación de bolas, mantenimiento del color de los tejidos, reducción de la decoloración de los tejidos, regeneración del color de los tejidos, suavidad de los tejidos, reducción de la formación de suciedad de los tejidos, liberación de suciedad de los tejidos, retención de la forma de los tejidos, facilidad de planchado, confort de los tejidos, hidrofiliidad de los tejidos, control estático, y/o reducción del encogimiento de los tejidos.

Los polímeros de silicona curables hidrófilos de la presente invención pueden formularse como composiciones acuosas, tales como soluciones, emulsiones, y/o dispersiones. Sin embargo, puesto que estos polímeros de silicona tienen grupos funcionales reactivos que pueden condensar para formar enlaces Si-O-Si en presencia de humedad, es preferido asimismo formular dichos polímeros en composiciones anhidras para que sean estables a largo plazo. Algunos ejemplos de composiciones preferidas son geles, ceras, polvos y composiciones líquidas anhidras que comprenden disolventes anhidros que no favorecen la reticulación, tales como alcoholes monohidroxilados. Si se desea una composición acuosa diluida, es mejor preparar primero una composición concentrada que contenga la silicona curable deseada en un disolvente anhidro adecuado que sea miscible en agua, como por ejemplo alcoholes anhidros de bajo peso molecular, p. ej., etanol, metanol, isopropanol, y mezclas de los mismos, dicha composición concentrada se diluye a continuación en agua inmediatamente antes de la aplicación a la superficie objetivo, y luego se deja secar y curar sobre la superficie. Debido a este procedimiento complejo, se prefiere proporcionar los polímeros de silicona curables hidrófilos de la presente invención para el consumidor en forma de un artículo de fabricación que comprende una composición anhidra en asociación con instrucciones de uso para guiar al consumidor en la aplicación adecuada de una cantidad eficaz de polímero de silicona curable hidrófilo sobre la superficie para proporcionar las ventajas deseadas.

Para el cuidado de tejidos, la composición de la presente invención puede aplicarse al tejido y/o a una prenda de vestir entera mediante un proceso, p. ej., de inmersión, remojo, nebulización y/o pulverización, seguido de una etapa de secado. La aplicación puede realizarse de forma industrial mediante procesos a gran escala sobre tejidos y/o prendas y artículos de vestir acabados, o en casa del consumidor mediante el uso de un producto comercial. Para un producto de pulverización para el consumidor para el cuidado de tejidos es deseable que la pulverización y/o nebulización de la prenda de vestir entera tenga lugar de modo que se evite la liberación al medio ambiente de cantidades excesivas de la composición para el cuidado de tejidos/prendas de vestir. Por ejemplo, la pulverización y/o nebulización de la prenda de vestir entera se realiza en un espacio cerrado y/o contenible, por ejemplo en una bolsa, un armario, u otros artículos adecuados para contener la prenda de vestir.

Las siliconas curables de la presente invención también pueden formularse con o usarse junto con otras siliconas o silanos reactivos como co-reativos en el proceso de curado. Por ejemplo, las siliconas de la presente invención pueden usarse con polidimetilsiloxanos con terminaciones 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, tetraetoxisilano, y diacetoximetilo, y similares y mezclas de los mismos.

La presente invención también se refiere a polímeros de silicona catiónicos no curables, no reactivos e hidrófilos que comprenden grupos aminofuncionales catiónicos y grupos polialquilenoxi hidrófilos. Tienen una estructura similar a la estructura general dada anteriormente, siendo n igual a 0, y los grupos R^1 no comprenden grupo A. Estos polímeros de silicona catiónicos no curables pueden proporcionar una ventaja de durabilidad intermedia que es preferida en algunas aplicaciones. Dichos polímeros de silicona catiónicos preferiblemente comprenden grupos D poli(etilenoxi) colgantes y/o terminales que se exponen sobre la superficie tratada, y no se ocultan o esconden en y/o bajo la capa de recubrimiento de silicona. Esto se consigue (a) no protegiendo terminalmente los grupos poli(etilenoxi) colgantes con grupos funcionales catiónicos de protección terminal, (b) cuando se necesitan grupos funcionales catiónicos en los grupos colgantes poli(etilenoxi), p. ej., para una mejor persistencia en la superficie, cada grupo D poli(alquilenoxi) colgante debería comprender al menos aproximadamente 11 unidades etilenoxi (es decir, con c igual o superior a aproximadamente 11), más preferiblemente al menos aproximadamente 15 unidades etilenoxi (con c igual o superior a aproximadamente 15), más preferiblemente al menos aproximadamente 21 unidades etilenoxi (con c igual o superior a aproximadamente 21) y, aún más preferiblemente, al menos aproximadamente 30 unidades etilenoxi (con c igual o superior a aproximadamente 30), y/o (c) cuando los grupos G internos poli(etilenoxi) que forman parte de la cadena principal polimérica están presentes, cada grupo G debería comprender preferiblemente al menos aproximadamente 11 unidades etilenoxi (es decir, con v igual o superior a aproximadamente 11), más preferiblemente al menos aproximadamente 15 unidades etilenoxi (con v igual o superior a aproximadamente 15), más preferiblemente al menos aproximadamente 15 unidades etilenoxi (con c igual o superior a aproximadamente 15) y, aún más preferiblemente, al menos aproximadamente 30 unidades etilenoxi (con v igual o superior a 30).

En este caso cuando no hay funciones A de Si reactivo y cuando hay restos E nitrógeno cuaternarios en la cadena principal o en los extremos de la cadena principal (con $k > 0$ y/o siendo R^3 JE) y cuando no hay grupos catiónicos colgantes ($p = 0$), entonces J no comprenderá grupos que consistan en epóxidos con anillos abiertos. Es decir, en este caso especial, J se seleccionará únicamente de uniones hidrocarburo, preferiblemente el grupo que consiste en $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, y $-\text{CH}_2$ -fenilen- CH_2CH_2- , y mezclas de los mismos.

Las siliconas de la presente invención pueden comprender preferiblemente grupos polialquilenoxi como grupos terminales, grupos colgantes, grupos de cadena principal (que formen parte de la cadena principal polimérica), y mezclas de los mismos.

La presente invención también se refiere al uso de los polímeros de silicona de la presente invención para tratar tejido, para proporcionar al menos una de las siguientes ventajas para el cuidado de tejidos: control de arrugas, resistencia a las arrugas, reducción del desgaste de los tejidos, resistencia al desgaste de los tejidos, reducción de la formación de bolas, mantenimiento del color de los tejidos, reducción de la decoloración de los tejidos, regeneración del color de los tejidos, suavidad de los tejidos, reducción de la formación de suciedad de los tejidos, liberación de suciedad de los tejidos (tanto suciedad aceitosa como suciedad en forma de partículas), retención de la forma de los tejidos, facilidad de planchado, confort de los tejidos, control estático, hidrofiliidad de los tejidos y/o reducción del encogimiento de los tejidos. Los polímeros de silicona de la presente invención pueden proporcionar al menos algunas ventajas para el cuidado de tejidos a todos los tipos de tejidos, incluyendo tejidos fabricados de fibras naturales, fibras sintéticas, y mezclas de los mismos. Algunos ejemplos no limitativos de tipos de tejido que pueden tratarse con las composiciones para el cuidado de tejidos de la presente invención para obtener ventajas para el cuidado de tejidos incluyen tejidos hechos de (1) fibras celulósicas tales como algodón, rayón, lino, Tencel, (2) fibras proteicas tales como seda, lana y fibras de mamíferos relacionadas con las anteriores, (3) fibras sintéticas tales como poliéster, acrílico, nylon, y similares, (4) fibras vegetales largas de yute, lino, ramio, fibra de coco, kapok, sisal, henequén, abacá, cannabis y crotalaria, y (5) mezclas de los mismos.

La presente invención también se refiere a un método para proporcionar un tejido con una ventaja para el cuidado de tejidos seleccionada del grupo que consiste en: control de arrugas, resistencia a las arrugas, reducción del desgaste de los tejidos, resistencia al desgaste de los tejidos, reducción de la formación de bolas, mantenimiento del color de los tejidos, reducción de la decoloración de los tejidos, regeneración del color de los tejidos, suavidad de los tejidos, reducción de la formación de suciedad de los tejidos, liberación de suciedad de los tejidos, retención de la forma de los tejidos, facilidad de planchado, confort de los tejidos, hidrofiliidad de los tejidos, control estático, y/o reducción del encogimiento de los tejidos, comprendiendo dicho método el poner en contacto dicho tejido con una cantidad eficaz de polímeros de silicona de la presente invención para proporcionar una ventaja perceptible. En un método preferido, dichos polímeros se proporcionan usando composiciones anhidras o composiciones acuosas recién preparadas como se describe más arriba. La presente invención se refiere además al uso de los polímeros de silicona de la presente invención para tratar tejido, para proporcionar al menos una de las siguientes ventajas para el cuidado de los tejidos: control de arrugas, resistencia a las arrugas, reducción del desgaste de los tejidos, resistencia al desgaste de los tejidos, reducción de la formación de bolas, mantenimiento del color de los tejidos, reducción de la decoloración de los tejidos, regeneración del color de los tejidos, suavidad de los tejidos, reducción de la formación de suciedad de los tejidos, liberación de suciedad de los tejidos, retención de la forma de los tejidos, facilidad de planchado, confort de los tejidos, hidrofiliidad de los tejidos, control estático, y/o reducción del encogimiento de los tejidos. Los polímeros de silicona, composiciones, métodos, y artículos de fabricación que comprenden dichos polímeros, pueden proporcionar las ventajas anteriores tanto a tejidos de uso doméstico de venta directa al consumidor tales como artículos de vestir, ropa de cama, cortinas, cortinajes, y similares, como a tejidos industriales, institucionales, y/o comerciales tales como uniformes, ropa de cama, mantelerías, y similares.

ES 2 344 680 T3

Siliconas curables hidrófilas

A continuación se incluyen ejemplos no limitativos de siliconas curables hidrófilas de la presente invención. Estos materiales se preparan a partir de productos intermedios que pueden prepararse del siguiente modo:

Alcoholes alílicos alcoxilados

Alcohol alílico etoxilado(5), material intermedio A. En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con una barra agitadora magnética, condensador, termómetro, y controlador de la temperatura (Therm-O-Watch®, I²R) se introduce alcohol alílico (Aldrich, aproximadamente 24,5 g, aproximadamente 0,422 mol, de Aldrich, Milwaukee, Wisconsin) en atmósfera de argón. Se añade metal sodio (Aldrich, aproximadamente 0,78 g, aproximadamente 0,034 moles) en tres incrementos. Se produce un proceso exotérmico (aproximadamente 60°C), y cuando el sodio se ha disuelto, se calienta la solución a aproximadamente 80°C. Se añade óxido de etileno gas mediante un tubo de borboteo con agitación rápida. La temperatura del sistema se mantiene por debajo de aproximadamente 130°C durante la adición de óxido de etileno, que se para cuando se obtiene un incremento del peso de aproximadamente 77,3 g, lo que corresponde a aproximadamente 4,2 unidades etoxi. Un espectro RMN-H¹(CDCl₃) muestra resonancias para los picos de alilo a ~5,9 ppm (CH₂=CH-), ~5,2 ppm (CH₂=CH-), y ~4 ppm (CH₂=CHCH₂-), y una gran resonancia para los hidrógenos de los grupos etoxi a ~3,5-3,8 ppm. La integración de estos picos indica que el grado de etoxilación es aproximadamente 5. El material se neutraliza a aproximadamente pH 7 con ácido metanosulfónico (Aldrich). La sal resultante se elimina mediante filtración por gravedad del material puro.

Alcohol alílico etoxilado(10), material intermedio B. Se repite la preparación usada para preparar el material intermedio A con la excepción de que se lleva a cabo en una autoclave con agitación y la cantidad de óxido de etileno condensado total se aumenta para dar el H(OCH₂CH₂)_nOCH₂CH=CH₂ deseado con un n promedio de aproximadamente 10.

Alcohol alílico etoxilado (24), material intermedio B1. El preparado usado para preparar el material intermedio A se repite con la excepción de que la cantidad de óxido de etileno condensado total se aumenta para dar el H(OCH₂CH₂)_nOCH₂CH=CH₂ deseado con n promedio de aproximadamente 24.

Alcohol alílico alcoxilado, material intermedio C. El preparado usado para preparar el material intermedio A se repite en la autoclave con la excepción de que el óxido de propileno se condensa primero con el alcohol alílico y cuando se han condensado un promedio de aproximadamente 3 unidades, se condensa el óxido de etileno hasta que un promedio total de aproximadamente 3 unidades de óxido de propileno y aproximadamente 7 unidades de óxido de etileno por unidad de alcohol alílico han sido condensadas para dar el alcoxilato mezclado final deseado, H(OCH₂CH₂)_n(OCH(CH₃)CH₂)_mOCH₂CH=CH₂ con n promedio de aproximadamente 7 y m promedio de aproximadamente 3.

Aminas alílicas etoxiladas

Alildietanolamina, material intermedio D. Se coloca alilamina (aproximadamente 228 g, aproximadamente 4,0 moles, Aldrich) en un autoclave agitado de 2 litros a aproximadamente 100°C a una presión de aproximadamente 1,4 MPa (200 psi) de gas nitrógeno. Se bombea gradualmente óxido de etileno (aproximadamente 352 g, aproximadamente 8,0 moles, Balchem Corp., State Hill, New York, EE.UU.) en el sistema procurando mantener la temperatura en el intervalo de 90-110°C. Cuando la presión se estabiliza, la autoclave se enfría a temperatura ambiente y se despresuriza. A continuación, se eliminan del autoclave aproximadamente 435 g de la amina hidroxietilada (alildietanolamina) resultante.

Alilamina etoxilada, material intermedio E. Los aproximadamente 145 g (aproximadamente 1 moles) de alildietanolamina D que quedan en el autoclave se tratan con aproximadamente 21,6 g (aproximadamente 0,1 moles) de metóxido de sodio al 25% en metanol (Aldrich) y el metanol se elimina del sistema agitando y aplicando vacío y aumentando gradualmente la temperatura a aproximadamente 100°C. Una vez que se ha eliminado el metanol, se añade óxido de etileno de forma gradual, manteniendo la temperatura en el intervalo 100-110°C. Se continúa la adición hasta que se han añadido aproximadamente 8 moles de óxido de etileno durante la fase catalizada con base de la etoxilación. Una vez que la presión se estabiliza, el sistema se enfría a aproximadamente 50°C y se retiran aproximadamente 248 g (aproximadamente 0,5 moles) de alilamina etoxilada y la base fuerte se neutraliza añadiendo aproximadamente 0,05 moles de ácido metanosulfónico para obtener el producto deseado, CH₂=CHCH₂N[(CH₂CH₂O)_nH]₂ con n promedio de aproximadamente 5.

Alilamina etoxilada, material intermedio F. Se vuelve a aumentar la temperatura de los aproximadamente 0,5 moles del producto etoxilado E que quedan en el autoclave a aproximadamente 100°C se condensan aproximadamente 220 g (aproximadamente 5 moles) de óxido de etileno bajo las mismas condiciones usadas anteriormente. Una vez que la presión se estabiliza, se enfría el autoclave y se eliminan y neutralizan aproximadamente 234 g del producto del modo descrito anteriormente para obtener el producto deseado, CH₂=CHCH₂N[(CH₂CH₂O)_nH]₂ con n promedio de aproximadamente 10.

Alilamina etoxilada, material intermedio F1. Se vuelve a aumentar la temperatura de los 0,25 moles del producto etoxilado que permanecen en la autoclave a aproximadamente 100°C y se condensan aproximadamente 264 g (aproximadamente 6 moles) de óxido de etileno bajo las mismas condiciones usadas anteriormente. Una vez que la presión

ES 2 344 680 T3

se estabiliza, se enfría el autoclave y se elimina y neutraliza el producto del modo descrito anteriormente para obtener el producto deseado, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]_2$ con n promedio de aproximadamente 22.

Eterificación de alilamina etoxilada

5

Alilamina etoxilada terminalmente protegida con metilo, material intermedio G. Se lleva a cabo la etoxilación de alilamina como se describe en el ejemplo anterior para preparar una muestra de aproximadamente 497 g (aproximadamente 1 mol) de $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]_2$ con n promedio = 5 (material intermedio E). Sin embargo, en este caso, el producto de reacción etoxilado no se elimina completamente del autoclave, sino que se trata adicionalmente con aproximadamente 216 g (aproximadamente 1,0 mol) de metóxido de sodio al 25% en metanol y luego el metanol se extrae completamente de la autoclave aplicando vacío y aumentando gradualmente la temperatura a aproximadamente 100°C con una buena agitación. Cuando todo el metanol se ha eliminado, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se añaden aproximadamente 500 ml de tetrahidrofurano, añadiendo a continuación gradualmente aproximadamente 50,5 g (aproximadamente 1,0 mol) de clorometano (Aldrich). La mezcla de reacción se agita vigorosamente y tras la liberación inicial de calor, la temperatura se eleva y se mantiene a aproximadamente 60°C durante una hora. A continuación se añade una cantidad adicional aproximada de 1,0 mol de metóxido de sodio y el metanol y el tetrahidrofurano se eliminan al vacío del modo descrito anteriormente. Se añade de nuevo tetrahidrofurano como disolvente y se añaden aproximadamente otros 50,5 g (aproximadamente 1,0 mol) de clorometano del modo descrito anteriormente y se dejan reaccionar. Una vez que el clorometano ha reaccionado, se elimina la mezcla de reacción de la autoclave y se eliminan las sales mediante filtración. El tetrahidrofurano se elimina mediante depuración al vacío para obtener un aceite del cual se elimina una pequeña cantidad de sal adicional mediante filtración para dar la alilamina etoxilada terminalmente protegida con metilo, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3]_2$ con n promedio de aproximadamente 5.

25 *Alilamina etoxilada terminalmente protegida con metilo, materiales intermedios G1 y G2.* Se repite el proceso con las muestras más altamente etoxiladas F y F1 de alilamina preparada anteriormente para obtener los materiales terminalmente protegidos, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3]_2$, con n promedio de aproximadamente 10 y 22, respectivamente.

30 *Alilamina etoxilada terminalmente protegida con hidroxisobutilo, material intermedio H.* Se repite la etoxilación de alilamina como se ha descrito anteriormente, pero una vez que la etoxilación ha alcanzado un grado de aproximadamente 10, el $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]_2$ (n = aproximadamente 10, material intermedio F) en la autoclave que todavía contiene catalizador fuertemente alcalino se trata posteriormente con dos moles de óxido de isobuteno (BASF) por cada mol de producto intermedio etoxilado. Se continúa el calentamiento a aproximadamente 100-110°C hasta que todo el óxido de isobuteno se ha consumido y entonces la mezcla de reacción se enfría y se elimina del reactor y se neutraliza el catalizador fuertemente básico añadiendo ácido metanosulfónico. Esto produce la alilamina etoxilada deseada con terminaciones de grupos alcohol impedidos, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2]_2$ con n promedio de aproximadamente 10.

40 *Alilamina etoxilada con grupo protector alcohol impedido derivada de un éter glicidílico, producto intermedio HI.*

Se repite la etoxilación de alilamina como se ha descrito anteriormente, pero una vez que la etoxilación ha alcanzado un grado de aproximadamente 10 el $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]_2$ (n = aproximadamente 10, material intermedio F) en la autoclave que todavía contiene catalizador fuertemente alcalino se trata además con dos moles de glicidilmetiléter por cada mol de producto intermedio etoxilado. Se continúa el calentamiento a aproximadamente 100-110°C hasta que todo el glicidilmetiléter se ha consumido y la mezcla de reacción se enfría entonces y se elimina del reactor y el catalizador fuertemente básico se neutraliza añadiendo ácido metanosulfónico. Esto produce la alilamina etoxilada deseada con terminaciones de grupos alcohol impedidos, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_3]_2$ con n promedio de aproximadamente 10.

Protección terminal de alcohol alílico alcoxilado con grupos éter

55 *Alcohol alílico etoxilado terminalmente protegido con metilo, material intermedio J.* Una parte de aproximadamente 27,8 g (aproximadamente 0,1 moles) de alcohol alílico con grado de etoxilación igual a aproximadamente 5 (material intermedio A) se disuelve en aproximadamente 200 ml de tetrahidrofurano en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con sistema de agitación magnética, condensador y sistema de aplicación de recubrimiento de argón. Se añade en partes hidruro de sodio (aproximadamente 2,7 g, aproximadamente 0,11 moles) a la mezcla de reacción agitada y tras la liberación de calor inicial se continúa calentando suavemente a aproximadamente 50°C hasta que deja de desprenderse gas. La mezcla de reacción se enfría a aproximadamente 10°C y el condensador se reemplaza por un condensador de CO_2 sólido. A continuación, se hace pasar bromuro de metilo a la mezcla de reacción hasta que esté en exceso y la mezcla de reacción se agita y se deja aumentar la temperatura hasta que sea próxima a la temperatura ambiente. Al cabo de 4 horas, se filtra la mezcla de reacción y a continuación se elimina el disolvente al vacío en un evaporador rotatorio para dejar el metiléter deseado del alcohol alílico etoxilado, $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ con n promedio de aproximadamente 5.

Alcohol alílico etoxilado terminalmente protegido con metilo, material intermedio J1 y J2. Se repite el mismo procedimiento con los alcoholes alílicos más altamente etoxilados preparados como se describe (productos intermedios

ES 2 344 680 T3

B y B1) para dar muestras adicionales de $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ con n promedio de aproximadamente 10 y 24, respectivamente.

Alcohol alílico alcoxilado terminalmente protegido con metilo, producto intermedio J3. Se aplica el mismo procedimiento al material intermedio C para obtener el correspondiente metiléter de la mezcla alcohol alílico propoxilado-etoxilado.

Alcohol alílico etoxilado terminalmente protegido con alcohol impedido, producto intermedio J4. Se etoxila el alcohol alílico en una autoclave del modo descrito anteriormente hasta un grado de etoxilación de aproximadamente 20. Antes de neutralizar el catalizador básico, el material etoxilado se trata de forma adicional con 1 mol de óxido de isobutano (BASF) por cada mol de producto intermedio etoxilado. Se continúa el calentamiento a aproximadamente 100-110°C hasta que todo el óxido de isobuteno se ha consumido y a continuación la mezcla de reacción se enfría y se elimina del reactor y se neutraliza el catalizador fuertemente básico añadiendo ácido metanosulfónico. Esto produce el alcohol alílico etoxilado(20) deseado terminalmente protegido con un grupo $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})$.

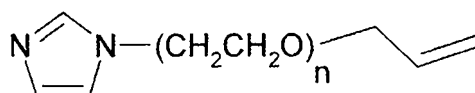
Tetrahidropiraniéter de alcohol alílico etoxilado

Tetrahidropiraniéter de alcohol alílico etoxilado, material intermedio K. Una parte de aproximadamente 27,8 g (aproximadamente 0,1 moles) de alcohol alílico con grado de etoxilación igual a aproximadamente 5 (material intermedio A) se disuelve en aproximadamente 50 ml de cloruro de metileno en un matraz de fondo redondo de 250 ml equipado con sistema de agitación magnética, condensador y con posibilidad de aplicar recubrimiento de argón. A continuación, se añade 3,4-dihidro-2H-pirano (aproximadamente 16,8 g, aproximadamente 0,2 moles, Aldrich) junto con aproximadamente 0,1 g de ácido p-toluensulfónico monohidratado (Aldrich) y el sistema se agita a temperatura ambiente durante aproximadamente 6 horas. El catalizador ácido se neutraliza añadiendo un pequeño exceso de base en forma de aproximadamente 0,15 g de metóxido de sodio al 25% en metanol (Aldrich) y el disolvente y el dihidropirano en exceso se extraen del evaporador rotatorio y las sales se eliminan mediante filtración para obtener el éter de tetrahidropiraniolo deseado, $\text{THP}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ con n promedio de aproximadamente 5.

Material intermedio K1 y K2. La preparación del material intermedio K se repite con la excepción de que los alcoholes alílicos etoxilados con grado de etoxilación de aproximadamente 10 y 24 (materiales intermedios B y B1) se usan para obtener los ésteres de tetrahidropiraniolo deseados del alcohol alílico etoxilado (10) y del alcohol alílico etoxilado (24), materiales intermedios K1 y K2.

Éter alílico de etoxilado de imidazol

Material intermedio M. Se etoxila el alcohol alílico usando catalizador básico hasta un grado de aproximadamente 10. Se coloca una parte de aproximadamente 49,8 g (aproximadamente 0,10 moles) del etoxilado de alilo resultante en un matraz de fondo redondo de 250 ml equipado con condensador de reflujo, embudo de goteo, sistema de agitación magnética y recubrimiento de argón, y se añade aproximadamente 1 g de N,N-dimetilformamida (Aldrich). A continuación se calienta la mezcla de reacción a aproximadamente 70°C con agitación vigorosa conforme se añaden 14,3 g (aproximadamente 0,12 moles) de cloruro de tionilo gota a gota durante aproximadamente una hora. Se continúa calentando durante aproximadamente 18 horas y el cloruro de tionilo en exceso se elimina mediante depuración en un evaporador rotatorio. El aceite resultante se añade entonces con agitación vigorosa a un matraz de fondo redondo de 500 ml que contiene aproximadamente 80 g (aproximadamente 1,0 moles) de imidazol y la mezcla de reacción se calienta a aproximadamente 80°C y se mantiene a esa temperatura durante aproximadamente 18 horas. La mezcla de reacción se enfría y se añaden aproximadamente 21,6 g (aproximadamente 0,1 moles) de metóxido de sodio aproximadamente al 25% en metanol y a continuación el metanol y el imidazol en exceso se extraen en el evaporador rotatorio y en el kugelrohr para obtener un aceite con una sal precipitada. La sal se elimina mediante filtración para proporcionar el etoxilado de alilo con terminación de imidazol, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ -imidazol donde n promedio es aproximadamente 10.



Hidrosilación de éteres de alcohol alílico etoxilado con alcoxisilanos

Material intermedio de hidrosilación N. Se coloca una parte de aproximadamente 29,2 g (aproximadamente 0,1 moles) de $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ con n promedio de aproximadamente 5 (material intermedio J) en un matraz de fondo redondo de 250 ml equipado con sistema de agitación magnética, cabeza de destilación, embudo de goteo, y recubrimiento de argón y se añade aproximadamente 125 ml de tolueno. La solución se lleva a ebullición y se destilan aproximadamente 25 ml de tolueno junto con trazas de humedad. La cabeza de destilación se reemplaza por un condensador de reflujo, se añaden aproximadamente 0,1 g (aproximadamente 0,00024 moles) de ácido cloroplátinico (Aldrich), y la solución se lleva a reflujo. Entonces se añaden aproximadamente 20 g de trietoxisilano (aproximadamente 0,12 moles, Aldrich) gota a gota durante aproximadamente 30 minutos y se continúa el reflujo.

ES 2 344 680 T3

durante aproximadamente 4 horas. La mezcla de reacción se enfría y el disolvente y el exceso de silano se extraen en un evaporador rotatorio para obtener el producto hidrosilado deseado, $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ con n de aproximadamente 5.

- 5 *Material intermedio de hidrosilación N1.* Se repite el procedimiento para preparar material intermedio N con la excepción de que se sustituye el metildietoxisilano por el trietoxisilano. Esto produce el dietoxisilano deseado, $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ con n promedio de aproximadamente 5.

Hidrosilación de éteres de alcohol alílico etoxilado con hidrosiloxanos cíclicos

10

- Material intermedio de hidrosilación O.* Se coloca una parte de aproximadamente 51 g (aproximadamente 0,1 moles) de $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ con n de aproximadamente 10 preparado del modo anterior (material intermedio J1) en un matraz de fondo redondo de 250 ml equipado con agitador magnético, recubrimiento de argón, y una cabeza de destilación. Se añade una parte de aproximadamente 100 ml de tolueno y se eliminan mediante destilación aproximadamente 25 ml de tolueno para secar el sistema. La cabeza de destilación se reemplaza por un condensador de reflujo. Se añade una parte de aproximadamente 6 g (aproximadamente 0,025 moles) de 1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano (Gelest Inc., Tullytown, Pennsylvania, EE.UU, junto con aproximadamente una parte de 20 μL de complejo de platino-diviniltetrametildisiloxano en xileno (Gelest), y se calienta la mezcla de reacción hasta reflujo durante aproximadamente 5 horas. Tras el reflujo, una alícuota muestra un espectro RMN que indica que prácticamente todos los grupos alilo han reaccionado. El disolvente se extrae para proporcionar el ciclotetrasiloxano con etoxilado sustituido, $[\text{Si}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OCH}_3]_4$.

- 15 *Material intermedio de hidrosilación P.* Se repite la síntesis del material intermedio O con la excepción de que el éter terminalmente protegido con metilo se reemplaza por el éter terminalmente protegido con tetrahidropiraniolo, $\text{THP}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (material intermedio K1) con n promedio de aproximadamente 10, preparado del modo anterior. Se añade asimismo una parte de aproximadamente 0,5 g de trietilamina para asegurar que el sistema permanezca ligeramente alcalino. Esto proporciona el ciclotetrasiloxano sustituido con etoxilado terminalmente protegido con THP, $[\text{Si}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{O-THP}]_4$.

- 20 *Material intermedio de hidrosilación P1.* Se repite la síntesis, con la excepción de que se usa éter de THP más altamente etoxilado (material intermedio K2), para obtener el ciclotetrasiloxano deseado $[\text{Si}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{24}\text{O-THP}]_4$.

Hidrosilación de éteres de alilamina etoxilada con hidrosiloxanos cíclicos

35

- Material intermedio de hidrosilación Q.* Se coloca una parte de aproximadamente 52,5 g (aproximadamente 0,1 moles) de $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3]_2$ con n promedio de aproximadamente 5, preparado del modo anterior (material intermedio G) en un matraz de fondo redondo 250 ml equipado con agitador magnético, recubrimiento de argón, y una cabeza de destilación. Se añade una parte de aproximadamente 100 ml de tolueno y se eliminan mediante destilación aproximadamente 25 ml de tolueno para secar el sistema. La cabeza de destilación se reemplaza por un condensador de reflujo. Se añade una parte de aproximadamente 6 g (aproximadamente 0,025 moles) de 1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano (Gelest) junto con una parte de 20 μL de complejo de platino-diviniltetrametildisiloxano en xileno (Gelest), y se calienta la mezcla de reacción en reflujo durante aproximadamente 8 horas, tras lo cual una alícuota muestra un espectro RMN que indica que prácticamente todos los grupos alilo han reaccionado. El disolvente se extrae para proporcionar el ciclotetrasiloxano sustituido con aminoetoxilado, $[\text{Si}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}\{(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OCH}_3\}_2]_4$.

N-Aliletildiamina

- 50 *Material intermedio R.* Se disuelve una parte de aproximadamente 120 g (aproximadamente 2,0 moles) de etilendiamina en aproximadamente 300 ml de tetrahidrofurano en un matraz de fondo redondo de 1000 ml equipado con sistema de agitación magnética, condensador de reflujo y recubrimiento de argón. Se añade una parte de aproximadamente 76 g (aproximadamente 1,0 mol) de cloruro de alilo gota a gota con buena agitación durante aproximadamente una hora y a continuación se lleva el sistema a reflujo durante aproximadamente 30 minutos. La mezcla de reacción se extrae hasta prácticamente sequedad y se añaden aproximadamente 300 ml de agua y aproximadamente 41 g (aproximadamente 1,02 equivalentes) de hidróxido con cuidado para hacer que el sistema resulte fuertemente básico. La disolución resultante se enfría a temperatura ambiente y se extrae dos veces con partes de aproximadamente 200 ml de dietiléter. Los extractos de éter se combinan y se secan sobre sulfato de sodio y a continuación se destilan fraccionadamente para proporcionar una mayor fracción que consiste en material intermedio N-aliletildiamina adecuado para usar en reacciones de hidrosilación.

Hidrosilación de aliletildiamina mediante hidrosiloxanos cíclicos

- 55 *Material intermedio de hidrosilación S.* Se disuelve una parte de aproximadamente 24 g (aproximadamente 0,1 moles) de 1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano (Gelest) en aproximadamente 100 ml de tolueno seco en un matraz de fondo redondo de 250 ml equipado con agitador magnético, condensador de reflujo y recubrimiento de argón. Se añade una parte de aproximadamente 40 g (aproximadamente 0,40 moles) de aliletildiamina fabricada como se ha descrito anteriormente (material intermedio R) junto con una parte de aproximadamente 0,2 g (aproximadamente

ES 2 344 680 T3

0,0005 moles) de ácido cloroplatínico (Aldrich), y se calienta el sistema a reflujo durante aproximadamente 4 horas. En este momento, una alícuota examinada mediante RMN de protones muestra que las resonancias asociadas con el grupo alilo prácticamente han desaparecido. El disolvente se extrae para proporcionar el ciclotetrasiloxano aminofuncional deseado, $[\text{Si}(\text{O})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]_4$.

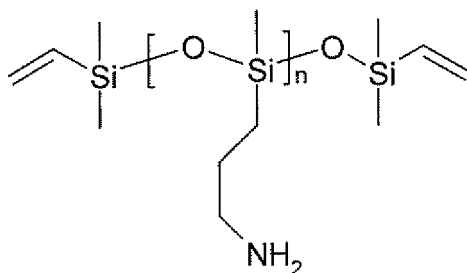
5

Oligosiloxanos con terminaciones vinilo con aminofuncionalidad colgante

10

Material intermedio T. En un matraz de fondo redondo de 1000 ml equipado con sistema de agitación magnética, embudo de goteo, termómetro, y una columna de fraccionamiento corta con una cabeza de destilación colocada encima, se colocan aproximadamente 260,5 g (aproximadamente 2,0 moles) de vinildimetiletoxosilano (Gelest) y aproximadamente 191,3 g (aproximadamente 1,0 mol) de 3-aminopropilmetildietoxosilano. La reacción se agita a temperatura ambiente conforme se añaden gota a gota aproximadamente 36 g (aproximadamente 2 moles) de agua. La temperatura se aumenta gradualmente hasta que el etanol se está destilando desde la mezcla de reacción y se mantiene a aproximadamente 120°C hasta que no se desprende más etanol. Esto proporciona el producto intermedio deseado.

15



30

donde el valor promedio de n es aproximadamente 1.

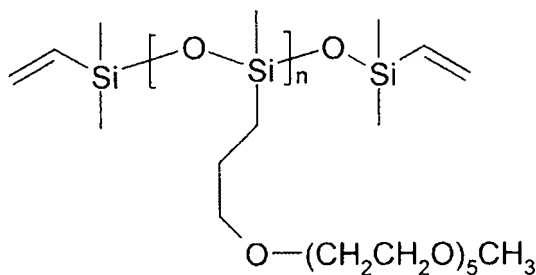
Preparación de oligosiloxanos protegidos terminalmente con vinilo con funcionalidad etoxilado colgante

35

Material intermedio U. En un matraz de fondo redondo de 1000 ml equipado con sistema de agitación magnética, embudo de goteo, termómetro, y una columna de fraccionamiento corta con una cabeza de destilación situada encima se colocan aproximadamente 260,5 g (aproximadamente 2,0 moles) de vinildimetiletoxosilano (Gelest) y aproximadamente 426 g (aproximadamente 1 mol) del trietoxisilano sustituido con etoxilado preparado del modo descrito anteriormente, $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ con n de aproximadamente 5. (Material intermedio N). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente conforme se añaden gota a gota aproximadamente 36 g (aproximadamente 2 moles) de agua. La temperatura se aumenta gradualmente hasta que el etanol se está destilando desde la mezcla de reacción y se mantiene a aproximadamente 120°C hasta que no se desprende más etanol. Esto proporciona el producto intermedio deseado.

40

45



donde el valor promedio de n es aproximadamente 1.

60

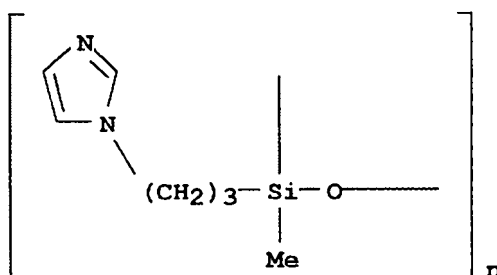
Productos intermedios de polisiloxano con grupos imidazol colgantes

65

Material intermedio V. Siguiendo generalmente el método de Fortuniak y Chojnowski, Polym. Bull. (Berlín) (1997), 38(4), 371-378, se hidrosila hidrocloreto de N-alilimidazol con metildiclorosilano para obtener con un alto rendimiento hidrocloreto de N-[3-(metildiclorosilil)propil]imidazol que se hidroliza bajo condiciones controladas para proporcionar una mezcla de polisiloxanos cíclicos y lineales con grupos imidazol colgantes que tienen la estructura general.

5

10



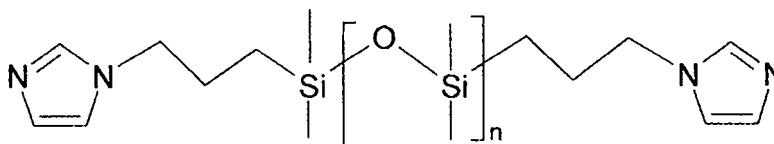
15 Esta mezcla se usa como producto intermedio V para la incorporación de grupos imidazol colgantes en otros polisiloxanos mediante re-equilibrio.

Polidimetilsiloxano con terminación de imidazol

20 *Material intermedio M.* En un matraz de fondo redondo de 250 ml equipado con agitador magnético, condensador de reflujo, y recubrimiento de argón se colocan aproximadamente 45 g (aproximadamente 0,1 moles, Gelest) de polidimetilsiloxano con terminación hidruro con peso molecular de aproximadamente 450 y aproximadamente 17,5 g (aproximadamente 0,23 moles, Aldrich) de cloruro de alilo y aproximadamente 0,6 g (aproximadamente 0,0015 moles, Aldrich) de ácido cloroplátinico. La mezcla de reacción se calienta a aproximadamente 90°C con agitación durante aproximadamente 18 horas. El cloruro de alilo en exceso se extrae en un aparato kugelrohr para proporcionar el oligó-
 25 mero con terminación de cloropropilo. A continuación, se añaden imidazol (aproximadamente 68 g, aproximadamente 1 mol, Aldrich) y 50 ml de dioxano y la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 16 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se añade metóxido de sodio (aproximadamente 10,8 g, aproximadamente 0,20 moles como una solución al 25% de metanol). Tras agitar y dejar reposar durante aproximadamente 3 horas, se filtra el sistema y se extrae el disolvente y el exceso de imidazol del filtrado en un evaporador rotatorio y a continuación en un kugelrohr a 150°C durante 2 horas a un vacío de aproximadamente 1 mmHg para proporcionar
 30 silicona con terminaciones de imidazol con n promedio igual a aproximadamente 5.

35

40



Ejemplo I

45 *Preparación de silicona curable con funcionalidad amina y con funcionalidad polialquilenoxi mediante condensación de silanol*

50 En un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con sistema de agitación magnética, columna de fraccionamiento y recubrimiento de argón, se colocan aproximadamente 150 ml de tolueno, aproximadamente 80 g de polidimetilsiloxano con terminación de silanol (aproximadamente 0,2 moles, Gelest, peso molecular nominal = 400), aproximadamente 42,6 g (aproximadamente 0,1 moles) del $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ con n promedio de aproximadamente 5 preparado del modo anterior (material intermedio de hidrosilación N1), y aproximadamente 22,1 g de aminopropiltrióxidosilano (aproximadamente 0,1 moles, Aldrich). La temperatura se eleva gradualmente hasta aproximadamente 90°C mientras el etanol va eliminándose mediante destilación de la mezcla de
 55 reacción. Se continúa el calentamiento y agitación durante aproximadamente 6 horas tras lo cual el disolvente se extrae de la mezcla de reacción para proporcionar la silicona deseada con funcionalidad amina y etoxilado además de grupos $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ residuales hidrolizables.

60 *Preparación alternativa* Se repite la síntesis anterior sin añadir disolvente. Se aumenta la temperatura de reacción a aproximadamente 110°C (en lugar de hasta aproximadamente 90°C) durante aproximadamente 6 horas para proporcionar directamente una silicona curable con funcionalidad amina y etoxilado.

65 *Preparación alternativa* Se repite la síntesis anterior sin disolvente, pero con la adición de aproximadamente 1 ml de una disolución al 10% de trifluoruro de boro en metanol para favorecer la condensación. En este caso, se eleva la temperatura de reacción solamente a aproximadamente 90°C durante aproximadamente 4 horas para proporcionar una silicona curable con funcionalidad amina y etoxilado.

ES 2 344 680 T3

Ejemplo II

Forma cuaternizada de silicona curable con funcionalidad amina y con funcionalidad polialquilenoxi del ejemplo I

5 La síntesis se lleva a cabo de modo similar al ejemplo I. La silicona aminofuncional obtenida se mezcla con aproximadamente 140 ml de metanol y se agita vigorosamente a temperatura ambiente conforme se añaden aproximadamente 12,6 g (aproximadamente 0,1 moles) de sulfato de dimetilo gota a gota. Al cabo de aproximadamente 10 minutos, se añaden aproximadamente 21,6 g (aproximadamente 0,1 moles) de metóxido de sodio aproximadamente al 25% en metanol (Aldrich) gota a gota con agitación. Se añade una cantidad adicional de aproximadamente 12,6 g de sulfato de dimetilo gota a gota y al cabo de aproximadamente 10 minutos se añaden otros 21,6 g de metóxido de sodio aproximadamente el 25% con agitación vigorosa continua. A continuación se añade una cantidad final de aproximadamente 21,6 g de sulfato de dimetilo y se continúa la agitación durante aproximadamente 30 minutos para proporcionar una mezcla de reacción prácticamente neutra. La sal precipitada se elimina mediante filtración y el disolvente se extrae al vacío para proporcionar la silicona curable deseada con funcionalidad amina cuaternizada, etoxilado y alcoxisilano.

Ejemplo III

20 *Preparación de silicona curable con funcionalidad amina y con funcionalidad polietilenoxi mediante hidrosilación*

Ejemplo IIIa

Con grupos reactivos metoxisilano

25 Se disuelve una cantidad de aproximadamente 10,2 g (aproximadamente 0,02 moles) de $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ con n promedio de aproximadamente 10 preparado del modo anterior (material intermedio J1) en aproximadamente 150 ml de tolueno en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con sistema de agitación magnética, cabeza de destilación de recorrido corto y recubrimiento de argón. Se eliminan mediante destilación aproximadamente 50 ml de tolueno para secar el sistema y la solución resultante se enfría a temperatura ambiente. La cabeza de destilación se reemplaza por un condensador de reflujo. A continuación, se añade una parte de aproximadamente 62 g de un copolímero de metilhidrosiloxano y dimetilsiloxano con terminación de metilo con PM de aproximadamente 62.000 y aproximadamente 6% molar de grupos hidrosiloxano (aproximadamente 0,001 moles, aproximadamente 0,05 equivalentes de SiH, Gelest) junto con aproximadamente una parte de 20 μL de complejo de platino-diviniltetrametildisiloxano en xileno (Gelest). El sistema se calienta a reflujo durante aproximadamente 2 horas tras lo cual una alícuota extraída no muestra resonancia de alilo residual en el espectro RMN de protones en CDCl_3 . A continuación, se añade N-aliletildiamina (aproximadamente 2,0 g, aproximadamente 0,02 moles) preparados del modo anterior (material intermedio R) a la mezcla de reacción y se continúa calentando a reflujo durante aproximadamente 2 horas, momento en el que una alícuota no muestra resonancias de alilo residual en el RMN. A continuación, se añaden aproximadamente 1,32 g (aproximadamente 0,01 moles) de vinilmetilmetoxisilano (Gelest) y se calienta la mezcla de reacción a aproximadamente 100°C durante aproximadamente 8 horas. Entonces se extrae el disolvente para proporcionar la silicona curable deseada con funcionalidad amino, etoxilado terminalmente protegido con metilo, y SiOCH_3 .

Ejemplo IIIb

Siliconas con grupos etoxilados-propoxilados

50 Se repite la preparación anterior con la excepción de que el producto intermedio etoxilado J1 se reemplaza por una cantidad equimolar del producto intermedio propoxilado-etoxilado análogo J3. Esto produce la silicona curable deseada con funcionalidad amino, alcoxilado terminalmente protegida con metilo, y SiOCH_3 .

Ejemplo IIIc

55 *Siliconas con grupos de protección terminal de tipo alcohol impedidos*

Se repite la preparación con la excepción de que el producto intermedio etoxilado J1 se reemplaza por una cantidad equimolar del análogo terminalmente protegido con un alcohol impedido, J4. Esto produce la silicona curable deseada con funcionalidad amino y SiOCH_3 , y grupos colgantes etoxilados terminalmente protegidos con $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})$.

Ejemplo III d

Siliconas con grupos de protección terminal tetrahidropiranilo

65 Se repite la preparación con la excepción de que el producto intermedio etoxilado J1 se reemplaza por una cantidad equimolar del análogo que tiene un grupo de protección terminal tetrahidropiranilo (THP), material intermedio K2. En este caso, se añaden unas gotas de trietilamina junto con el derivado de THP para asegurar que el sistema permanece a pH alcalino. Esto proporciona la silicona curable deseada con funcionalidad amino, etoxilado terminalmente prote-

ES 2 344 680 T3

gida con THP, y SiOCH₃. Este material se transforma además mezclando con metanol y añadiendo suficiente ácido metanosulfónico para hacer que el sistema sea muy débilmente ácido para liberar los grupos THP y proporcionar una solución que contenga la silicona curable deseada con funcionalidad amino, etoxilado no protegido terminalmente, y SiOCH₃.

5

Ejemplo IV

10 *Preparación de silicona curable tanto con funcionalidad amina como con funcionalidad polietilenoxi mediante hidrosilación, y con grupos reactivos Si-OCH₃ no terminales en la cadena principal de la silicona*

Se repite la síntesis del ejemplo III, con la excepción de que en lugar de añadir el vinilmetildimetoxisilano, se añaden aproximadamente 2 g (aproximadamente 0,06 moles) de metanol que contiene aproximadamente 12% de BF₃ (Aldrich) y el sistema se calienta a aproximadamente 60°C durante aproximadamente 12 horas mientras se desprende hidrógeno. A continuación se extrae el disolvente al vacío para obtener la silicona curable deseada con funcionalidad amino, etoxilado terminalmente protegido con metilo, y con funcionalidad SiOCH₃ reactivo no terminal en la cadena principal de silicona.

20 Ejemplo V

Preparación de silicona curable con funcionalidad amina y con funcionalidad polietilenoxi mediante hidrosilación, con funcionalidad acetoxisilano para una mayor sensibilidad a la humedad

25 Se disuelve una cantidad de aproximadamente 10,2 g (aproximadamente 0,02 moles) de CH₃(OCH₂CH₂)_nOCH₂CH=CH₂ con n promedio de aproximadamente 10 preparado del modo anterior (material intermedio J1) en aproximadamente 150 ml de tolueno en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con sistema de agitación magnética, cabeza de destilación de recorrido corto y recubrimiento de argón. Se eliminan mediante destilación aproximadamente 50 ml de tolueno para secar el sistema y la solución resultante se enfría a temperatura ambiente. La cabeza de destilación se reemplaza por un condensador de reflujo. A continuación, se añade una cantidad de aproximadamente 62 g de un copolímero terminalmente protegido con metilo de metilhidrosiloxano y dimetilsiloxano con PM de aproximadamente 62.000 y aproximadamente 6% molar de grupos hidrosiloxano (aproximadamente 0,001 moles, aproximadamente 0,05 equivalentes de SiH, Gelest) junto con 1,9 g (aproximadamente 0,0046 moles) de ácido hexacloroplatínico. El sistema se calienta a reflujo durante aproximadamente 2 horas tras lo cual una alícuota extraída no muestra ninguna resonancia de alilo residual en el espectro RMN de protones en CDCl₃. A continuación, se añade dimetilalilamina (aproximadamente 1,7 g, aproximadamente 0,02 moles, Across Organics) a la mezcla de reacción y se reanuda el calentamiento durante aproximadamente 12 horas a aproximadamente 60°C, momento en el cual una alícuota no muestra resonancias de alilo residual en el RMN. A continuación, se añaden aproximadamente 1,9 g (aproximadamente 0,01 moles) de vinilmetildiacetoxisilano (Gelest) y se calienta la mezcla de reacción a aproximadamente 100°C durante aproximadamente 8 horas. El disolvente se extrae a continuación para dar la silicona curable deseada con funcionalidad amino, etoxilado, y SiOAc.

45 Ejemplo VI

Preparación de silicona curable con funcionalidad amina y con funcionalidad polietilenoxi mediante equilibrio de polisiloxanos

Ejemplo Via

50

Silicona con funcionalidad polietilenoxi terminalmente protegida con metilo

Se dispone un matraz de fondo redondo de 500 ml con agitación magnética, recubrimiento de argón, y cabeza de destilación. En el matraz se colocan aproximadamente 150 ml de tolueno, aproximadamente 25,6 g (aproximadamente 0,04 moles) del ciclotetrasiloxano sustituido con amina, [Si(O)(CH₃)(CH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂)]₄, preparado del modo anterior (material intermedio de hidrosilación S), aproximadamente 85,1 g (aproximadamente 0,04 moles) del ciclotetrasiloxano sustituido con etoxilado, [Si(O)(CH₃)CH₂CH₂CH₂(OCH₂CH₂)₁₀OCH₃]₄, preparado del modo anterior, (material intermedio de hidrosilación O) y aproximadamente 100,8 g (aproximadamente 0,34 moles) de octametilciclotetrasiloxano (Gelest). El sistema se lleva a ebullición y se eliminan por destilación aproximadamente 50 ml de tolueno para secar el sistema. A continuación, se añaden aproximadamente 9 g (aproximadamente 0,01 moles) de polidimetilsiloxano con terminación metoxi con peso molecular de aproximadamente 900 (Gelest) junto con aproximadamente 0,5 g de siloxanolato de tetrametilamonio (Gelest) como catalizador y la cabeza de destilación se reemplaza por un condensador de reflujo. A continuación se calienta la mezcla de reacción a aproximadamente 95°C y se mantiene a esa temperatura durante aproximadamente 18 horas. Se añaden aproximadamente 0,2 g (aproximadamente 0,03 moles) de ácido acético, cantidad suficiente para neutralizar la base fuerte y se elimina el disolvente en un evaporador rotatorio para proporcionar la silicona curable deseada con funcionalidad amina, etoxilado, y SiOCH₃.

65

ES 2 344 680 T3

Ejemplo Vib

Silicona con funcionalidad polietilenoxi terminalmente protegida con tetrahidropiraniolo

5 Se repite la síntesis con la excepción de que el $[\text{Si}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OCH}_3]_4$ se reemplaza por una cantidad equimolar del ciclotetrasiloxano sustituido con etoxilado terminalmente protegido con THP, $[\text{Si}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{O-THP}]_4$ preparado del modo anterior (material intermedio de hidrosilación P). En este caso no se añade ácido acético tras la equilibración y se obtiene la silicona curable deseada con funcionalidad amina, etoxilado, y SiOCH_3 con cadenas de etoxilado terminalmente protegidas con THP.

10

Ejemplo Vic

Silicona con funcionalidad polietilenoxi terminalmente protegida con hidroxilo

15 Una parte de la silicona con funcionalidad polietilenoxi terminalmente protegida con tetrahidropiraniolo preparado del modo anterior se disuelve en metanol que contiene suficiente ácido acético para neutralizar la base y proporcionar acidez débil para la liberación el grupo protector THP. La mezcla de reacción resultante se extrae parcialmente al vacío para eliminar parte del metanol y proporcionar una solución de la silicona deseada con funcionalidad amina, etoxilado terminalmente protegido con hidroxilo, y SiOCH_3 .

20

Ejemplo Vid

Silicona con funcionalidad polietilenoxi terminalmente protegida con hidroxilo

25 Se repite nuevamente la síntesis, con la excepción de que se usa el ciclotetrasiloxano sustituido con etoxilado terminalmente protegido con THP más altamente etoxilado $[\text{Si}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{24}\text{O-THP}]_4$ (P1) para preparar la silicona curable terminalmente protegida con THP deseada.

30

Ejemplo Vie

Se hidroliza una parte de la silicona del ejemplo VID como se ha descrito anteriormente, para proporcionar la correspondiente silicona curable con terminación hidroxilo.

Ejemplo VII

Preparación de silicona curable con funcionalidad amina y con funcionalidad polietilenoxi mediante hidrosilación de alilamina etoxilada terminalmente protegida

Ejemplo VIIa

Silicona con funcionalidad SiOCH_3 y con funcionalidad polietilenoxi terminalmente protegida con metilo

45 Se disuelve una cantidad de aproximadamente 21 g (aproximadamente 0,04 moles) de alilamina etoxilada terminalmente protegida $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3]_2$ con n promedio de aproximadamente 5, preparada del modo anterior (material intermedio G), en aproximadamente 150 ml de tolueno en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con sistema de agitación magnética cabeza de destilación de recorrido corto y recubrimiento de argón. Se eliminan mediante destilación aproximadamente 50 ml de tolueno para secar el sistema y la solución resultante se enfría a temperatura ambiente. La cabeza de destilación se reemplaza por un condensador de reflujo. A continuación se añade una parte de aproximadamente 62 g de un copolímero de metilhidrosiloxano y dimetilsiloxano con terminación de metilo con PM de aproximadamente 62.000 y aproximadamente 6% molar de grupos hidrosiloxano (aproximadamente 0,001 moles, aproximadamente 0,05 equivalentes de SiH, Gelest) junto con una parte de 20 μL de complejo de platino-diviniltetrametildisiloxano en xileno (2,4% de Pt, Gelest). El sistema se calienta a reflujo durante aproximadamente 4 horas tras lo cual una alícuota extraída no muestra resonancia de alilo residual en el espectro RMN de protones en CDCl_3 . A continuación, se añaden aproximadamente 1,3 g (aproximadamente 0,01 moles) de vinilmetildimetoxisilano (Gelest) y se calienta la mezcla de reacción a aproximadamente 100°C durante aproximadamente 8 horas. Entonces se extrae el disolvente para proporcionar la silicona curable deseada con funcionalidad amino etoxilado y con funcionalidad SiOCH_3 .

Ejemplo VIIb

Se repite la preparación, con la excepción de que se usa la alilamina homóloga etoxilada más altamente $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3]_2$ con n promedio de aproximadamente 22 (material intermedio (G2) para proporcionar la silicona curable deseada con funcionalidad amino etoxilado y con funcionalidad SiOCH_3 .

65

ES 2 344 680 T3

Ejemplo VIIc

Silicona con funcionalidad SiOCOCH₃

5 Se repite la preparación del ejemplo VIIIb, con la excepción de que el vinilmetildimetoxisilano se reemplaza por una cantidad equimolar de vinilmetildiacetoxisilano. Esto proporciona la silicona curable deseada con funcionalidad amina etoxilada y con funcionalidad SiOAc.

Ejemplo VIIId

10 *Silicona con funcionalidad SiOCH₃ y con funcionalidad polietilenoxi terminalmente protegida con hidroxibutilo impedido*

15 Se repite la primera preparación en este grupo, ejemplo VIIa, con la excepción de que el derivado de alilamina etoxilado terminalmente protegido con metilo se reemplaza por aproximadamente 43,2 g (aproximadamente 0,04 moles) del análogo terminalmente protegido con hidroxibutilo impedido, CH₂=CHCH₂N[(CH₂CH₂O)_n-CH₂C(OH)(CH₃)₂] con n promedio de aproximadamente 10 preparado como se ha descrito anteriormente (material intermedio H). Esto proporciona la silicona curable deseada con funcionalidad amino etoxilada y con funcionalidad SiOCH₃ y con grupos etoxilado terminalmente protegidos con alcohol impedido.

Ejemplo VIII

Preparación de silicona curable con funcionalidad amino etoxilado mediante equilibración de polisiloxanos

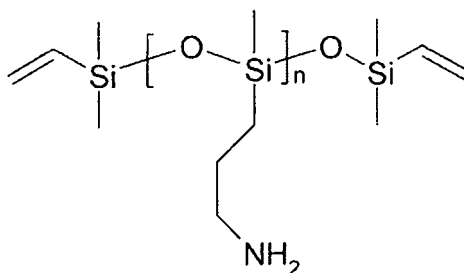
25 Se dispone un matraz de fondo redondo de 500 ml con agitación mecánica, recubrimiento de argón, y cabeza de destilación de recorrido corto. En el matraz se colocan aproximadamente 200 ml de tolueno, aproximadamente 93,6 g (aproximadamente 0,04 moles) del ciclotetrasiloxano sustituido con aminoetoxilado, [Si(O)(CH₃)CH₂CH₂CH₂N{(OCH₂CH₂)₅OCH₃}₂]₄ preparado del modo descrito anteriormente (material intermedio de hidrosilación Q), y
30 aproximadamente 100,8 g (aproximadamente 0,34 moles) de octametilciclotetrasiloxano (Gelest). Se lleva el sistema al punto de ebullición y se eliminan mediante destilación aproximadamente 50 ml de tolueno para secar el sistema. A continuación, se añade aproximadamente 9 g (aproximadamente 0,01 moles) de polidimetilsiloxano con terminación metoxi con peso molecular de aproximadamente 900 (Gelest) junto con aproximadamente 0,5 g de siloxanolato de tetrametilamonio (Gelest) y la cabeza de destilación se reemplaza por un condensador de reflujo. A continuación se
35 calienta la mezcla de reacción a aproximadamente 95°C y se mantiene ahí durante aproximadamente 18 horas. Se añade ácido acético, aproximadamente 0,2 g (aproximadamente 0,03 moles), cantidad suficiente para neutralizar la base fuerte y se extrae el disolvente en un evaporador rotatorio para proporcionar la silicona curable con funcionalidad amino y con funcionalidad SiOCH₃.

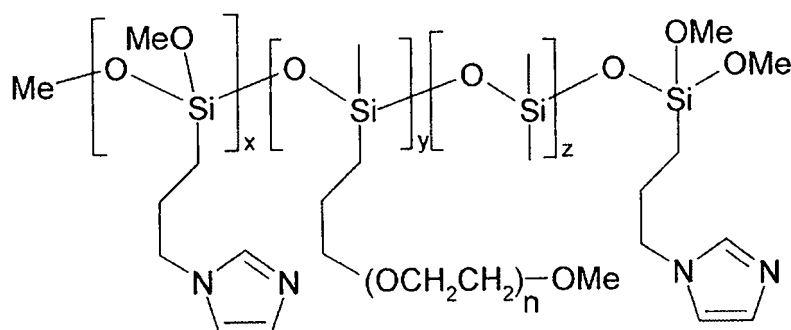
40 *Forma cuaternizada.* Se repite la síntesis, pero en lugar de añadir ácido acético hacia el final, se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se añaden 5,04 g de sulfato de dimetilo (aproximadamente 0,16 moles Aldrich) gota a gota agitando bien. Se continúa la agitación a temperatura ambiente durante aproximadamente 3 horas. A continuación se extrae el disolvente al vacío para proporcionar la silicona curable deseada con grupos amino etoxilados cuaternizados y con funcionalidad SiOCH₃.

Ejemplo IX

50 *Preparación de curable con funcionalidad etoxilado y amino a partir de unidades con terminaciones vinilo y con terminaciones silano*

55 En un matraz de fondo redondo de 2000 ml, equipado con sistema de agitación mecánica, condensador de reflujo, y recubrimiento de argón se colocan aproximadamente 200 ml de tolueno, aproximadamente 405 g (aproximadamente 0,90 moles) de polidimetilsiloxano con terminación de hidruro (Gelest), aproximadamente 137,5 g (0,50 moles) del oligosiloxano con terminación vinilo con grupos amino colgantes,

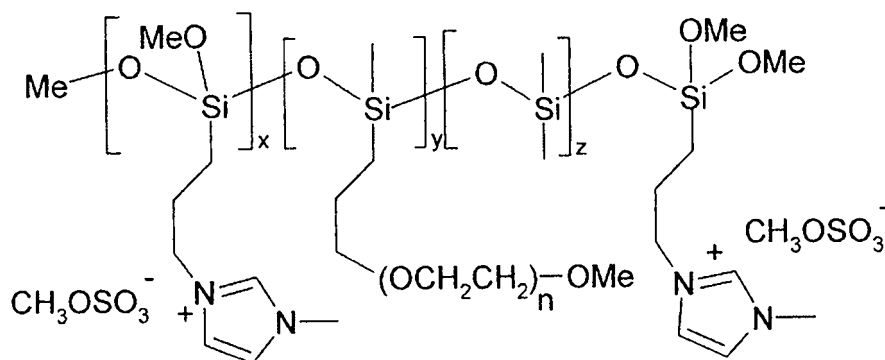




Ejemplo Xb

Forma de imidazolio

Una parte de la silicona sustituida con imidazol preparada anteriormente se disuelve en cloruro de metileno y se agita vigorosamente a temperatura ambiente mientras se añade gota a gota suficiente sulfato de dimetilo para cuaternizar las funciones imidazol. Tras agitar durante aproximadamente 1 hora, se añaden unas gotas de imidazol para consumir el exceso que pueda quedar de agente alcalinizante y tamponar las posibles trazas de ácido. A continuación el disolvente se extrae del evaporador rotatorio para proporcionar la silicona curable deseada con grupos imidazolio, grupos polietoxilato y grupos SiOCH_3 hidrolizables residuales.



Ejemplo XI

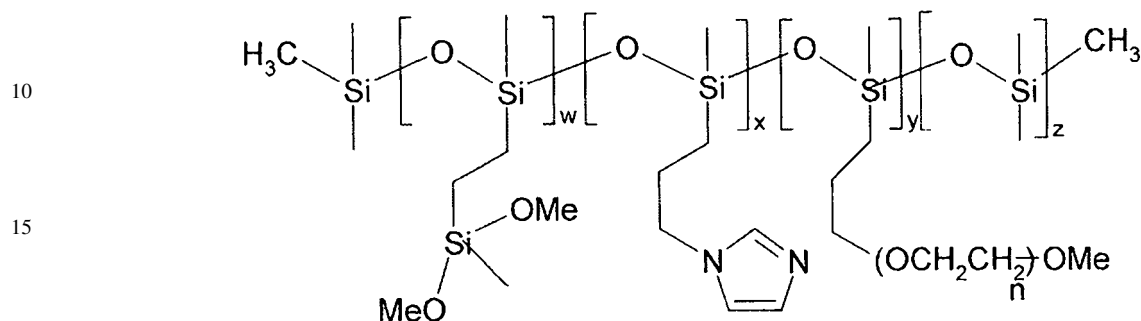
Preparación de silicona curable con funcionalidad imidazol y con funcionalidad polietenoxi mediante hidrosilación

Con grupos reactivos metoxisilano. Se disuelve una parte de aproximadamente 10,2 g (aproximadamente 0,02 moles) de $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ con n promedio de aproximadamente 10, preparado del modo anterior (material Intermedio J1), en aproximadamente 150 ml de tolueno en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con sistema de agitación magnética, cabeza de destilación de recorrido corto y recubrimiento de argón. Se eliminan mediante destilación aproximadamente 50 ml de tolueno para secar el sistema y la solución resultante se enfría a temperatura ambiente. La cabeza de destilación se reemplaza por un condensador de reflujo. A continuación se añade una parte de aproximadamente 62 g de un copolímero de metilhidrosiloxano y dimetilsiloxano con terminación de metilo con PM de aproximadamente 62.000 y aproximadamente 6% molar de grupos hidrosiloxano (aproximadamente 0,001 moles, aproximadamente 0,05 equivalentes de SiH , Gelest) junto con una cantidad de aproximadamente 40 μL de complejo de platino-diviniltetrametildisiloxano en xileno (Gelest). El sistema se calienta a reflujo durante aproximadamente 2 horas tras lo cual una alcuota extraída no muestra ninguna resonancia de alilo residual en el espectro de RMN de protones en CDCl_3 . A continuación, se añade cloruro de alilo (aproximadamente 1,53 g, aproximadamente 0,02 moles, Aldrich) a la mezcla de reacción y se continúa el calentamiento durante aproximadamente 2 horas, momento en el cual una alcuota no muestra resonancias de alilo residual en el RMN, pero quedan algunos grupos SiH tal como indica la espectroscopía de infrarrojo. A continuación, se añaden aproximadamente 1,48 g (aproximadamente 0,01 moles) de viniltrimetoxisilano (Gelest) y se calienta la mezcla de reacción a aproximadamente 100°C durante aproximadamente 8 horas. La espectroscopía RMN indica que todos los grupos vinilo han desaparecido y la espectroscopía de infrarrojo indica que solo quedan trazas de funcionalidad SiH . A continuación, se añade imidazol (aproximadamente 5 g, aproximadamente 0,074 moles, Aldrich) y la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante aproximadamente 16 horas. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se añade metóxido de sodio

ES 2 344 680 T3

(aproximadamente 1 g, aproximadamente 0,19 moles en solución al 25% en metanol, Aldrich) y tras agitar y dejar reposar durante aproximadamente 3 horas, se filtra la mezcla de reacción. Entonces se extrae el disolvente del filtrado, primero en un evaporador rotatorio y después en un kugelrohr a 140°C durante aproximadamente 1 hora para proporcionar la silicona curable deseada con funcionalidad imidazol, polietoxilato, y SiOCH₃.

5



10

15

20

Ejemplo XII

Preparación de silicona curable con funcionalidad imidazol y con funcionalidad polietenoxi mediante hidrosilación, con funcionalidad Si-OCH₃ no terminal en la cadena principal de silicona

25

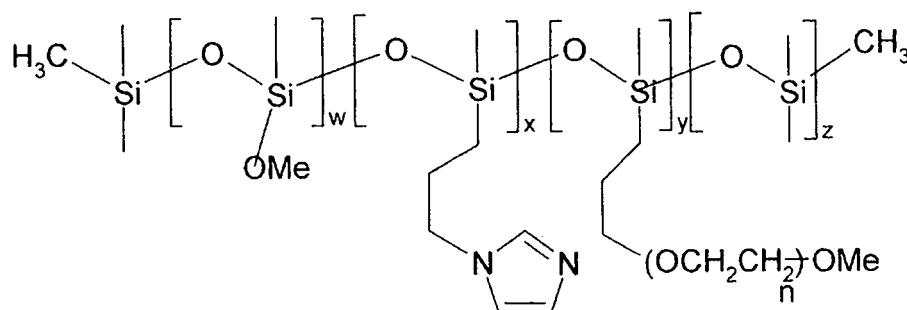
Se repite la síntesis del ejemplo XI, con la excepción de que no se añade el viniltrimetoxisilano y tras la extracción de disolvente y de imidazol en exceso, se recoge nuevamente el polímero que contiene hidrosilano en aproximadamente 150 ml de tolueno y se trata con aproximadamente 2 g (0,06 moles) de metanol que contiene BF₃ aproximadamente al 12% (Aldrich) y se calienta el sistema a aproximadamente 60°C durante aproximadamente 12 horas mientras se libera hidrógeno. A continuación se extrae el disolvente al vacío para obtener la silicona curable deseada con funcionalidad imidazol, etoxilado, y SiOCH₃ reactivo no terminal en la cadena principal de silicona.

30

35

40

45



Ejemplo XIII

50

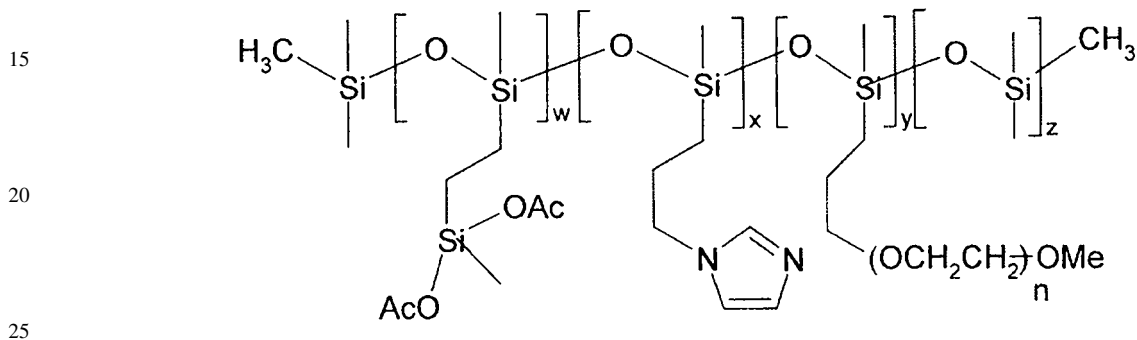
Preparación de silicona curable con funcionalidad imidazol y funcionalidad polietenoxi mediante hidrosilación, con funcionalidad acetoxisilano para una mayor sensibilidad a la humedad

Se disuelve una parte de aproximadamente 10,2 g (aproximadamente 0,02 moles) de CH₃(OCH₂CH₂)_nOCH₂CH=CH₂ con n promedio de aproximadamente 10, preparado del modo anterior (material intermedio J1), en aproximadamente 150 ml de tolueno en una matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con sistema de agitación magnética, cabeza de destilación de recorrido corto y recubrimiento de argón. Se eliminan mediante destilación aproximadamente 50 ml de tolueno para secar el sistema y la solución resultante se enfría a temperatura ambiente. La cabeza de destilación se reemplaza por un condensador de reflujo. A continuación se añade una parte de aproximadamente 62 g de un copolímero de metilhidrosiloxano y dimetilsiloxano con terminación de metilo con PM de aproximadamente 62.000 y aproximadamente 6% molar de grupos hidrosiloxano (aproximadamente 0,001 moles, aproximadamente 0,05 equivalentes de SiH, Gelest) junto con una parte de aproximadamente 40 μL de complejo de platino-divinil-tetrametildisiloxano en xileno (Gelest). El sistema se calienta a reflujo durante aproximadamente 2 horas tras lo cual una alcuota extraída no muestra ninguna resonancia de alilo residual en el espectro RMN de protones en CDCl₃. A continuación, se añade cloruro de alilo (aproximadamente 1,53 g, aproximadamente 0,02 moles, Aldrich) a la mezcla de reacción y se reanuda el calentamiento durante aproximadamente 12 horas a aproximadamente 60°C, momento en el cual una alcuota solamente muestra trazas de resonancias de alilo residual en el RMN. A continuación, se añade

65

ES 2 344 680 T3

imidazol (aproximadamente 5 g, aproximadamente 0,074 moles, Aldrich) y se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante aproximadamente 16 horas para desplazar los grupos cloro con grupos imidazol. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se añade metóxido de sodio (aproximadamente 1 g, aproximadamente 0,019 moles en solución al 25% en metanol, Aldrich) y tras agitar y dejar reposar durante aproximadamente 3 horas, se filtra la mezcla de reacción. Entonces se extrae el disolvente del filtrado, primero en un evaporador rotatorio, y después en un kugelrohr a 140°C durante aproximadamente 1 hora para proporcionar un producto intermedio que contiene todavía algo de funcionalidad hidrosilano. El material se disuelve nuevamente en 150 ml de tolueno y se añade una parte fresca de aproximadamente 40 μL de complejo de platino-diviniltetrametildisiloxano en xileno. A continuación, se añaden aproximadamente 1,9 g (aproximadamente 0,01 moles) de vinilmetildiacetoxisilano (Gelest) y se calienta la mezcla de reacción a aproximadamente 100°C durante aproximadamente 8 horas. El disolvente se extrae a continuación para dar la silicona curable deseada con funcionalidad imidazol, polietoxilado, y SiOAc.



Siliconas No Curables Hidrófilas

También son útiles para el propósito de la presente invención algunas siliconas no curables hidrófilas. A continuación se incluyen ejemplos no limitativos de siliconas no curables hidrófilas de la presente invención.

Ejemplo XIV

Preparación de silicona no curable con funcionalidad amina y con funcionalidad polietilenoxi mediante equilibrio de polisiloxanos

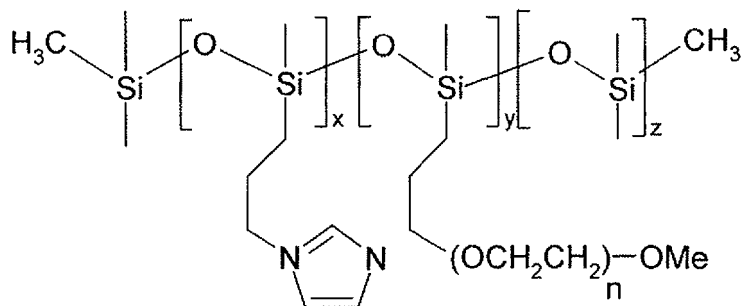
Se dispone un matraz de fondo redondo de 500 ml con agitación magnética, recubrimiento de argón, y cabeza de destilación. En el matraz se colocan aproximadamente 200 ml de tolueno, aproximadamente 25,6 g (aproximadamente 0,04 moles) del ciclotetrasiloxano sustituido con amina, $[\text{Si}(\text{O})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]_4$, preparado del modo anterior (material intermedio de hidrosilación S), aproximadamente 85,1 g (aproximadamente 0,04 moles) del ciclotetrasiloxano sustituido con etoxilado, $[\text{Si}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OCH}_3]_4$, preparado del modo anterior, (material intermedio de hidrosilación O), aproximadamente 100,8 g (aproximadamente 0,34 moles) de octametiltetrasiloxano (Gelest) y aproximadamente 2,5 g (aproximadamente 0,01 moles) de 1,3-bis(3-aminopropil) tetrametildisiloxano (Gelest). Se lleva el sistema al punto de ebullición y se eliminan mediante destilación aproximadamente 50 ml de tolueno para secar el sistema. A continuación, se añade aproximadamente 1 g de siloxanolato de tetrametilamonio (Gelest) y se reemplaza la cabeza de destilación por un condensador de reflujo. La mezcla de reacción se calienta a aproximadamente 95°C y se mantiene a esa temperatura durante aproximadamente 18 horas. Se disuelven aproximadamente 0,2 g (aproximadamente 0,03 moles) de ácido acético, cantidad suficiente para neutralizar la base fuerte y se extrae el disolvente en una evaporador rotatorio para proporcionar la silicona deseada con funcionalidad amina y etoxilado.

Ejemplo XV

Preparación de silicona con funcionalidad imidazol y con funcionalidad polioliol mediante hidrosilación

Silicona con grupos imidazolilpropil colgantes. Se disuelve una parte de aproximadamente 10,2 g (aproximadamente 0,02 moles) de $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ con n promedio de aproximadamente 10, preparado del modo anterior (material intermedio J1), en aproximadamente 150 ml de tolueno en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con sistema de agitación magnética, cabeza de destilación de recorrido corto y recubrimiento de argón. Se eliminan mediante destilación aproximadamente 50 ml de tolueno para secar el sistema y la solución resultante se enfría a temperatura ambiente. La cabeza de destilación se reemplaza por un condensador de reflujo. A continuación se añade una parte de aproximadamente 62 g un copolímero de metilhidrosiloxano y dimetilsiloxano con terminación de metilo con PM de aproximadamente 62.000 y aproximadamente 6% molar de grupos hidrosiloxano (aproximadamente 0,001 moles, aproximadamente 0,05 equivalentes de SiH, Gelest) junto con una cantidad de aproximadamente 50 μL de complejo de platino-diviniltetrametildisiloxano en xileno (Gelest). El sistema se calienta a reflujo durante apro-

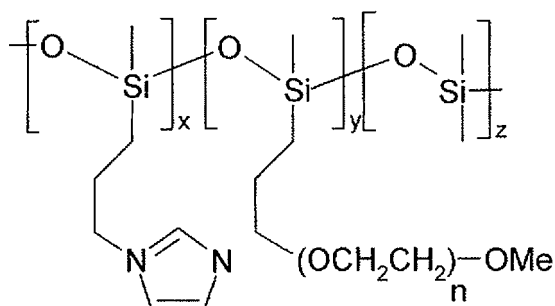
ximadamente 2 horas tras lo cual una alícuota extraída no muestra ninguna resonancia de alilo residual en el espectro RMN de protones en CDCl_3 . A continuación, se añade cloruro de alilo (aproximadamente 2,28 g, aproximadamente 0,03 moles, Aldrich) a la mezcla de reacción y se continúa el calentamiento durante aproximadamente 5 horas, momento en el cual una alícuota no muestra enlaces SiH residuales en espectroscopía de infrarrojo. A continuación, se añade imidazol (aproximadamente 6,8 g, aproximadamente 0,10 moles, Aldrich) y la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante aproximadamente 16 horas. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se añade metóxido de sodio (aproximadamente 1,62 g, aproximadamente 0,03 moles en solución al 25% en metanol, Aldrich) y tras agitar y dejar reposar durante aproximadamente 3 horas, se filtra la mezcla de reacción. Entonces se extrae el disolvente del filtrado, primero en un evaporador rotatorio y después en un kugelrohr a 140°C durante aproximadamente 1 hora para proporcionar la silicona deseada con funcionalidad polietoxilato y con funcionalidad imidazol.



Ejemplo XVI

Preparación de silicona con funcionalidad imidazol y con funcionalidad polioliol mediante equilibrio de polisiloxanos

Un matraz de fondo redondo de 500 ml se dispone con agitación magnética, recubrimiento de argón, y cabeza de destilación. En el matraz se colocan aproximadamente 150 ml de tolueno, aproximadamente 8,4 g (aproximadamente 0,05 equiv.) de los oligosiloxanos sustituidos con imidazol, $[\text{Si}(\text{O})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-imidazol})]_n$, preparados como se muestra anteriormente (material intermedio V), aproximadamente 57,6 g (aproximadamente 0,10 equiv.) del ciclotetrasiloxano sustituido con etoxilado, $[\text{Si}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OCH}_3]_4$, preparado como se indica anteriormente (*material intermedio O*), y aproximadamente 100,8 g (aproximadamente 1,36 equiv.) de octametilsiclotetrasiloxano (Gelest). Se lleva el sistema al punto de ebullición y se eliminan mediante destilación aproximadamente 50 ml de tolueno para secar el sistema. A continuación, se añade aproximadamente 1 g de siloxanolato de tetrametilamonio (Gelest) y se reemplaza la cabeza de destilación por un condensador de reflujo. La mezcla de reacción se calienta a aproximadamente 95°C y se mantiene a esa temperatura durante aproximadamente 18 horas. Se añade aproximadamente 0,2 g (aproximadamente 0,03 moles) de ácido acético, cantidad suficiente para neutralizar la base fuerte y se extrae el disolvente en un evaporador rotatorio para proporcionar la silicona deseada con funcionalidad imidazol y polietoxilado.



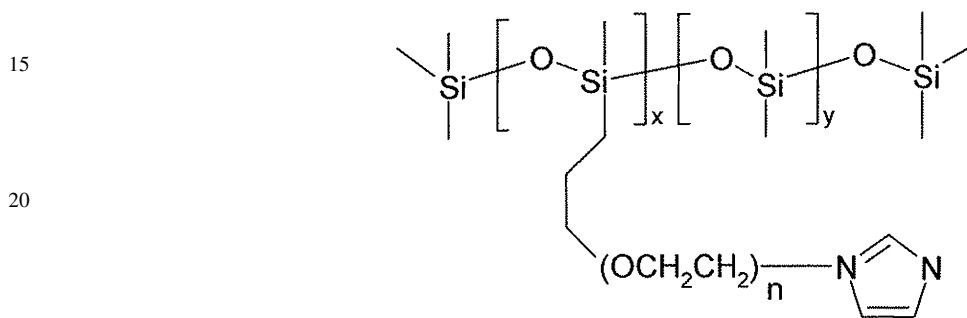
Ejemplo XVII

Preparación de silicona con grupos colgantes etoxilado con terminaciones imidazol mediante hidrosilación

Se disuelve una parte de aproximadamente 33,6 g (0,06 moles) de etoxilado de alilo con terminación imidazol, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-imidazol}$, con n promedio de aproximadamente 10, preparado como se muestra anteriormente (material intermedio M), en aproximadamente 150 ml de tolueno en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con sistema de agitación magnética, cabeza de destilación de corto recorrido y recubrimiento de argón. Se eliminan mediante destilación aproximadamente 50 ml de tolueno para secar el sistema y la solución resultante se

ES 2 344 680 T3

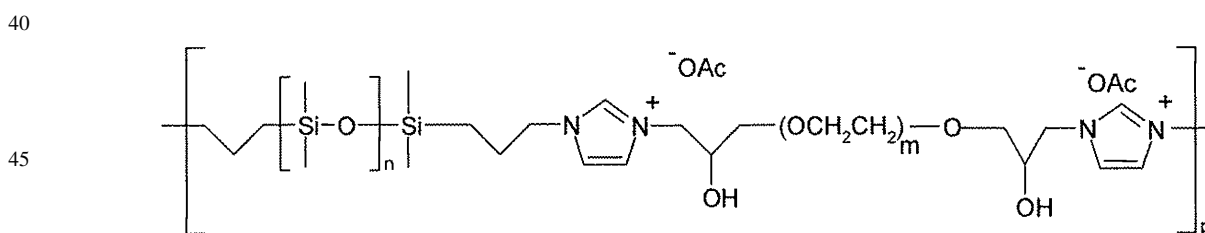
enfria a temperatura ambiente. La cabeza de destilación se reemplaza por un condensador de reflujo. A continuación, se añade una cantidad de aproximadamente 62 g de un copolímero de metilhidrosiloxano y dimetilsiloxano con terminación de metilo con PM de aproximadamente 62.000 y aproximadamente 6% molar de grupos hidrosiloxano (aproximadamente 0,001 moles, aproximadamente 0,05 equivalentes de SiH, Gelest) junto con una parte de aproximadamente 20 μL de complejo de platino-diviniltetrametildisiloxano en xileno (Gelest). La mezcla de reacción se calienta después a temperatura de reflujo durante aproximadamente 18 horas. En este momento, la espectroscopía de infrarrojos indica que prácticamente todas las funcionalidades SiH se han consumido. El disolvente se elimina mediante depuración en un evaporador rotatorio para proporcionar la silicona deseada con grupos etoxilado protegidos terminalmente con imidazol junto con una pequeña cantidad residual de etoxilado de alilo protegido terminalmente con imidazol naciente sin reaccionar.



Ejemplo XVIII

Preparación de silicona etoxilada con bloques de silicona, bloques de polietoxilado, y grupos imidazol en la cadena principal

Se coloca una cantidad de aproximadamente 66,6 g (aproximadamente 0,1 moles) de silicona con terminación imidazol (material intermedio W) en un matraz de fondo redondo de 500 ml con aproximadamente 47,3 g (aproximadamente 0,09 moles, Aldrich) de polietilenglicol, diglicidiléter de peso molecular 526 y aproximadamente 10,8 g (aproximadamente 0,18 moles) de ácido acético. La mezcla de reacción se agita vigorosamente con un agitador mecánico y se calienta a aproximadamente 90°C y se mantiene a esa temperatura durante aproximadamente 18 horas. Esto produce la silicona deseada que contiene grupos polietoxilado y grupos imidazol en la cadena.



donde n es aproximadamente 5 y m es aproximadamente 9.

Aunque muchas de las síntesis ilustradas anteriormente en la presente memoria tienden a proporcionar polímeros aleatorios, el experto en la técnica puede seleccionar variaciones apropiadas en cuanto a las mismas para proporcionar un cierto grado de formación de bloques. Por ejemplo, EP 786488 publicada el 30 de julio de 1997 ilustra la preparación de polímeros de bloque de dimetilsiloxano y hidrometilsiloxano y se incorpora como referencia en la presente memoria. Si estos materiales de bloque se usan en las síntesis en las que los grupos se unen mediante métodos de hidrosilación, se obtienen análogos de bloque de alguno de los materiales ilustrados. El polímero del ejemplo IX que se ensambla mediante hidrosilación para formar la cadena principal y que tiene grupos silanos reactivos terminales es un copolímero de bloques.

Los siguientes son ejemplos no limitativos de composiciones de la presente invención.

Las siguientes composiciones para el cuidado de tejidos de los ejemplos 1 y 2 se preparan mezclando y disolviendo los ingredientes en soluciones claras o translúcidas.

ES 2 344 680 T3

Ejemplo 1

	1a	1b	1c	1d	1e
	Peso	Peso	Peso	Peso	Peso
<u>Ingredientes</u>	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
5					
Silicona del ejemplo IIIb	1,5	--	--	--	--
10					
Silicona del ejemplo V	--	1	--	--	--
Silicona del ejemplo VIId	--	--	1,5	--	--
15					
Silicona del ejemplo VIIb	--	--	--	1	--
Silicona del ejemplo VIId	--	--	--	--	2
Perfume	0,06	0,1	0,05	0,05	0,06
20					
Monolaurato de sorbitán	0,5	--	0,5	0--	2
Cloruro de hexadeciltrimetilamonio	--	--	0,1		0,2
25					
Kathon CG	3 ppm	3 ppm	3 ppm	3 ppm	3 ppm
Agua desionizada	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto

30 Las composiciones acuosas de los ejemplos 1 para tratar tejidos mediante, p. ej., pulverización, remojo, o inmersión para obtener una o más de las siguientes ventajas para el cuidado de tejidos: reducción del desgaste de los tejidos, resistencia de los tejidos al desgaste, mantenimiento del color, regeneración del color, reducción de la formación de bolas, mantenimiento del color de los tejidos, reducción de la formación de suciedad en los tejidos, liberación de suciedad en los tejidos, confort de los tejidos, resistencia a la formación de arrugas, reducción de las arrugas, anti-encogimiento, y/o retención de la forma de los tejidos.

Ejemplo 2

	2a	2b	2c	2d	2e
	Peso	Peso	Peso	Peso	Peso
<u>Ingredientes</u>	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
40					
Silicona del ejemplo IIIa	25	--	--	--	--
Silicona del ejemplo VIe	--	25	--	--	--
Silicona del ejemplo XIIb	--	--	20	--	--
50					
Silicona del ejemplo Xb	--	--	--	10	--
Silicona del ejemplo XIIa	--	--	-	--	40
Perfume	1	1,2	0,8	--	1,5
55					
Alcohol etílico	74	73,8	--	75	50
Alcohol isopropílico	0,5	--	79,8	15	8,5

60 Se diluyen las composiciones alcohólicas concentradas de los ejemplos 2 con agua para obtener composiciones de uso para el tratamiento de tejidos mediante, p. ej., pulverización, remojo, inmersión para obtener una o más de las siguientes ventajas para el cuidado de los tejidos: reducción del desgaste de los tejidos, resistencia de los tejidos al desgaste, mantenimiento del color, regeneración del color, reducción de la formación de bolas, mantenimiento del color de los tejidos, reducción de la formación de suciedad en los tejidos, liberación de suciedad en los tejidos, confort de los tejidos, resistencia a las arrugas, reducción de las arrugas, anti-encogimiento, y/o retención de la forma de los tejidos.

ES 2 344 680 T3

Ejemplos no limitativos de composiciones para el cuidado de coches:

Ejemplo 3

5

	3a	3b	3c	3d	3e
10	Peso	Peso	Peso	Peso	Peso
10	($\%$)	($\%$)	($\%$)	($\%$)	($\%$)
10	<u>Ingredientes</u>				
15	Silicona del ejemplo IIIa	6	--	--	--
15	Silicona del ejemplo VIa	--	6	--	--
15	Silicona del ejemplo VIIb	--	--	6	--
15	Silicona del ejemplo XI	--	--	--	6
20	Silicona del ejemplo XIII	--	--	--	6
20	Dimetilsiloxano 350 Cts	6	6	-6	6
20	Cera de tipo ácido	2	2	4	4
25	Ácido oleico	3,2	3,2	3,2	3,2
25	Morfolina	1,1	1,1	1,1	1,1
30	Triethanolamina (solución al 2%)	5	5	15	15
30	Estabilizador Carbopol 934 (solución al 2%) ^(a)	5	5	15	15
35	Disolvente Isopar L ^(b)	4,3	4,3	4,3	4,3
35	Sílice de diatomeas ^(c)	11	11	11	11
40	Alcoholes minerales (inodoros)	10	10	10	10
40	Agua	Resto	Resto	Resto	Resto

45 (a) Estabilizador Carbopol 934, polímero de carboxipolimetileno con un peso molecular de aproximadamente 1.000.000 de B.F. Goodrich Chemical Company.

45 (b) Hidrocarburo isoparafínico de disolvente Isopar L con un punto de ebullición medio de aproximadamente 195 °C, de Exxon Company.

50 (c) Sílice de diatomeas procesada retenida aproximadamente al 0,1% en tamiz 325.

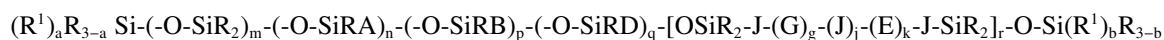
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de silicona según la siguiente estructura:



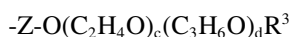
en donde:

cada R es el mismo o diferente y es alquilo;

cada A es el mismo o diferente y se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, -OH, -OR, -OCOCH₃, -CH₂CH₂Si(OR)₃, -CH₂CH₂Si(OR)₂R, -CH₂CH₂Si(OR)R₂, y mezclas de los mismos;

cada B opcional es un grupo -X-E siendo cada X un grupo de unión de tipo hidrocarburo o hidrocarburo oxigenado, y siendo cada E un grupo funcional nitrógeno catiónico;

cada D es un grupo poli(etilenoxi/propilenoxi) con la estructura:



en donde cada Z es un grupo de unión, seleccionado del grupo que consiste en grupo de unión de tipo hidrocarburo, grupo de unión de tipo hidrocarburo oxigenado, y/o grupo de unión de tipo aminohidrocarburo, y mezclas de los mismos; cada R³ es el mismo o diferente y se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, R, E, JE, -CH₂CH(R)OH, -CH₂C(R)₂OH, -CH₂CH(OH)CH₂OR, -CH₂CH(OH)CH₂(OCH₂CH₂)_eOR, tetrahidropiraniolo, -CH(R)OR, C(O)H, -C(O)R, y mezclas de los mismos; cada c es al menos aproximadamente 2, c total (para todos los grupos colgantes polialquilenoxi) tiene un valor de aproximadamente 4 a aproximadamente 2500; d total tiene un valor de 0 a aproximadamente 1000, c es igual o superior a d; y cada e es de 1 a aproximadamente 20;

cada G opcional es -O(C₂H₄O)_v(C₃H₆O)_w-; cada J se selecciona de X y -CH₂CH(OH)CH₂-, y mezclas de los mismos; cada v es de 0 a aproximadamente 200; cada w es de 0 a aproximadamente 50, y v es igual o superior a w; cada g y k son de 0 a aproximadamente 10; j es g+k-1, siempre y cuando no se formen enlaces O-O;

cada grupo R¹ es el mismo o diferente y se selecciona del grupo que consiste en grupo R, A, B, y/o D;

cada a y b es un número entero de 0 a 3;

m es de aproximadamente 5 a aproximadamente 1600;

n, a, y b, y los grupos R¹ se seleccionan de modo que el polímero de silicona comprende al menos un grupo funcional Si reactivo en forma de un grupo Si-A, seleccionado del grupo que consiste en Si-H, Si-OH, Si-OR, Si-OCOR, y mezclas de los mismos; y con la relación de n a (m+n) comprendida en el intervalo de 0 a aproximadamente 1:2, y cuando p es distinto de 0, la relación de n a (m+n+p) está comprendida en el intervalo de 0 a aproximadamente 1:2;

p, a, y b, y los grupos R¹ se seleccionan de modo que el polímero de silicona comprende de forma opcional al menos un grupo catiónico en forma de un grupo Si-B; y con la relación de p a (m+n+p) comprendida en el intervalo de 0 a aproximadamente 1:2; y

q, a, y b, y los grupos R¹ se seleccionan de modo que el polímero de silicona comprenda al menos un grupo Si-D poli(etilenoxi/propilenoxi); y con la relación de q a (m+n+p+q) comprendida en el intervalo de aproximadamente 1:1000 a aproximadamente 1:3;

r es de 0 a aproximadamente 100, con r igual a 0 cuando ni un grupo polialquilenoxi ni un grupo catiónico forman parte de la cadena principal del polímero; y cuando uno o más grupos polialquilenoxi y/o grupos catiónicos forman parte de la cadena principal del polímero, la relación de r a (m+n+p) está comprendida en el intervalo de aproximadamente 1:1000 a aproximadamente 1:2;

en donde dicho polímero de silicona es lineal, cíclico, y/o ramificado; y en donde los diferentes grupos -O-SiR₂-, -O-SiRA-, -O-SiRB-, y -O-SiRD- pueden estar distribuidos al azar en la cadena principal de silicona y/u organizados como copolímeros de bloques de diferentes grados.

2. El polímero de silicona de la reivindicación 1, en donde R se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, y mezclas de los mismos.

3. El polímero de silicona de la reivindicación 2, en el que R es metilo.

ES 2 344 680 T3

4. El polímero de silicona de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde dicho grupo de unión X de tipo hidrocarburo o hidrocarburo oxigenado se selecciona del grupo que consiste en $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, y $-\text{CH}_2$ -fenileno- CH_2CH_2- , y mezclas de los mismos, y dicho grupo funcional E de tipo nitrógeno catiónico se selecciona del grupo que consiste en grupo amino y derivados de amonio cuaternario de los mismos; grupo amino cíclico y derivados de amonio cuaternario de los mismos; grupo imidazol y derivados de tipo imidazolio de los mismos; grupo imidazolina y derivados de tipo imidazolinio de los mismos; grupo policatiónico; y mezclas de los mismos.
5. El polímero de silicona de la reivindicación 4, en el que dicho grupo funcional E de tipo nitrógeno catiónico se selecciona del grupo que consiste en grupo imidazol, grupo imidazolio, grupo imidazolina, grupo imidazolinio, grupo policatiónico, y mezclas de los mismos.
6. El polímero de silicona de la reivindicación 1, cuando Z es un grupo de unión de tipo hidrocarburo o hidrocarburo oxigenado, Z se selecciona del grupo que consiste en $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, -fenileno- CH_2CH_2- y $-\text{CH}_2$ -fenileno- CH_2CH_2- , y mezclas de los mismos; cuando Z es un grupo de unión de tipo amino-hidrocarburo, Z es un grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}-$; dicho c es al menos aproximadamente 2, dicho c total es de aproximadamente 6 a aproximadamente 1000; dicho c es mayor que dicho d, d total es de 0 a aproximadamente 300; y dicho e es 1 ó 2.
7. El polímero de silicona de la reivindicación 6, en el que dicho c es al menos aproximadamente 11, dicho c total es de aproximadamente 11 a aproximadamente 800 y dicho d total es de 0 a aproximadamente 100.
8. El polímero de silicona de la reivindicación 7, en el que cada uno de dichos c es al menos aproximadamente 21, c total es de aproximadamente 21 a aproximadamente 500.
9. El polímero de silicona de la reivindicación 6, en el que dicho grupo R^3 no es hidrógeno.
10. El polímero de silicona de la reivindicación 6, en el que dicho grupo R^3 se selecciona del grupo que consiste en -R; $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})\text{OH}$; $-\text{CH}_2\text{C}(\text{R})_2\text{OH}$; $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OR}$; $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_e\text{OR}$; $-\text{CH}(\text{R})\text{OR}$, $\text{C}(\text{O})\text{H}$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}$; grupo tetrahidropiraniolo; grupo amino y derivados de amonio cuaternario de los mismos; grupo amino cíclico y derivados de amonio cuaternario de los mismos; grupo imidazol y derivados de tipo imidazolio de los mismos; grupo imidazolina y derivados de tipo imidazolinio de los mismos; y mezclas de los mismos; siendo R seleccionado del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, y mezclas de los mismos; y e es de 1 a aproximadamente 20.
11. El polímero de silicona de la reivindicación 10, en el que dicho grupo R^3 es grupo metilo y/o etilo.
12. El polímero de silicona de la reivindicación 1, en el que cada uno de dicho grupo R^3 es un grupo funcional E de tipo nitrógeno catiónico, y cada c es al menos aproximadamente 11.
13. El polímero de silicona de la reivindicación 12, en el que cada c es al menos aproximadamente 15.
14. El polímero de silicona de la reivindicación 13, en el que cada c es al menos aproximadamente 30.
15. El polímero de silicona de la reivindicación 12, en el que cada uno de dichos grupos R^3 se selecciona del grupo que consiste en grupo amino y derivados de amonio cuaternario de los mismos; grupo amino cíclico y derivados de amonio cuaternario de los mismos; grupo imidazol y derivados de tipo imidazolio de los mismos; grupo imidazolina y derivados de los mismos de tipo imidazolinio; grupo tetrahidropiraniolo; y mezclas de los mismos.
16. El polímero de silicona de la reivindicación 1, en el que dicho grupo R^3 es hidrógeno, y cada c es al menos aproximadamente 11.
17. El polímero de silicona de la reivindicación 16, en el que cada c es al menos aproximadamente 15.
18. El polímero de silicona de la reivindicación 17, en el que cada c es al menos aproximadamente 30.
19. El polímero de silicona de la reivindicación 1, en el que dicho grupo de protección terminal R^3 se selecciona del grupo que consiste en grupo alcohol terciario impedido, grupo alcohol secundario impedido, y mezclas de los mismos.
20. El polímero de silicona de la reivindicación 1, en el que dicho grupo de unión Z es un grupo de unión de tipo aminohidrocarburo.
21. El polímero de silicona de la reivindicación 20, en el que dicho grupo de unión Z de tipo aminohidrocarburo es grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}-$; dicho c total es de aproximadamente 6 a aproximadamente 1000; y dicho d total es de 0 a aproximadamente 300.
22. El polímero de silicona de la reivindicación 1, en el que dicho A se selecciona del grupo que consiste en $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR})_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR})_2\text{R}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR})\text{R}_2$, y mezclas de los mismos, y en el que cada n, p, y q es al menos 1.

ES 2 344 680 T3

23. El polímero de silicona de la reivindicación 1, en el que m es de aproximadamente 8 a aproximadamente 400; la relación de n a (m+n) es de aproximadamente 1:400 a aproximadamente 1:4; la relación de n a (m+n+p) es de aproximadamente 1:400 a aproximadamente 1:4; la relación de p a (m+n+p) es de aproximadamente 1:200 a aproximadamente 1:3; y la relación de q a (m+n+p) es de aproximadamente 1:200 a aproximadamente 1:4.
24. El polímero de silicona de la reivindicación 1, en el que cada g y k es de aproximadamente 1 a aproximadamente 2.
25. El polímero de silicona de la reivindicación 1, en el que cada a y/o b es 1 ó 2.
26. El polímero de silicona de la reivindicación 1, en el que r es 0.
27. El polímero de silicona de la reivindicación 1, en el que r es de 1 a aproximadamente 10.
28. El polímero de silicona de la reivindicación 27, en el que p es 0.
29. El polímero de silicona de la reivindicación 27, en el que q es 0.
30. El polímero de silicona de cualquiera de las reivindicaciones 1-29, en el que n es 0 y R¹ no comprende un grupo A.
31. El polímero de silicona de la reivindicación 30, en el que dicho grupo R³ se selecciona del grupo que consiste en -H; -R; -CH₂CH(R)OH; -CH₂C(R)₂OH; -CH₂CH(OH)CH₂OR; -CH₂CH(OH)CH₂(OCH₂CH₂)_eOR; -CH(R)OR, C(O)H, -C(O)R; grupo tetrahidropiraniolo; grupo amino y derivados de amonio cuaternario de los mismos; grupo amino cíclico y derivados de amonio cuaternario de los mismos; grupo imidazol y derivados de tipo imidazolio de los mismos; grupo imidazolina y derivados de tipo imidazolinio de los mismos; y mezclas de los mismos; siendo R seleccionado del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, y mezclas de los mismos; y e es de 1 a aproximadamente 20.
32. El polímero de silicona de la reivindicación 30, en el que m es de aproximadamente 8 a aproximadamente 400; la relación de p a (m + p) es de aproximadamente 1:200 a aproximadamente 1:3; y la relación de q a (m + p) es de aproximadamente 1:200 a aproximadamente 1:4.
33. El polímero de silicona de la reivindicación 1, en el que dicho polímero comprende al menos dos tipos de grupos polialquilenoxi, seleccionados de grupo terminal, grupo colgante, y/o grupo polialquilenoxi interno, y mezclas de los mismos.
34. El polímero de silicona de la reivindicación 1, en el que dicho polímero comprende al menos dos tipos de grupos con nitrógeno catiónico, seleccionados del grupo que consiste en un grupo colgante, grupo interno, grupo terminal, grupo terminal en el extremo de un grupo terminal o colgante de tipo polialquilenoxi, y mezclas de los mismos.
35. Una composición anhidra que comprende el polímero de silicona de cualquiera de las reivindicaciones 1-34.
36. La composición de la reivindicación 35, en forma de una composición de tipo gel, cera, polvo, y/o líquida.
37. La composición de la reivindicación 36, en forma de un líquido que comprende además un alcohol monohidroxilado de bajo peso molecular.
38. La composición de la reivindicación 37, en forma de una composición líquida concentrada para diluir con agua para usar.
39. La composición de la reivindicación 38, comprendiendo de forma adicional otras siliconas y/o silanos reactivos.
40. La composición de la reivindicación 39, en el que dichas otras siliconas y/o silanos reactivos se seleccionan del grupo que consiste en polidimetilsiloxanos con terminaciones 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, tetraetoxisilano, diacetoximetilo, y mezclas de los mismos.
41. El uso del polímero de silicona de cualquiera de las reivindicaciones 1-34, para tratar tejidos para proporcionar al menos una de las siguientes ventajas para el cuidado de tejidos: control de arrugas, resistencia a las arrugas, reducción del desgaste de los tejidos, resistencia al desgaste de los tejidos, reducción de la formación de bolas, mantenimiento del color de los tejidos, reducción de la decoloración de los tejidos, regeneración del color de los tejidos, suavidad de los tejidos, reducción de la formación de suciedad de los tejidos, liberación de suciedad de los tejidos, retención de la forma de los tejidos, facilidad de planchado, confort de los tejidos, hidrofiliidad de los tejidos, control estático, y/o reducción del encogimiento de los tejidos.
42. Un método para proporcionar a un tejido una ventaja para el cuidado de tejidos seleccionada del grupo que consiste en: control de arrugas, resistencia frente a las arrugas, reducción del desgaste de los tejidos, resistencia al desgaste de los tejidos, reducción de la formación de bolas en los tejidos, mantenimiento del color de los tejidos,

ES 2 344 680 T3

reducción de la decoloración de los tejidos, regeneración del color de los tejidos, suavidad de los tejidos, reducción de la formación de suciedad en los tejidos, liberación de suciedad de los tejidos, retención de la forma de los tejidos, facilidad de planchado, confort de los tejidos, hidrofiliidad de los tejidos, control estático, y/o reducción del encogimiento de los tejidos, en el que dicho método comprende poner en contacto dicho tejido con una cantidad eficaz de polímero de silicona de cualquiera de las reivindicaciones 1-34.

43. Un método para proporcionar a un tejido una ventaja para el cuidado de tejidos seleccionada del grupo que consiste en: control de arrugas, resistencia a las arrugas, reducción del desgaste de los tejidos, resistencia al desgaste de los tejidos, reducción de la formación de bolas, mantenimiento del color de los tejidos, reducción de la decoloración de los tejidos, regeneración del color de los tejidos, suavidad de los tejidos, reducción de la formación de suciedad de los tejidos, liberación de suciedad de los tejidos, retención de la forma de los tejidos, facilidad de planchado, confort de los tejidos, hidrofiliidad de los tejidos, control estático, y/o reducción del encogimiento de los tejidos, comprendiendo dicho método poner en contacto dicho tejido con una cantidad eficaz de polímero de silicona en el que dicho polímero de silicona se proporciona usando la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 35-40.