



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 207**

51 Int. Cl.:  
**C08G 77/10** (2006.01)  
**C08G 77/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07821901 .1**  
96 Fecha de presentación : **26.10.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2094765**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.09.2009**

54 Título: **Polímero de aminosilicona reactivo de tipo silanol-hals con rendimiento de recubrimiento de material textil mejorado.**

30 Prioridad: **31.10.2006 US 855708 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**14.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**14.06.2011**

73 Titular/es: **BLUESTAR SILICONES FRANCE**  
**21 Avenue Georges Pompidou**  
**69486 Lyon Cédex 03, FR**

72 Inventor/es: **Behnam, Basil A.;**  
**Griffiths, Robert J. y**  
**Vandevelde, David V.**

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 361 207 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

Polímero de aminosilicona reactivo de tipo silanol-hals con rendimiento de recubrimiento de material textil mejorado

5 Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a un método para preparar polímeros de aminosilicona con impedimento estérico que tienen incorporados en los mismos sitios reactivos que pueden proporcionar fuerzas de enlace estables entre el polímero y sustratos fibrosos a los que puede aplicarse el polímero. Más particularmente, cuando se aplican los polímeros a material textil, pueden producir recubrimientos que no sólo confieren suavidad mejorada, sin amarilleamiento, y propiedades hidrófilas al material textil sino que también proporcionan de manera sorprendente una matriz de recubrimiento que, cuando se seca y/o se cura, puede mejorar la durabilidad de composiciones encapsuladas que están presentes sobre o dentro del sustrato de material textil.

15 Antecedentes de la invención

20 Se sabe cómo acondicionar un material fibroso tratándolo con una composición de acabado. El material fibroso puede comprender un material textil tejido, tricotado e incluso no tejido, y en el sentido más amplio, también comprende papel. Las fibras del material fibroso pueden estar compuestas por fibras naturales incluyendo fibras celulósicas y de proteína, fibras sintéticas y combinaciones de las mismas.

25 Se han descrito diversas composiciones de acabado en la técnica anterior para mejorar el aspecto y las características de manipulación de estos materiales fibrosos. Muy pronto se reconoció que las composiciones de organosilicona son útiles para tratar tejidos para conferir a los mismos características deseables, tales como "tacto", comportamiento antiestático, repelencia al agua y resistencia al desgarro mejorada.

30 Históricamente, se han usado tres variedades de polímeros de silicona como acondicionadores de tejidos. Una variedad se basa en fluidos de dimetilo emulsionados. Otra variedad se basa en fluidos reactivos emulsionados que tienen grupos Si-H dispersados por todo el polímero. La tercera variedad tiene grupos funcionales amino o epoxi ubicados en la estructura principal del polímero.

35 Los fluidos de dimetilsilicona emulsionados no contienen agua y no se altera su color con el calor o con los años. Confieren un tacto suave y sedoso y cierta repelencia al agua a los materiales textiles; sin embargo, al ser fluidos bastante inertes, no son duraderos.

Las emulsiones estables con metilhidrógeno-polisiloxanos pueden aplicarse a un material textil con, por ejemplo, un catalizador de estaño, tal como dilaurato de dibutilestaño, para hidrolizar los grupos Si-H en el silanol y condensar los polímeros para formar una matriz reticulada, que ofrece una forma de aumentar la durabilidad.

40 La funcionalidad epoxi ofrece un mecanismo de reticulación sin silanol junto con la capacidad de reaccionar con hidroxilos de la fibra. Estos suavizantes de epoxi son duraderos, sin embargo las siliconas aminofuncionales producen un tacto mucho más suave, más deseable. Adicionalmente, puesto que los poliorganosiloxanos funcionalizados con amino mejoran el deslizamiento del hilo y la fibra, reducen la transmisión de fuerzas de arrugamiento a estos sustratos, mejorando de ese modo de manera moderada el rendimiento de planchado duradero de los materiales textiles, especialmente materiales textiles de algodón y de lana.

50 Se han tratado tejidos sintéticos con organopolisiloxanos que contienen aminoalquilo con y sin el uso de un componente de reticulación para el polisiloxano. Documentos típicos que dan a conocer esta técnica son la patente estadounidense 4.247.592 en la que la funcionalidad de amino que va a sustituirse en la estructura principal del polisiloxano se propone que es de fórmula:  $-R' (NHCH_2CH_2)_a NHR''$  en la que a es 0 ó 1, R' indica un radical alquilo inferior, y R'' indica un radical de hidrógeno o un radical alquilo inferior; y el documento EP-A-0.546.231 en el que se proporciona una descripción del uso de un poliorganosiloxano que tiene la siguiente funcionalidad unida:  $-(CH_2)_y-(OCH_2)_y-CH(OH)CH_2-N(CH_2CH_2OH)_2$  en la que y es un número que oscila desde 2 hasta 8 e y' es igual a 0 ó 1.

55 Sin embargo, durante el uso en técnicas convencionales de la industria textil de composiciones de acabado que comprenden poliorganosiloxanos que contienen grupos funcionales amina similares a los descritos anteriormente, se observa un amarilleamiento de las fibras tratadas. Este amarilleamiento es el resultado de la oxidación térmica de los grupos amino del poliorganosiloxano que se depositan sobre las fibras.

60 Avances recientes en la técnica de polisiloxanos han dado como resultado polímeros que cuando se usan en aplicaciones de acondicionamiento de tejidos o papel han hecho posible restringir en gran medida e incluso suprimir el fenómeno de amarilleamiento experimentado con el uso de las funcionalidades amina de la técnica anterior. Esto se ha logrado mediante la unión de grupos funcionales piperidilo con impedimento estérico, que hasta la fecha se habían reconocido como estabilizadores anti-UV en otros polímeros, sobre la estructura principal de siloxano tal como se enseña, por ejemplo, en las patentes estadounidenses 5.540.952 y 5.721.297, y la publicación de patente

estadounidense 2004/0083553.

Aunque estos polímeros de poliorganosiloxano aminado con impedimento estérico son una mejora significativa en la técnica de acabado de tejidos y papel, especialmente la técnica textil – produciendo sustratos con características de suavidad hidrófila superior, “tacto”, antiestáticas y de repelencia al agua – la técnica continuamente busca formas para aumentar la durabilidad de estos recubrimientos de acabado. La falta de una durabilidad deseada del recubrimiento resulta del hecho que los poliorganosiloxanos aminados con impedimento estérico de la técnica anterior se unen escasamente al material fibroso debido a las débiles fuerzas atractivas entre el polímero y las fibras.

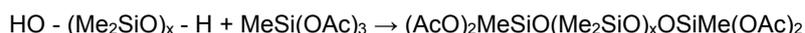
Se ha descubierto que ocupando los extremos de polímeros de poliorganosiloxano aminado con impedimento estérico con grupos hidroxilo altamente reactivos, la fuerza de unión de estos polímeros con las fibras en sustratos fibrosos se mejora inesperadamente. Esto da como resultado composiciones de acabado que contienen estos polímeros que, cuando se aplican apropiadamente, producen sustratos textiles y/o de papel que no sólo conservan características de acondicionamiento altamente deseables incluyendo suavidad, “tacto”, repelencia al agua y comportamiento antiestático sino que adicionalmente, han mejorado enormemente la durabilidad de estas características.

Por tanto, la invención se refiere a polímeros de poliorganosiloxano aminado con impedimento estérico, con extremos terminados en hidroxilo novedosos y al descubrimiento de un método único para preparar estos polímeros. Estos polímeros pueden prepararse no sólo mediante técnicas comerciales convencionales sino que, adicionalmente, son bastante estables en almacenamiento. Además, la presente invención incluye sustratos fibrosos secados y/o curados, tales como material textil o papel preparados usando composiciones de acabado que contienen estos polímeros novedosos.

Las reacciones de condensación con organosiloxanos con extremos terminados en hidroxilo pueden producirse en ausencia de un catalizador de reacción, sin embargo, muchos ácidos o bases catalizan estas reacciones dando cadenas largas mediante la condensación lineal intermolecular de los hidroxilos terminales. Se notifica que se obtiene una distribución de longitudes de cadena y las cadenas más largas se favorecen cuando se trabaja a vacío y/o a temperaturas elevadas para reducir la concentración de agua residual.

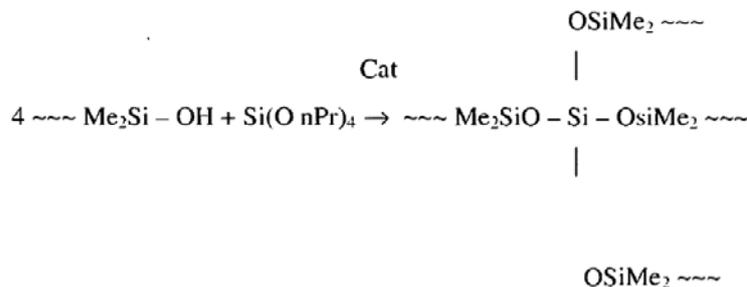
En muchas aplicaciones de uso final, incluyendo aplicaciones de acondicionamiento de materiales textiles, los polisiloxanos con extremos terminados en hidroxilo se reticulan mediante reacciones de condensación con silanos. Estas composiciones se denominan habitualmente sistemas de una parte o dos partes.

En sistemas de una parte, también usados a menudo como sellantes, las composiciones se formulan normalmente a partir de un polímero reactivo preparado a partir de un polidimetilsiloxano con extremos bloqueados con hidroxilo y un exceso de, por ejemplo, metiltriacetoxisilano se expone a humedad para iniciar la reacción.



Puesto que se usa un gran exceso de silano, la probabilidad de que dos cadenas diferentes reaccionen con la misma molécula de silano es remota y todas las cadenas están bloqueadas en los extremos con dos funciones -OAc. El producto resultante es aún líquido y puede almacenarse en cartuchos sellados. Tras abrirse y ponerse en contacto con la humedad del aire, los grupos acetoxilo se hidrolizan dando silanoles que permiten que se produzca una condensación adicional. De esta manera, se han unido dos cadenas, y la reacción avanzará adicionalmente a partir de los grupos acetoxilo restantes. Se usa normalmente un catalizador de estaño organometálico para acelerar la reactividad. Esta reticulación requiere que la humedad difunda dentro del producto y el curado avanzará desde la superficie exterior hacia la interior. Estos sellantes se denominan por tanto sellantes RTV (vulcanización a temperatura ambiente) de una parte, pero en realidad requieren humedad como segundo componente. Se libera ácido acético como subproducto de la reacción y son posibles problemas de corrosión en determinados sustratos. Para superar este posible problema de corrosión, se han desarrollado otros sistemas en los que los sistemas de una parte liberan menos subproductos corrosivos o no corrosivos, por ejemplo, alcohol usando el alcóxilisilano  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$  en vez del acetoxisilano.

En los sistemas de dos partes curados por condensación, la reticulación comienza tras mezclar dos componentes, a saber, un polímero de organopolisiloxano con extremos bloqueados con hidroxilo y un alcóxilisilano tal como tetra-n-propoxisilano:



5 Por tanto, no es necesaria humedad atmosférica. Habitualmente, se usa una sal de organoestaño como catalizador; sin embargo, hacer esto limita la estabilidad del elastómero resultante a temperaturas elevadas. Se libera alcohol como subproducto del curado.

10 Por tanto, hay muchos métodos reconocidos en la técnica para reticular los poliorganosiloxanos aminados con impedimento terminados en hidroxilo producidos mediante la presente invención. Sin embargo, de manera importante, pueden curarse mediante calor solo, catalizadores a temperaturas ambiente, o calor y catalizadores.

Los oligómeros cíclicos, habitualmente obtenidos por la hidrólisis de dimetildiclorosilano, tienen una longitud de cadena demasiado corta para la mayoría de las aplicaciones, por tanto se polimerizan para proporcionar macromoléculas de longitud más útil.

15 En la técnica anterior, la apertura y polimerización de compuestos cíclicos de organosiloxano para formar largas cadenas lineales se cataliza mediante muchos compuestos ácidos y básicos y habitualmente proporcionan en el equilibrio una mezcla de oligómeros cíclicos más una distribución de polímeros. La proporción de compuestos cíclicos dependerá de los sustituyentes a lo largo de la cadena, las temperaturas de reacción utilizadas y la presencia y propiedades de un disolvente.

20 El sistema cinético de la apertura del anillo de los ciclosiloxanos es muy complejo. Los polímeros de siloxano lineales pueden sintetizarse a partir de la apertura del anillo de los ciclopolisiloxanos mediante iniciación catiónica, aniónica o mediante radiación. Los sistemas catiónicos son más susceptibles de tener reacciones secundarias y usan un mecanismo combinado de etapa y crecimiento, es decir, avanzan a través de varios compuestos cíclicos en las etapas tempranas de la reacción dando como resultado de ese modo una alta polidispersidad en el producto final. Por tanto, la apertura aniónica del anillo es el sistema de reacción preferido que proporciona una distribución de peso molecular más estrecha así como un mejor control de la masa molar. Los hidróxidos de metales alcalinos son los iniciadores preferidos de las reacciones de apertura aniónica del anillo porque los metales alcalinos son los elementos más electropositivos.

30 Se ha dado a conocer que la longitud de cadena de polímero promedio final dependerá principalmente de la presencia de sustancias que pueden proporcionar extremos de cadena, es decir, los compuestos de tope de cadena. Además, por ejemplo, se ha enseñado que en la polimerización del compuesto cíclico  $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$  con KOH, la longitud promedio de las cadenas de polímero depende de la concentración de KOH:



40 y que un polímero estable y terminado en  $-\text{OH}$ ,  $\text{HO}(\text{Me}_2\text{SiO})_z\text{H}$ , puede aislarse después de neutralizar y separar la mezcla anterior, a vacío, de los compuestos cíclicos restantes.

45 Se dan a conocer muchos métodos en la técnica anterior que producen polímeros de polidiorganosiloxano terminados en dihidroxilo alfa, omega lineales mediante la apertura del anillo de siloxanos cíclicos. Principalmente, se han usado catalizadores ácidos tales como ácidos sulfónicos fluorados, ácidos alquilsulfónicos y ácidos perfluoroalcanosulfónicos anhidros en estas reacciones tal como se da a conocer en, por ejemplo, las patentes británicas 899.657 y 1.325.654. Se cree que estas reacciones tienen lugar desde aproximadamente  $50^\circ\text{C}$  hasta aproximadamente  $200^\circ\text{C}$  con calentamiento prolongado y eliminación de agua, es decir, los procedimientos requieren minimizar la presencia de agua. Durante esta reacción de apertura del anillo, que se conoce comúnmente como reacción de equilibración, los enlaces de SiO están escindiéndose y volviéndose a formar continuamente en una serie de reacciones de competición que implican tanto a especies cíclicas como lineales, contruyéndose una estructura molecular, hasta que se alcanza una distribución en equilibrio. El control del peso molecular se obtiene mediante el uso de "bloqueadores de extremos", tales como derivados de hexametildisiloxano, que actúan como agentes de terminación o tope de cadena.

55 Típico de la técnica anterior, la patente estadounidense 4.689.383 da a conocer que pueden hacerse reaccionar disiloxanos dihidroxilo-funcionales con polisiloxanos cíclicos para formar polisiloxanos terminados en hidroxilo

difuncionales. Se establece que el peso molecular se controla mediante la razón de disiloxano de partida con respecto a siloxano cíclico de partida. Esta reacción de equilibración tiene lugar en presencia del 0,1 por ciento en peso de un catalizador de ácido trifluorometanosulfónico a 65°C.

5 La patente estadounidense 3.065.201 da a conocer que la polimerización de trisiloxano cíclico se lleva a cabo de la mejor manera en presencia de un catalizador alcalino tal como hidróxidos de metales alcalinos o las sales de silano de hidróxidos de metales alcalinos a temperaturas que oscilan desde 50°C hasta 150°C. Se enseña que estos polímeros están habitualmente bloqueados en los extremos con un triorganosiloxano. A menudo, los grupos de extremo orgánicos son 3,3,3-trifluoropropilo y metilo o cualquier combinación de metilo, etilo, vinilo y fenilo.

10 La patente estadounidense 3.296.199 da a conocer que puede equilibrarse octametilciclotetrasiloxano a un peso molecular extremadamente alto mediante el uso de un catalizador en equilibrio tal como KOH a presión moderada. Pueden añadirse entonces cantidades controladas de agua al polidiorganosiloxano de alto peso molecular resultante para efectuar una escisión de cadena y lograr así la viscosidad deseada. Se enseña además que dependiendo de la temperatura utilizada, la razón de reactivos y la reacción particular empleada, no son inusuales periodos de reacción de tan sólo 1 hora o menores de 24 horas o más. La referencia indica además que la recuperación del polímero deseado puede lograrse fácilmente dejando que la mezcla alcance la viscosidad deseada y luego eliminando el material que no ha reaccionado tal como siloxano cíclico que no ha reaccionado, a presión reducida.

15 La patente estadounidense 4.395.526 enseña que pueden prepararse polímeros de silicona terminados en silanol que tienen viscosidades en el intervalo de desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 40.000 Pa.s y más tratando organopolisiloxanos de peso molecular superior, tales como dimetilpolisiloxano, con agua en presencia de un catalizador de base o ácido mineral para adaptar la viscosidad del polímero en el intervalo deseado. Se enseña en esta patente que los polímeros de organopolisiloxano de peso molecular superior utilizados en la producción de los siloxanos terminados en silanol están disponibles mediante reacciones de equilibración de ciclosiloxanos tales como octametilciclotetrasiloxano, octafenilciclotetrasiloxano o mezclas de los mismos. Se recalca que debe eliminarse el catalizador en equilibrio de estos polímeros de alto peso molecular antes de su uso final tal como se enseña en la patente estadounidense 3.153.007.

20 También se enseña en la patente estadounidense 4.395.526 que pueden prepararse organopolisiloxanos terminados en silanol de baja viscosidad, es decir, los que tienen viscosidades inferiores a 120 Pa.s, tratando organopolisiloxanos que consisten esencialmente en unidades de diorganosiloxilo químicamente combinadas con vapor de agua a presión. Otros métodos que pueden emplearse para preparar polidiorganosiloxanos terminados en silanol se describen más particularmente en la patente estadounidense 2.607.792 y en la patente británica 835.790.

25 La patente estadounidense 4.748.166 da a conocer que pueden prepararse polímeros de dihidroxidiorganopolisiloxano alfa y omega polimerizando diorganociclopilisiloxanos con la ayuda de cantidades catalíticas de agentes ácidos o alcalinos, y luego tratando los polímeros con agua. A medida que la cantidad de agua aumenta, disminuye la viscosidad del polímero final. Se enseña que los polímeros cíclicos residuales así como los polímeros de bajo peso molecular deben eliminarse a presión reducida tras neutralizar los agentes alcalinos o ácidos usados como catalizador de polimerización.

30 La patente estadounidense 3.153.007 da a conocer un procedimiento para preparar poliorganosiloxanos con extremos terminados en silanol lineales usando un cantidad eficaz (del 0,001 al 0,1 por ciento en peso, basado en el peso del polímero cíclico) de catalizador de metal alcalino y desde 30 hasta 1.000 partes de agua por millón de partes del cicloorganosiloxano de partida.

35 Varias patentes estadounidenses (2.985.545; 2.607.792; y 2.779.776) enseñan el siguiente método genérico para preparar organopolisiloxanos con extremos terminados en silanol: se calientan siloxanos cíclicos con un catalizador alcalino a una temperatura elevada durante tiempos que oscilan desde aproximadamente 15 minutos hasta 2 horas o más; y el catalizador se elimina o neutraliza para producir un polímero que tiene una viscosidad de desde aproximadamente 70.000 hasta aproximadamente 200.000 de Pa.s a 25°C. La viscosidad puede reducirse hasta desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 10.000 Pa.s mientras que aún se conservan los extremos terminados en silanol añadiendo agua y calentando desde 150°C hasta 170°C o soplando vapor a través del polímero por encima de la presión atmosférica durante un tiempo suficiente para efectuar la reducción de la viscosidad deseada. La cantidad de agua usada variará dependiendo de factores tales como el peso molecular del polímero que está tratándose, el tiempo y la temperatura a la que la mezcla de organopolisiloxano de alto peso molecular y agua se calentará, la viscosidad final deseada, etc. El documento US 5 475 077 da a conocer poliorganosiloxanos terminados en hidroxilo preparados mediante reacciones de apertura del anillo catalizadas con álcali de diorganosiloxanos cíclicos o lineales.

40 La eliminación del catalizador, habitualmente mediante neutralización, es siempre una etapa importante en las preparaciones de silicona. Los catalizadores más usados para preparar siliconas también pueden catalizar la despolimerización (ataque a lo largo de la cadena), particularmente en presencia de trazas de agua a temperaturas elevadas. La técnica ha desarrollado catalizadores lábiles que se descomponen o se volatilizan por encima de la temperatura de polimerización óptima y así pueden eliminarse mediante un breve sobrecalentamiento; de esta

manera puede evitarse la neutralización o filtración del catalizador. Sin embargo, cuando una base mineral fuerte tal como KOH se usa como catalizador, los agentes de eliminación de catalizadores y los métodos de neutralización recomendados por la técnica anterior (patente estadounidense 3.153.007) implican habitualmente a) lavar con ácido acético; b) añadir yodo elemental; c) tratar el catalizador con determinados compuestos de organofósforo; o d) usar determinados alcanos de bromo no corrosivos.

Las reacciones de la técnica anterior para producir siloxanoles terminados en hidroxilo, tal como se estableció anteriormente, no se controlan con facilidad porque se ha demostrado que es difícil controlar la inserción de sustituyentes en la estructura principal de siloxano y el peso molecular del polímero final. Un objeto de esta invención es proporcionar un método que produce polímeros de poliorganosiloxano aminado con impedimento estérico, terminado en hidroxilo de una manera muy controlada para pesos moleculares deseados.

Por reiterar, la presente invención proporciona una clase específica, novedosa de polímeros de silicona aminados que presentan ventajas notables y mejoran o evitan las desventajas anteriormente identificadas de otros compuestos conocidos de la técnica anterior y un método único para producir los mismos. Adicionalmente, los polímeros de la presente invención pueden aplicarse a material textil y secarse y/o curarse formando así una matriz duradera para extender la presencia de componentes adicionales sobre o dentro del sustrato de material fibroso y la liberación de cualquier composición beneficiosa microencapsulada que pueda estar presente.

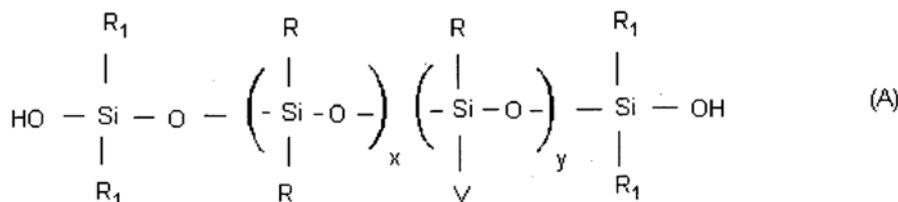
Sumario de la invención

La presente invención se refiere al descubrimiento de una clase específica de polímeros de silicona aminados con impedimento estérico que mejoran o evitan las desventajas anteriormente descritas de la técnica anterior. Además, la presente invención incluye un método único para preparar estos polímeros novedosos. De manera sorprendente, cuando se aplica a materiales textiles y se seca y/o se cura en presencia de composiciones microencapsuladas, la matriz de silicona proporciona una durabilidad mejorada, es decir, liberación extendida en el tiempo a las composiciones.

Descripción detallada del mejor modo y realizaciones específica / preferidas de la invención

La presente invención se refiere principalmente al descubrimiento de un polímero de poliorganosiloxano aminado con impedimento estérico con extremos terminados en dihidroxilo novedoso, es decir, un polímero con tope de cadena de silanol y a un procedimiento para producir el mismo.

Más específicamente, la presente invención se refiere al descubrimiento de un procedimiento único para la preparación de una clase novedosa de siliconas aminadas con impedimento estérico de la siguiente estructura general:



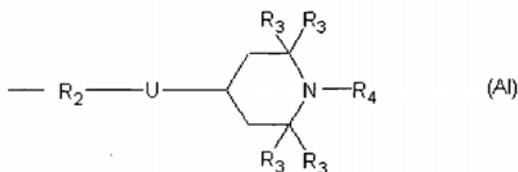
en la que:

Los símbolos R son idénticos o diferentes y representan un radical hidrocarbonado monovalente elegido entre radicales alquilo lineales o ramificados que tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono, el radical fenilo y el radical 3,3,3-trifluoropropilo;

los símbolos R<sub>1</sub> son idénticos o diferentes y representan un radical elegido entre el radical hidrocarbonado monovalente R tal como se definió anteriormente en el presente documento, un grupo hidroxilo y un radical alcoxilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono;

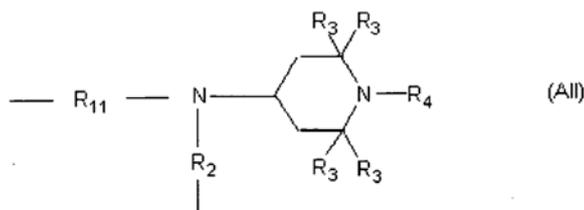
el símbolo V representa un residuo funcional de piperidinilo con impedimento estérico seleccionado del grupo que consiste en:

(a) grupos de fórmula:

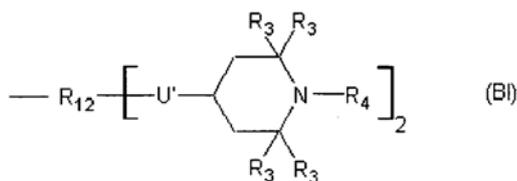


en la que:

- 5  $R_2$  es un radical hidrocarbonado divalente elegido entre:
- radicales alquileno lineales o ramificados que tienen desde 2 hasta 18 átomos de carbono;
- 10 radicales alquilencarbonilo en los que la parte de alquileno lineal o ramificada contiene de 2 a 20 átomos de carbono;
- radicales alquilenciclohexileno en los que la parte de alquileno lineal o ramificada contiene desde 2 hasta 12 átomos de carbono y la parte de ciclohexileno contiene un grupo -OH y opcionalmente 1 ó 2 radicales alquilo que tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono;
- 15 radicales de fórmula:  $-R_5-O-R_6-$  en la que los radicales  $R_5$  y  $R_6$ , que son idénticos o diferentes, representan radicales alquileno que tienen de 1 a 12 átomos de carbono;
- radicales de fórmula  $-R_5-O-R_6-$  en la que los radicales  $R_5$  y  $R_6$  tienen los significados indicados anteriormente y uno de ellos o ambos se sustituyen por uno o dos grupos -OH;
- 20 radicales de fórmula  $-R_5-COO-R_6-$  y  $-R_5-OCO-R_6-$  en las que los radicales  $R_5$  y  $R_6$  tienen los significados facilitados anteriormente;
- 25 radicales de fórmula  $-R_7-O-R_8-O-CO-R_9-$  en la que  $R_7$ ,  $R_8$  y  $R_9$ , que son idénticos o diferentes, representan radicales alquileno que tienen desde 2 hasta 12 átomos de carbono y el radical  $R_8$  se sustituye opcionalmente por un grupo hidroxilo;
- 30 U representa -O- o  $-NR_{10}-$ , siendo  $R_{10}$  un radical elegido entre un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, un radical divalente  $R_2$  que tiene el significado indicado anteriormente, estando conectado uno de los enlaces de valencia al átomo de nitrógeno de  $-NR_{10}-$  y estando conectado el otro a un átomo de silicio, y un radical divalente de fórmula:

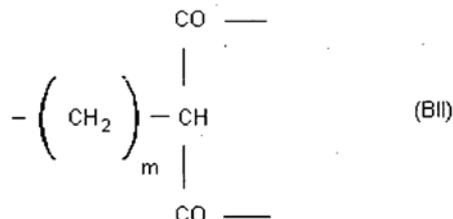


- 35 en la que:
- $R_2$  tiene el significado indicado anteriormente,  $R_3$  y  $R_4$  tienen los significados indicados a continuación en el presente documento, y  $R_{11}$  representa un radical alquileno lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono, estando conectado uno de los enlaces de valencia (el del  $R_{11}$ ) al átomo de nitrógeno de  $-NR_{10}-$  y estando conectado el otro (el de  $R_2$ ) a un átomo de silicio;
- 40  $R_3$  son radicales, que son idénticos o diferentes, elegidos de radicales alquilo lineales o ramificados que tienen desde 1 hasta 3 átomos de carbono y el radical fenilo;
- 45  $R_4$  representa un átomo de hidrógeno o el radical  $R_3$ ; y
- (b) los de fórmula:

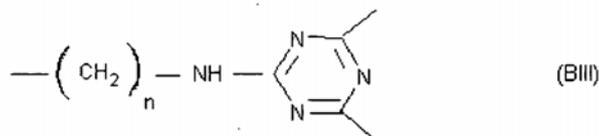


en la que:

- 5 R<sub>12</sub> se elige de un radical trivalente de fórmula:



- 10 En la que m representa un número desde 2 hasta 20, y un radical trivalente de fórmula:



en la que n representa un número desde 2 hasta 20;

- 15 U' representa -O- o NR<sub>13</sub>-, siendo R<sub>13</sub> un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono;

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tienen los mismos significados que los facilitados con respecto a la fórmula AI;

- 20 x es un número tal que la viscosidad del polímero está en el intervalo de desde 10 hasta 2.000 Pa.s, preferiblemente desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 600, y lo más preferiblemente desde aproximadamente 100 hasta 300 Pa.s a 25°C; y

- 25 la razón de x con respecto a y está en el intervalo de desde 5:1 hasta 150:1; preferiblemente desde 10:1 hasta 100:1; y lo más preferiblemente de aproximadamente 50:1.

Preferiblemente, el polímero de la presente invención comprende un poliorganosiloxano en el que R y R<sub>1</sub> son radicales metilo; y

- 30 V se elige del grupo piperidinilo de fórmula AI en la que

R<sub>2</sub> representa un radical alquilo lineal o ramificado que tiene desde 2 hasta 18 átomos de carbono;

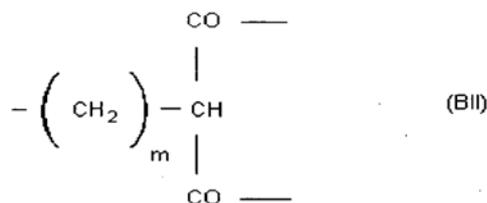
- 35 U representa -O- o -NR<sub>10</sub>-, en el que R<sub>10</sub> se elige de un átomo de hidrógeno, radicales metilo, etilo, n-propilo y n-butilo;

R<sub>3</sub> representa un radical metilo;

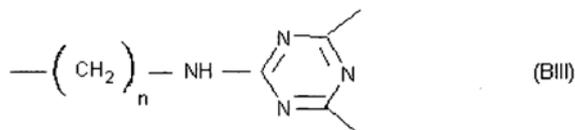
- 40 R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno;

y los de la fórmula BI en la que:

R<sub>12</sub> se elige de radicales trivalentes de fórmula:



y



5

m representa un número desde 2 hasta 20;

10

n representa un número desde 2 hasta 20;

U' representa -O- o -NR<sub>13</sub>- en el que R<sub>13</sub> se elige de un átomo de hidrógeno, radicales metilo, etilo, n-propilo y n-butilo;

15

R<sub>3</sub> representa un radical metilo;

R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno; y

20

x es un número tal que la viscosidad del polímero está en el intervalo de desde 50 hasta aproximadamente 60 Pa.s a 25°C; y

la razón de x con respecto a y está en el intervalo de desde 10:1 hasta 100:1.

25

Lo más preferiblemente, el polímero de la presente invención comprende un poliorganosiloxano en el que R y R<sub>1</sub> son radicales metilo; y

V se elige del grupo piperidinilo de fórmula AI en la que

R<sub>2</sub> representa el radical n-propileno;

30

U representa -O-;

R<sub>3</sub> representa un radical metilo;

35

R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno; y

x es un número tal que la viscosidad del polímero está en el intervalo de desde 100 hasta aproximadamente 300 Pa.s a 25°C; y

40

la razón de x con respecto a y es de aproximadamente 50:1.

Tal como se indicó anteriormente, el objeto principal de esta invención es proporcionar un método único para la producción de poliorganosiloxanos aminados con impedimento estérico, terminados en hidroxilo. En general, este método implica la reacción catalizada con bases, a temperaturas y presiones apropiadas, de determinados siloxanos cíclicos con piperidinilpolimetilsiloxanos tal como se describe en el presente documento, en el que la viscosidad final del producto de polimerización de reacción se controla principalmente mediante la cantidad de agua y presión utilizada en la fase final.

50

Más específicamente, la metodología para la producción de polímeros de poliorganosiloxano aminado, terminados en hidroxilo de la presente invención implica esencialmente un proceso de reacción de dos fases o etapas .

55

En la primera etapa, un reactivo de ciclosiloxano, tal como se identifica más específicamente a continuación, se pone en contacto en un recipiente de reacción preferiblemente bajo una atmósfera inerte, con un piperidinilpolimetilsiloxano, también identificado más específicamente a continuación, en presencia de un catalizador de metal alcalino y una pequeña cantidad de disolvente. La reacción se efectúa a temperaturas elevadas hasta que, en el equilibrio, se obtiene un fluido de alta viscosidad, es decir, un producto intermedio de polímero de

poliorganosiloxano terminado en hidroxilo, lineal, de alta viscosidad que tiene grupos funcionales amina con impedimento unidos a la estructura principal de siloxano. Se añade agua al producto de reacción de la primera fase y la mezcla se calienta para efectuar una escisión de cadena de siloxano para producir la viscosidad deseada en el producto final.

5 Se obtienen polímeros de poliorganosiloxano aminado con impedimento estérico con extremos terminados en hidroxilo útiles cuando los reactivos de partida se proporcionan en una razón en moles del ciclosiloxano con respecto al compuesto de piperidina en el intervalo de desde 25:1 hasta 80:1; preferiblemente desde 42:1 hasta 60:1.

10 La cantidad de catalizador de metal alcalino empleada en la reacción de equilibración/substitución de la primera fase no es crítica. Ningún beneficio particular se deriva de usar menos del 0,001 por ciento en peso, o más de aproximadamente el 1 por ciento en peso basado en el peso del reactivo de ciclosiloxano inicial, del catalizador de metal alcalino. Preferiblemente, el catalizador de metal alcalino está presente desde aproximadamente el 0,01 por ciento en peso hasta aproximadamente el 0,1 por ciento en peso basado en el peso del reactivo de ciclosiloxano inicial.

15 Preferiblemente, se añade una pequeña cantidad de disolvente donador a la primera fase de la reacción de equilibración - condensación. De hecho, es difícil avanzar con la apertura del anillo de la presente invención sin una pequeña adición de un disolvente donador. El disolvente donador ayuda en la solvatación local del contraión de metal alcalino. Preferiblemente se usa un disolvente polar tal como agua, alcohol y similares; y lo más preferiblemente se usa agua. El disolvente está presente en el intervalo de desde el 0,005 hasta aproximadamente el 2 por ciento en peso, y preferiblemente debe estar presente en el intervalo de desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 0,4 por ciento en peso, los más preferiblemente desde aproximadamente el 0,05 hasta aproximadamente el 0,2 por ciento en peso del reactivo de polisiloxano cíclico inicial.

20 Como pauta general, las temperaturas en tanto la primera como la segunda fase deben ser tales como para mantener los componentes en la fase de vapor. Las condiciones particulares en la primera fase en la que tiene lugar la reacción de equilibración/substitución del catalizador de metal alcalino tampoco son críticas. Esta etapa de equilibración/substitución se efectúa generalmente a una temperatura de desde aproximadamente 80°C hasta aproximadamente 175°C puesto que se hallaron velocidades satisfactorias en este intervalo de temperatura. A menos de 80°C, las velocidades de reacción tienden a ser demasiado lentas y parece no haber ninguna ventaja en exceder una temperatura de 175°C. El procedimiento, por supuesto, debe realizarse siempre por debajo de la temperatura a la que se produciría una destilación destructiva o a la que los grupos hidrocarbonados se escinden del átomo de silicio, es decir, siempre por debajo de 200°C.

25 Generalmente, en la primera fase de la reacción de esta invención, es decir, la reacción de equilibración/substitución, la reacción puede llevarse a cabo a aproximadamente presión atmosférica, pero no se descarta el uso de presión subatmosférica o superatmosférica. En algunos casos puede ser deseable emplear presión superatmosférica, particularmente cuando se trata con bases volátiles. Por ejemplo, cuando se desea preparar inicialmente un siloxano de viscosidad inferior en la primera fase, puede ser necesario emplear presión para crear una suficiente concentración de líquido del catalizador para proporcionar el producto de baja viscosidad deseado. A la inversa, disminuyendo la presión en esta primera fase de equilibración/substitución, es posible disminuir la concentración del catalizador en el líquido hasta valores muy bajos y por tanto obtener productos de viscosidad muy superior.

30 Los catalizadores útiles en las reacciones de equilibración - condensación de la presente invención incluyen todos los hidróxidos de metales alcalinos, es decir, hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de rubidio e hidróxido de cesio; siendo el catalizador preferido hidróxido de potasio.

35 Con en fin de mejorar la velocidad a la que la reacción de equilibración - condensación tiene lugar, lo más preferiblemente, se hace reaccionar en primer lugar el hidróxido de potasio sólido con una silicona para hacer que el catalizador esté en forma líquida. Un catalizador básico de un producto de reacción de este tipo típico es el metilsiliconato de potasio vendido por Rhodia como Rhodia Catalyst 104 - una solución líquida de hidróxido de potasio al 15 por ciento en peso.

40 Las velocidades de reacción que se producen en este esquema de reacción variarán con la temperatura, presión, concentración de catalizador básico y cantidad de agua presente. En general, cuanto más alta sea la concentración de catalizador, la temperatura y la presión, más rápido se obtendrá el equilibrio.

45 Puesto que la viscosidad deseada del producto de polímero de poliorganosiloxano aminado con impedimento estérico terminado en hidroxilo final está en el intervalo de desde 10 hasta 2.000 Pa.s a 25°C; preferiblemente desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 600 Pa.s; y lo más preferiblemente desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 300 Pa.s a 25°C, la segunda etapa o fase en el procedimiento de la presente invención implica tratar el polímero de alta viscosidad formado en la primera etapa, que puede tener viscosidades de desde aproximadamente 20.000 hasta aproximadamente 200.000 de Pa.s a 25°C; aunque preferiblemente estas viscosidades de primera fase están en el intervalo de desde aproximadamente 70.000 hasta aproximadamente

150.000 Pa.s a 25°C, con agua para reducir la viscosidad del polímero. Esto puede lograrse soplando vapor a través de la superficie de o a través de la mezcla polimérica en el recipiente de reacción, sin embargo, el método preferido de esta invención es añadir agua directamente a la mezcla de reacción. La cantidad de agua añadida variará dependiendo de factores tales como el peso molecular del polímero que está tratándose, el tiempo y la temperatura a la que la mezcla de polímero de poliorganosiloxano aminado con impedimento estérico terminado en hidroxilo de alto peso molecular y el agua se calentarán, la viscosidad final deseada, etc. Generalmente, el porcentaje en peso del agua que va a añadirse para efectuar la escisión de cadena de siloxano está en el intervalo de desde aproximadamente el 0,01 por ciento en peso hasta aproximadamente el 4,0 por ciento en peso del reactivo de ciclosiloxano inicial; preferiblemente desde aproximadamente el 0,05 hasta aproximadamente el 2,0 por ciento en peso; y lo más preferiblemente desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 1,5 por ciento en peso, todos basados en el peso del reactivo de ciclosiloxano original.

Las temperaturas a las que las escisiones de cadena tienen lugar están generalmente en los mismos intervalos que los que se dio a conocer que eran útiles en la primera fase.

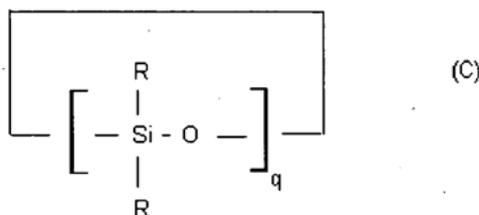
Controlando la presión en la segunda etapa de escisión de cadena del presente procedimiento, puede controlarse fácilmente la cantidad de agua disponible para lograr las escisiones de cadena en el producto intermedio de polímero de alta viscosidad de la primera fase y por tanto la viscosidad final del producto de polímero final. Generalmente, presiones de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 3 atmósferas son suficientes para proporcionar una buena escisión y de ese modo un control de la viscosidad final.

Las reacciones en estas etapas se dejan continuar preferiblemente hasta que se obtenga una viscosidad constante, momento en el que el sistema está en equilibrio. Los tiempos necesarios para lograr el equilibrio variarán dependiendo de muchos factores incluyendo el tamaño o la configuración del recipiente de reacción, pero generalmente la reacción de equilibración/substitución de la primera fase se realiza en desde aproximadamente un cuarto de hora hasta aproximadamente 5 horas, preferiblemente en desde aproximadamente 2 hasta 4 horas; y la reacción de escisión de la segunda fase generalmente se logra en desde aproximadamente media hora hasta 3 horas, preferiblemente desde aproximadamente 1 hasta 2 horas.

Al final de la reacción de escisión de cadena, el medio se lleva hasta pH neutro mediante la adición de una cantidad específica de un agente de neutralización de ácido apropiado. Preferiblemente, el agente de neutralización de ácido está en forma de un producto de reacción de siloxano líquido; lo más preferiblemente un polidimetilsiloxano de ácido metafosfónico tal como el vendido por Rhodia con la marca comercial Rhodasil Solution 110.

La mezcla de reacción se separa entonces de los compuestos volátiles de silicona y el agua en exceso preferiblemente a vacío para aislar el producto deseado.

Los polioxisiloxanos cíclicos útiles como primer reactivo en los procedimientos de la presente invención son compuestos de la siguiente fórmula:



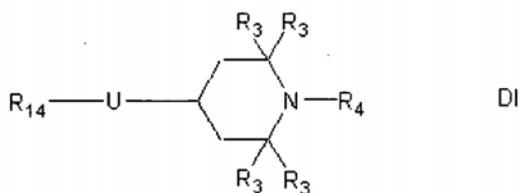
en la que los símbolos R son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en un radical hidrocarbonado monovalente elegido entre radicales alquilo lineales o ramificados que tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un radical alcóxido lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono, el radical fenilo y el radical 3,3,3-trifluoropropilo; y

q es un número en el intervalo de desde 3 hasta 6.

Preferiblemente, R representa un radical de metilo; y q es 4, es decir, el reactivo de polisiloxano cíclico preferido es octametilciclotetrasiloxano.

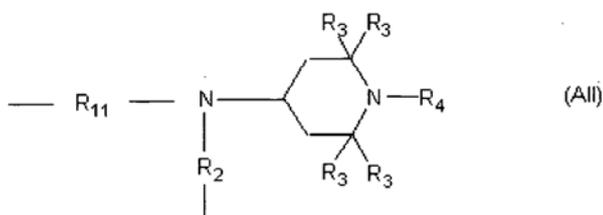
El poli[(metil)(radical funcional de piperidinilo con impedimento estérico)]siloxano en el que el radical funcional de piperidinilo con impedimento estérico (V) se obtiene de la reacción de hidruro de silicio con un compuesto de piperidina seleccionado del grupo que consiste en:

(a) compuestos de la siguiente fórmula:



en la que:

- 5  $R_{14}$  es un radical hidrocarbonado monovalente elegido entre:
- radicales alquileno lineales o ramificados que tienen desde 2 hasta 18 átomos de carbono;
- 10 radicales alquilencarbonilo en los que la parte de alquileno lineal o ramificada contiene de 2 a 20 átomos de carbono;
- radicales alquilenciclohexileno en los que la parte de alquileno lineal o ramificada contiene desde 2 hasta 12 átomos de carbono y la parte de ciclohexileno contiene un grupo -OH y opcionalmente 1 ó 2 radicales alquilo que tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono;
- 15 radicales de fórmula  $R_5-O-R_6-$  en la que los radicales  $R_5$  y  $R_6$ , que son idénticos o diferentes, representan radicales alquileno que tienen de 1 a 12 átomos de carbono;
- radicales de fórmula  $R_5-O-R_6-$  en la que los radicales  $R_5$  y  $R_6$  tienen los significados indicados anteriormente y uno de ellos o ambos se sustituyen por uno o dos grupos -OH;
- 20 radicales de fórmula  $R_5-COO-R_6-$  y  $R_5-OCO-R_6-$  en las que los radicales  $R_5$  y  $R_6$  tienen los significados facilitados anteriormente;
- 25 radicales de fórmula  $R_7-O-R_8-O-CO-R_9-$  en la que  $R_7$ ,  $R_8$  y  $R_9$ , que son idénticos o diferentes, representan radicales alquileno que tienen desde 2 hasta 12 átomos de carbono y el radical  $R_8$  se sustituye opcionalmente por un grupo hidroxilo;
- U representa -O- o -NR<sub>10</sub>-, siendo R<sub>10</sub> un radical elegido entre un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, un radical divalente R<sub>16</sub> elegido entre:
- 30 radicales alquileno lineales o ramificados que tienen desde 2 hasta 18 átomos de carbono;
- radicales alquilencarbonilo en los que la parte de alquileno lineal o ramificada contiene de 2 a 20 átomos de carbono;
- 35 radicales alquilenciclohexileno en los que la parte de alquileno lineal o ramificada contiene desde 2 hasta 12 átomos de carbono y la parte de ciclohexileno contiene un grupo -OH y opcionalmente 1 ó 2 radicales alquilos que tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono;
- 40 radicales de fórmula  $-R_5-O-R_6-$  en la que los radicales  $R_5$  y  $R_6$ , que son idénticos o diferentes, representan radicales alquileno que tienen de 1 a 12 átomos de carbono;
- radicales de fórmula  $-R_5-O-R_6-$  en la que los radicales  $R_5$  y  $R_6$  tienen los significados indicados anteriormente y uno de ellos o ambos se sustituyen por uno o dos grupos -OH;
- 45 radicales de fórmula  $-R_5-COO-R_6-$  y  $R_5-OCO-R_6-$  en las que los radicales  $R_5$  y  $R_6$  tienen los significados facilitados anteriormente;
- radicales de fórmula  $-R_7-O-R_8-O-CO-R_9-$  en la que  $R_7$ ,  $R_8$  y  $R_9$ , que son idénticos o diferentes, representan radicales alquileno que tienen desde 2 hasta 12 átomos de carbono y el radical  $R_8$  se sustituye opcionalmente por un grupo hidroxilo; y un radical divalente de fórmula All
- 50



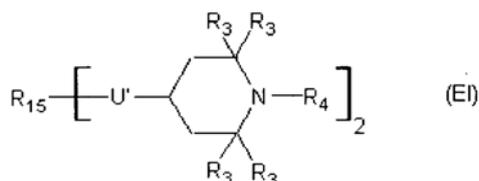
en la que:

5 R<sub>2</sub> tiene el significado facilitado anteriormente para R<sub>16</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tienen los significados indicados a continuación en el presente documento, y R<sub>11</sub> representa un radical alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono;

10 R<sub>3</sub> son radicales, que son idénticos o diferentes, elegidos de radicales alquilo lineales o ramificados que tienen desde 1 hasta 3 átomos de carbono y el radical fenilo;

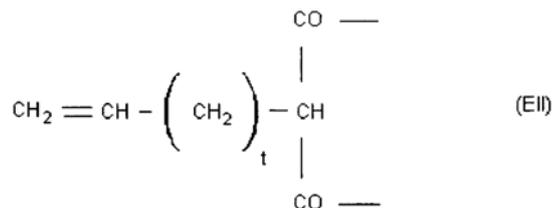
R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno o el radical R<sub>3</sub>; y

(b) compuestos de fórmula:

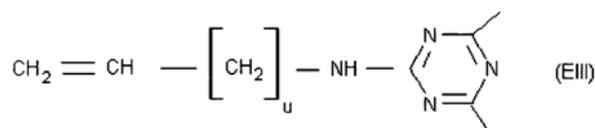


en la que:

20 R<sub>15</sub> se elige de un radical divalente de fórmula:



En la que t representa un número desde 0 hasta 18; y un radical divalente de fórmula:



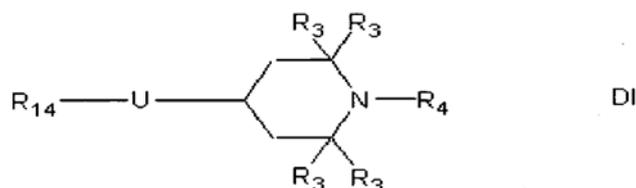
en la que u representa un número desde 0 hasta 18;

30 U' representa -O- o NR<sub>13</sub>-, siendo R<sub>13</sub> un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono;

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tienen los mismos significados que los facilitados con respecto a la fórmula DI.

35 Preferiblemente, los compuestos de piperidina útiles en la preparación del segundo reactivo de piperidinilpolimetilsiloxano en el procedimiento de la presente invención se seleccionan de los grupos que consisten en:

a) compuestos de la siguiente fórmula:



en la que:

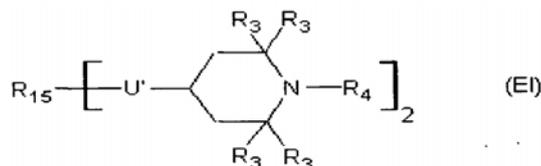
R<sub>14</sub> representa un radical alquileo monovalente lineal o ramificado que tiene desde 2 hasta 18 átomos de carbono;

U representa -O- o -NR<sub>10</sub>-, en el que R<sub>10</sub> se elige de un átomo de hidrógeno, radicales metilo, etilo, n-propilo y n-butilo;

5 R<sub>3</sub> representa un radical metilo;

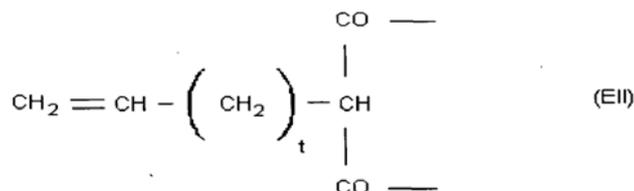
R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno; y

10 b) compuestos de fórmula:



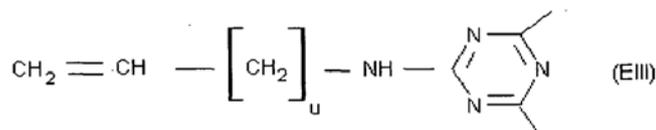
en la que:

15 R<sub>15</sub> se elige de radicales divalentes de fórmula:



20 en la que t representa un número desde 0 hasta 18; y

un radical divalente de fórmula:



25 en la que u representa un número desde 0 hasta 18;

U' representa -O- o -NR<sub>13</sub>-, en el que R<sub>13</sub> se elige de un átomo de hidrógeno, radicales metilo, etilo, n-propilo y n-butilo;

30 R<sub>3</sub> representa un radical metilo; y

R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno.

35 Lo más preferiblemente, el compuesto de piperideno usado en la preparación del segundo reactivo de piperidinilpolimetilsiloxano en el procedimiento de la presente invención es 2,2,6,6-tetrametil-4-(2-propenilo) piperideno.

40 Tal como se indicó anteriormente, los presentes polímeros de dihidroxilo son excelentes agentes de acabado para géneros tejidos y de punto de fibras naturales incluyendo fibras celulósicas y de proteína, fibras sintéticas y sus combinaciones. En el presente documento "fibras celulósicas" se refiere a fibras que contienen celulosa, e incluyen, pero no se limitan a fibras de algodón, lino, rayón, acetato de celulosa, triacetato de celulosa y cáñamo. En el presente documento, "fibras de proteína" pretende referirse a fibras que comprenden proteínas, e incluyen pero no se limitan a lanas, tales como lana de oveja, alpaca, vicuña, mohair, cachemira, camello y llama, así como pieles, gamuzas y sedas. En el presente documento, "fibras sintéticas" se refiere a aquellas fibras que no se preparan a partir de filamentos de origen natural e incluyen, pero no se limitan a fibras formadas por materiales sintéticos tales como poliésteres, poliamidas tales como nailon, compuestos poliacrílicos y poliuretanos tales como Spandex. Las fibras sintéticas incluyen fibras formadas a partir de productos del petróleo. Los agentes de tratamiento de esta invención también pueden usarse para tratar otros materiales tales como fibra de madera, amianto, fibras de vidrio; 45 fibras de carbón; y fibras de carburo de silicio. Las formas tratadas pueden ser filamentos, hilos, tejidos, productos 50

tejidos, fibras no tejidas, etc. Sin embargo, se prefiere procesar sustratos en forma de lámina para permitir un tratamiento eficaz y continuo.

5 Las aplicaciones de los presentes polímeros en acabados para materiales textiles no sólo pueden producir efectos de tacto muy suave, liso, elástico en estos materiales textiles sino también pueden mejorar las propiedades de lavado y uso de materiales textiles y reducir las pérdidas por abrasión así como mejorar la capacidad de cosido del material textil, y su resistencia al desgarro y a la formación de bolas. De manera sorprendente, los agentes de tratamiento de esta invención también son útiles en la preparación de acabados "antivello" para el material textil. 10 Estos acabados reducen el tamaño de los intersticios en el material textil, impidiendo de ese modo la penetración a través del material textil de vello, fibra de relleno u otros materiales aislantes y por tanto la pérdida del material aislante del artículo acabado.

15 Los polímeros pueden aplicarse al material textil solos, junto con otros agentes de acabado, o con otros componentes en un baño de acabado. Los componentes adicionales son habitualmente aditivos para mejorar las características del material textil o papel acabado. Estos aditivos se seleccionan normalmente de agentes humectantes, agentes de fijación de tintes, agentes de repelencia a las manchas, aditivos antiabrasión, agentes antibacterianos, abrillantadores, agentes repelentes de manchas, agentes de potenciación del color, aditivos antiabrasión, agentes absorbentes de UV y agentes retardantes del fuego.

20 Los agentes humectantes se conocen bien en los campos del acabado de papel y tejidos y son normalmente tensioactivos no iónicos y en particular nonilfenoles etoxilados.

25 Los agentes de fijación de tintes o fijadores son materiales comercialmente disponibles que están diseñados para mejorar el aspecto de materiales textiles teñidos minimizando la pérdida de tinte de los materiales textiles debida a lavado. Muchos son catiónicos y se basan en compuestos de nitrógeno cuaternizados o en compuestos de nitrógeno que tienen una carga catiónica fuerte que se forma *in situ* en las condiciones de uso.

30 Para una repelencia a las manchas adicional, pueden añadirse agentes repelentes de manchas a las emulsiones de acabado y se seleccionan normalmente de fluoropolímeros, fluoroalcoholes, fluoroéteres, fluorotensioactivos, polímeros aniónicos (por ejemplo, poli(ácido acrílico), poliácidos/sulfonatos, etc.) poliésteres (tales como PEG), polímeros hidrófilos (tales como poliamidas, poliésteres, poli(alcohol vinílico) y polímeros hidrófobos (por ejemplo, fluidos de silicona, hidrocarburos y acrilatos).

35 Para las características de antiabrasión adicionales, pueden usarse agentes normalmente seleccionados de polímeros tales como poliacrilatos, poliuretanos, poliacrilamidas, poliamidas, poli(alcohol vinílico) y polietilenglicoles.

40 Se conocen bien en la técnica agentes antibacterianos útiles que pueden añadirse a las emulsiones e incluyen materiales que contienen amonio cuaternario, silanos cuaternarios, halaminas, quitosano y diversos derivados de los mismos, etc.

45 Se usan a menudo abrillantadores ópticos o blanqueadores como aditivos en la composición de acabado e incluyen derivados de estilbena, pirazolona, cumarina, ácido carboxílico, metinecianinas, 5,5-dióxido de dibenzotiofeno, azoles, heterociclos de anillo de 5 y 6 miembros, y otros diversos agentes bien conocidos en la técnica.

50 Se ha observado que el mero secado del presente polímero sobre el sustrato de material textil puede conducir a efectos de larga duración.

55 Los presentes polímeros son también muy útiles para proporcionar capas de acabado para material de papel, especialmente en aplicaciones de uso final como toallitas de papel, papel higiénico, papel absorbente sanitario o doméstico, pañuelos de papel o cualquier otro papel que requiera buenas propiedades absorbentes, buena resistencia mecánica en húmedo, una buena aptitud para volver a convertirse en pulpa y un tacto suave.

60 La aplicación al sustrato de material fibroso, por ejemplo, el material textil o papel, de las composiciones de acabado que contienen los poliorganosiloxanos de la presente invención puede llevarse a cabo en formas altamente variadas. La técnica de aplicación preferida es foulardado, aunque otras que pueden emplearse incluyen una aplicación con rodillo de contacto convencional, aplicación con rodillo grabado, impresión, acabado con espuma, extracción a vacío, aplicación por pulverización, o cualquier otro medio existente conocido en la técnica de papel y tejido. Generalmente, el método de foulardado proporciona la mayor absorción en húmedo de la composición.

65 La cantidad del organosiloxano depositada de la composición de acabado en el sustrato es habitualmente del orden de desde el 0,01 hasta el 10 por ciento en peso, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 2 por ciento en peso con respecto al peso seco original de la materia que va a tratarse. Cuando las composiciones de tratamiento comprenden emulsiones acuosas, preferiblemente la absorción en húmedo es al menos del 20 por ciento en peso, más preferiblemente desde aproximadamente el 50 hasta el 100% en peso del sustrato. La concentración de la silicona en la emulsión puede ajustarse para proporcionar la cantidad deseada de polímero sobre el sustrato de material textil o papel.

El secado del material fibroso húmedo generalmente puede realizarse a desde aproximadamente 120°C hasta aproximadamente 150°C usando un equipo convencional en la técnica tal como botes de secado, hornos de rodillos, hornos de bucle, ramas tensoras, secadoras de tambor y de cinta, y secadoras por centrifugación.

Aunque los presentes polímeros instantáneos solos pueden proporcionar propiedades de "tacto" y "antiamarilleamiento" deseables tal como se describió anteriormente, también pueden formularse con agentes de reticulación en una composición que puede aplicarse al material textil y curarse. Esta resina reticulada puede proporcionar una matriz para ingredientes beneficiosos microencapsulados creando los denominados "materiales textiles inteligentes" que gradualmente liberan determinados componentes activos; las matrices que utilizan los polímeros de la presente invención también mejoran la durabilidad del material microencapsulado.

Los componentes activos que se han microencapsulado e incorporado sobre y dentro de los materiales textiles incluyen agentes bioterapéuticos tales como vitaminas, medicamentos, por ejemplo, agentes antimicrobianos y depilatorios; agentes de cambio de fase que almacenan y liberan calor; repelentes de insectos; aromas, tales como perfumes; absorbentes de olores; composiciones de cambio de color que contienen por ejemplo compuestos fotocromáticos, es decir, compuestos que cambian de color con un cambio de luz o compuestos termocromáticos, es decir, compuestos que cambian de color con un cambio de temperatura; agentes humectantes tales como aloe vera; y retardantes del fuego.

Menos en los ejemplos de funcionamiento, o cuando se indica otra cosa, se entenderá que todos los números que expresan cantidades de componentes o condiciones de reacción usados en el presente documento están modificados en todos los casos mediante el término "aproximadamente".

La invención se describirá ahora con referencia a varios ejemplos específicos deben considerarse únicamente como ilustrativos de los métodos y composiciones de esta invención y no como restrictivos del alcance de la misma. Todos los porcentajes son en peso a menos que se indique otra cosa.

En los siguiente ejemplos, el catalizador básico de KOH es Rhodia Catalyst 104, un metilsiliconato de potasio vendido por Rhodia y el agente de neutralización del catalizador de tipo ácido es Rhodasil Solution 110, un polidimetilsiloxano de ácido metafosfónico también vendido por Rhodia.

#### Ejemplo I

Se coloca un reactor de presión de acero inoxidable a un vacío de aproximadamente 25 pulgadas de Hg durante 20 minutos y entonces se sella. Se libera el vacío con nitrógeno hasta presión atmosférica cero. Se introducen 40,0 kg de octametilsiloxano y 2,85 kg de polimetil-propil-3-oxi[4-(2,2,6,6-tetrametil)piperidinil]siloxano en el reactor a temperatura ambiente y se agita. Se coloca de nuevo el reactor a un vacío de aproximadamente 15 pulgadas de Hg y se sella. Se calienta el contenido del reactor hasta 157°C. Cuando la presión dentro del reactor baja hasta cero kPa, se introduce la primera parte de agua desmineralizada (48,52 g) en el reactor seguida por 20,1 g de catalizador básico de KOH. Se deja reaccionar la mezcla de reacción a esta temperatura durante aproximadamente 3 horas y se mantiene una presión positiva de aproximadamente 13,8 a 34,5 kPa durante este tiempo. Al final del periodo de 3 horas, se añade en porciones una segunda parte de agua desmineralizada (450 g) a lo largo de un periodo de 1 hora, tiempo durante el cual la presión dentro del reactor se acumula gradualmente hasta aproximadamente 255,1 kPa. Entonces, se mantiene la reacción a 155°C con una presión de aproximadamente 310,3kPa durante una hora más. Se neutraliza entonces el catalizador básico de KOH con 40,2 g de catalizador de tipo ácido. Entonces se separa el lote a 155°C de sus compuestos volátiles de silicona y del exceso de agua sin reaccionar usando vacío. El producto es de aspecto transparente y tiene una viscosidad de 206 Pa.s a 25°C, un contenido en compuestos volátiles del 1,6%, un índice de amina de 27,46 meq/100 g, y un contenido en silanol expresado en cuanto a (%OH) del 0,12%.

#### Ejemplo II

Se coloca un reactor de presión de acero inoxidable a un vacío de aproximadamente 25 pulgadas de Hg durante 20 minutos y entonces se sella. Se libera entonces el vacío con nitrógeno hasta presión atmosférica cero. Se introduce una mezcla de 924,0 kg de octametilsiloxano, 65,8 kg de polimetil-propil-3-oxi[4-(2,2,6,6-tetrametil)piperidinil]siloxano y 1,1 kg de agua desmineralizada (primera parte) dentro del reactor a temperatura ambiente y se agita. Se calienta el contenido del reactor hasta 160°C y se introducen 464 g de catalizador básico de KOH en el lote. Se deja reaccionar la mezcla de reacción a esta temperatura durante aproximadamente 3 horas y se mantiene una presión positiva de aproximadamente 0,8 bares durante este periodo. Al final del periodo de 3 horas, se añade una segunda parte de 3,0 kg de agua desmineralizada. Poco después, la presión dentro del reactor comienza a acumularse hasta aproximadamente 1,2 bares. Se rebaja la presión y se ajusta de nuevo a 0,8 bares. Durante este periodo, la reacción se mantiene a 160°C durante 1,5 horas. Entonces se neutraliza el catalizador básico de KOH con 928 g de catalizador de tipo ácido. Al final del proceso de neutralización, se separa el lote a 160°C de sus compuestos volátiles de silicona y el exceso de agua sin reaccionar usando vacío. El producto es de aspecto transparente teniendo una viscosidad de 140 Pa.s a 25°C, un contenido en compuestos volátiles del 1,19%,

un índice de amina de 29,10 meq/100 g, y un contenido en silanol expresado en cuanto a (%OH) del 0,142%.

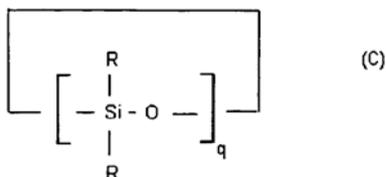
#### Ejemplo III

- 5 Se coloca un reactor de presión de acero inoxidable a un vacío de aproximadamente 25 pulgadas de Hg durante 20 minutos y entonces se sella. Se libera el vacío con nitrógeno hasta presión atmosférica cero. Se introduce una mezcla de 924,0 kg de octametilciclotetrasiloxano, 65,8 kg de polimetil-propil-3-oxi[4-(2,2,6,6-tetrametil)piperidinil]siloxano y 1,1 kg de agua desmineralizada (primera parte) en el reactor a temperatura ambiente y se agita. Se calienta el contenido del reactor hasta 150°C y se introducen 464 g de catalizador básico de KOH en el lote. Se deja reaccionar la mezcla de reacción a esta temperatura durante aproximadamente 3 horas y se mantiene una presión positiva de aproximadamente 0,8 bares durante este periodo. Al final del periodo de 3 horas, se añade una segunda parte de 6,0 kg de agua desmineralizada. Poco después, la presión dentro del reactor se acumula hasta aproximadamente 1,9 bares a 150°C y se mantiene el reactor en estas condiciones durante 1,5 horas. Entonces se neutraliza el catalizador básico de KOH con 928 g de catalizador de tipo ácido. Al final del proceso de neutralización, se separa el lote a 150°C de sus compuestos volátiles de silicona y el exceso de agua sin reaccionar usando vacío. El producto es de aspecto transparente teniendo una viscosidad de 80 Pa.s a 25°C, un contenido en compuestos volátiles del 1,7%, un índice de amina de 28,02 meq/100 g, y un contenido en silanol expresado en cuanto a (%OH) del 0,182%.

## REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un poliorganosiloxano aminado con impedimento estérico, con los extremos terminados en hidroxilo, que comprende las etapas de: realizar una reacción de equilibración-sustitución para preparar un producto intermedio de polisiloxano de alto peso molecular con una composición que comprende:

un polisiloxano cíclico de fórmula:

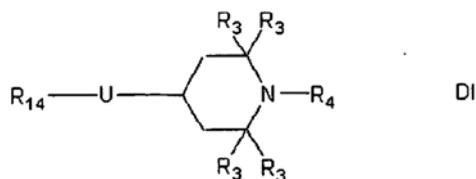


en la que los símbolos R son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en un radical hidrocarbonado monovalente elegido entre radicales alquilo lineales o ramificados que tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un radical alcoxilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono, el radical fenilo y el radical 3,3,3-trifluoropropilo; y

q es un número en el intervalo de desde 3 hasta 6; y

un poli[(metil)(radical funcional de piperidinilo con impedimento estérico)]siloxano en el que el radical funcional de piperidinilo con impedimento estérico (V) es el resultado de la reacción de hidruro de silicio con un compuesto de piperidina seleccionado del grupo que consiste en:

(a) compuestos de la siguiente fórmula:



en la que:

R<sub>14</sub> es un radical hidrocarbonado monovalente elegido entre:

radicales alquilenos lineales o ramificados que tienen desde 2 hasta 18 átomos de carbono;

radicales alquilencarbonilo en los que la parte de alquileno lineal o ramificada contiene de 2 a 20 átomos de carbono;

radicales alquilenciclohexileno en los que la parte de alquileno lineal o ramificada contiene desde 2 hasta 12 átomos de carbono y la parte de ciclohexileno contiene un grupo -OH y opcionalmente 1 ó 2 radicales alquilo que tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono;

radicales de fórmula R<sub>5</sub>-O-R<sub>6</sub>- en la que los radicales R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, que son idénticos o diferentes, representan radicales alquilenos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono;

radicales de fórmula R<sub>5</sub>-O-R<sub>6</sub>- en la que los radicales R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> tienen los significados indicados anteriormente y uno de ellos o ambos se sustituyen por uno o dos grupos -OH;

radicales de fórmula R<sub>5</sub>-COO-R<sub>6</sub>- y R<sub>5</sub>-OCO-R<sub>6</sub>- en las que los radicales R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> tienen los significados facilitados anteriormente;

radicales de fórmula R<sub>7</sub>-O-R<sub>8</sub>-O-CO-R<sub>9</sub>- en la que R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub>, que son idénticos o diferentes, representan radicales alquilenos que tienen desde 2 hasta 12 átomos de carbono y el radical R<sub>8</sub> se sustituye opcionalmente por un grupo hidroxilo;

U representa -O- o -NR<sub>10</sub>-, siendo R<sub>10</sub> un radical elegido entre un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, un radical divalente R<sub>16</sub> elegido entre:

radicales alquileo lineales o ramificados que tienen desde 2 hasta 18 átomos de carbono;

5 radicales alquilencarbonilo en los que la parte de alquileo lineal o ramificada contiene de 2 a 20 átomos de carbono;

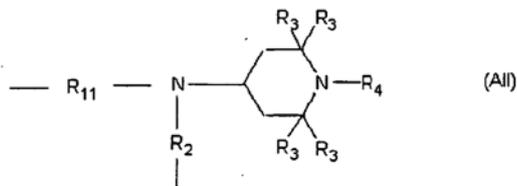
10 radicales alquilenciclohexileno en los que la parte de alquileo lineal o ramificada contiene desde 2 hasta 12 átomos de carbono y la parte de ciclohexileno contiene un grupo -OH y opcionalmente 1 ó 2 radicales alquilo que tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono;

radicales de fórmula -R<sub>5</sub>-O-R<sub>6</sub>- en la que los radicales R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, que son idénticos o diferentes, representan radicales alquileo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono;

15 radicales de fórmula -R<sub>5</sub>-O-R<sub>6</sub>- en la que los radicales R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> tienen los significados indicados anteriormente y uno de ellos o ambos se sustituyen por uno o dos grupos -OH;

radicales de fórmula -R<sub>5</sub>-COO-R<sub>6</sub>- y R<sub>5</sub>-OCO-R<sub>6</sub>- en la que los radicales R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> tienen los significados facilitados anteriormente;

20 radicales de fórmula -R<sub>7</sub>-O-R<sub>8</sub>-O-CO-R<sub>9</sub>- en la que R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub>, que son idénticos o diferentes, representan radicales alquileo que tienen desde 2 hasta 12 átomos de carbono y el radical R<sub>8</sub> se sustituye opcionalmente por un grupo hidroxilo; y un radical divalente de fórmula All



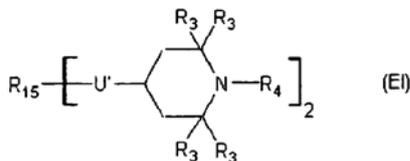
25 en la que:

30 R<sub>2</sub> tiene el significado facilitado anteriormente para R<sub>16</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tienen los significados indicados a continuación en el presente documento, y R<sub>11</sub> representa un radical alquileo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono;

35 R<sub>3</sub> son radicales, que son idénticos o diferentes, elegidos de radicales alquilo lineales o ramificados que tienen desde 1 hasta 3 átomos de carbono y el radical fenilo;

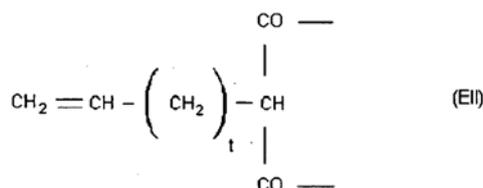
R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno o el radical R<sub>3</sub>; y

(b) compuestos de fórmula:

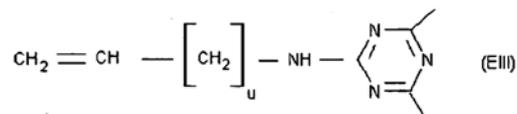


40 en la que:

45 R<sub>15</sub> se elige de un radical divalente de fórmula:



en la que t representa un número desde 0 hasta 18; y un radical divalente de fórmula:



5 en la que u representa un número desde 0 hasta 18;

U' representa -O- o NR<sub>13</sub>-, siendo R<sub>13</sub> un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono;

10 R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tienen los mismos significados que los facilitados con respecto a la fórmula DI;

en presencia de un disolvente y un catalizador de metal alcalino;

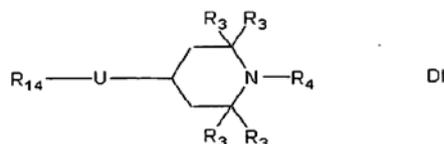
15 añadir una cantidad suficiente de agua para efectuar una reacción de escisión de cadena del producto intermedio de polisiloxano de manera que, en el equilibrio de reacción, la viscosidad del polímero de poliorganosiloxano aminado con impedimento estérico, con extremos ocupados con hidroxilo es de desde 10 hasta 2.000 Pa.s a 25°C.

20 2. Método según la reivindicación uno, en el que las temperaturas y presiones en las reacciones de equilibración-sustitución y escisión son tales que todos los componentes se mantienen en la fase de vapor.

3. Método según la reivindicación 1, en el que el polisiloxano cíclico es octametilciclotetrasiloxano.

25 4. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de piperidina se selecciona del grupo que consiste en:

(a) compuestos de la siguiente formula:



30 en la que:

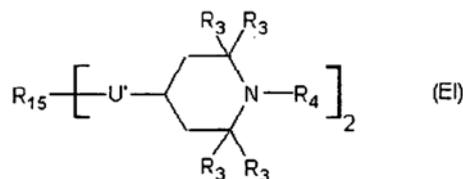
R<sub>14</sub> representa un radical alquileo monovalente lineal o ramificado que tiene desde 2 hasta 18 átomos de carbono;

35 U representa -O- o -NR<sub>10</sub>-, en el que R<sub>10</sub> se elige de un átomo de hidrógeno, radicales metilo, etilo, n-propilo y n-butilo;

40 R<sub>3</sub> representa un radical metilo;

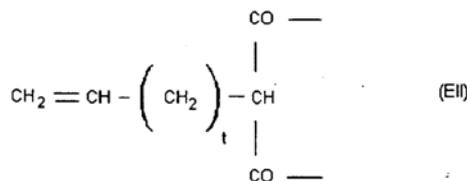
R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno; y

(b) compuestos de fórmula:



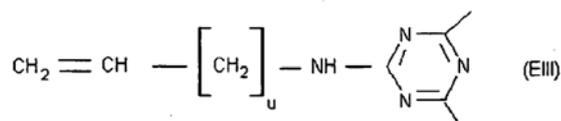
45 en la que:

50 R<sub>15</sub> se elige de radicales divalentes de fórmula:



en la que t representa un número desde 0 hasta 18; y

5 un radical divalente de fórmula:



10 en la que u representa un número desde 0 hasta 18;

U' representa -O- o -NR<sub>13</sub>-, en el que R<sub>13</sub> se elige de un átomo de hidrógeno, radicales metilo, etilo, n-propilo y n-butilo;

15 R<sub>3</sub> representa un radical metilo; y

R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno.

5. Método según la reivindicación 4, en el que el compuesto de piperidina es 2,2,6,6-tetrametil-4-(2-propeniloxi)piperidina.

6. Método según la reivindicación 1, en el que la razón en moles del polisiloxano cíclico con respecto al compuesto de piperidina está en el intervalo de desde 25:1 hasta 80:1.

7. Método según la reivindicación 1, en el que la cantidad de catalizador de metal alcalino empleada es de desde el 0,001 hasta el 1 por ciento en peso basado en el peso del polisiloxano cíclico.

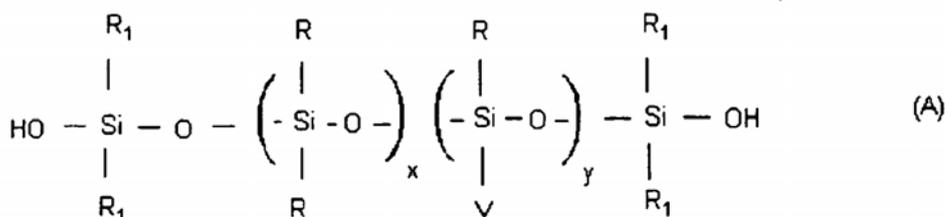
8. Método según la reivindicación 7, en el que el catalizador es hidróxido de potasio.

9. Método según la reivindicación 1, en el que la cantidad del disolvente empleado está en el intervalo de desde el 0,005 hasta el 2 por ciento en peso basado en el peso del polisiloxano cíclico.

10. Método según la reivindicación 9, en el que el disolvente es agua.

11. Método según la reivindicación 1, en el que el agua para efectuar la reacción de escisión de cadena está presente en una cantidad de desde aproximadamente el 0,01 hasta el 4,0 por ciento en peso basado en el peso del polisiloxano cíclico.

12. Polímero de poliorganosiloxano aminado con impedimento estérico, con extremos terminados en hidroxilo de fórmula:



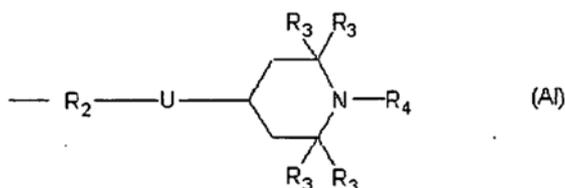
en la que:

45 los símbolos R son idénticos o diferentes y representan un radical hidrocarbonado monovalente elegido entre radicales alquilo lineales o ramificados que tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono, el radical fenilo y el radical 3,3,3-trifluoropropilo;

los símbolos  $R_1$  son idénticos o diferentes y representan un radical elegido entre radical hidrocarbonado monovalente  $R$  tal como se definió anteriormente en el presente documento, un grupo hidroxilo y un radical alcoxilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono;

5 el símbolo  $V$  representa un residuo funcional de piperidinilo con impedimento estérico seleccionado del grupo que consiste en:

(a) grupos de fórmula:



10

en la que:

$R_2$  es un radical hidrocarbonado divalente elegido entre:

15

radicales alquileo lineales o ramificados que tienen desde 2 hasta 18 átomos de carbono;

radicales alquilencarbonilo en los que la parte de alquileo lineal o ramificada contiene de 2 a 20 átomos de carbono;

20

radicales alquilenciclohexileno en los que la parte de alquileo lineal o ramificada contiene desde 2 hasta 12 átomos de carbono y la parte de ciclohexileno contiene un grupo  $-OH$  y opcionalmente 1 ó 2 radicales alquilo que tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono;

25

radicales de fórmula  $-R_5-O-R_6-$  en la que los radicales  $R_5$  y  $R_6$ , que son idénticos o diferentes, representan radicales alquileo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono;

radicales de fórmula  $-R_5-O-R_6-$  en la que los radicales  $R_5$  y  $R_6$  tienen los significados indicados anteriormente y uno de ellos se sustituyen por uno o dos grupos  $-OH$ ;

30

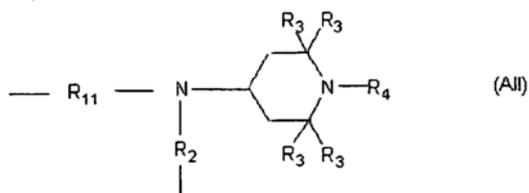
radicales de fórmula  $-R_5-COO-R_6-$  y  $-R_5-OCO-R_6-$  en las que los radicales  $R_5$  y  $R_6$  tienen los significados facilitados anteriormente;

radicales de fórmula  $-R_7-O-R_8-O-CO-R_9-$  en la que  $R_7$ ,  $R_8$  y  $R_9$ , que son idénticos o diferentes, representan radicales alquileo que tienen desde 2 hasta 12 átomos de carbono y el radical  $R_8$  se sustituye opcionalmente por un grupo hidroxilo;

35

$U$  representa  $-O-$  o  $-NR_{10}-$ , siendo  $R_{10}$  un radical elegido entre un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, un radical divalente  $R_2$  que tiene el significado indicado anteriormente, estando conectado uno de los enlaces de valencia al átomo de nitrógeno de  $-NR_{10}-$  y estando conectado el otro a un átomo de silicio, y un radical divalente de fórmula:

40



45

en la que:

$R_2$  tiene el significado indicado anteriormente,  $R_3$  y  $R_4$  tienen los significados indicados a continuación en el presente documento, y  $R_{11}$  representa un radical alquileo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono, estando conectado uno de los enlaces de valencia (el del  $R_{11}$ ) al átomo de nitrógeno de  $-NR_{10}-$  y estando conectado el otro (el de  $R_2$ ) a un átomo de silicio;

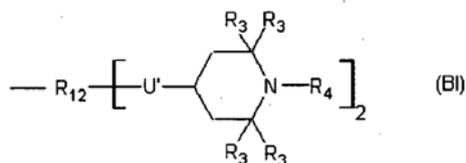
50

$R_3$  son radicales, que son idénticos o diferentes, elegidos de radicales alquilo lineales o ramificados que

tienen desde 1 hasta 3 átomos de carbono y el radical fenilo;

R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno o el radical R<sub>3</sub>; y

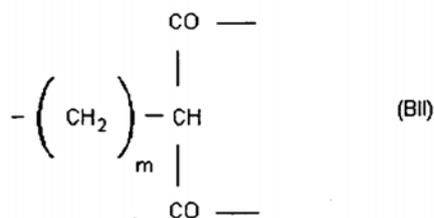
5 (b) los de fórmula:



en la que:

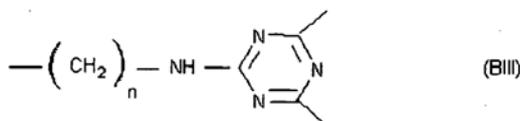
10

R<sub>12</sub> se elige de un radical trivalente de fórmula:



15

en la que m representa un número desde 2 hasta 20, y un radical trivalente de fórmula:



en la que n representa un número desde 2 hasta 20;

20

U' representa -O- o NR<sub>13</sub><sup>-</sup>, siendo R<sub>13</sub> un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono;

25

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tienen los mismos significados que los facilitados con respecto a la formula AI;

x es un número tal que la viscosidad del polímero está en el intervalo de desde 10 hasta 2.000 Pa.s a 25°C; y

30

la razón de x con respecto a y está en el intervalo de desde 5:1 hasta 150:1.

13. Polisiloxano según la reivindicación 12, en el que x está en el intervalo de desde 100 hasta 300 Pa.s a 25°C.

35

14. Polisiloxano según la reivindicación 12, en el que la razón de x con respecto a y está en el intervalo de desde 10:1 hasta 100:1.

15. Polisiloxano según la reivindicación 12, en el que

40

R y R<sub>1</sub> son radicales metilo; y

V se elige del grupo piperidinilo de formula AI en la que

R<sub>2</sub> representa un radical alquilenilo lineal o ramificado que tiene desde 2 hasta 18 átomos de carbono;

45

U representa -O- o -NR<sub>10</sub><sup>-</sup>, en el que R<sub>10</sub> se elige de un átomo de hidrógeno, radicales metilo, etilo, n-propilo y n-butilo;

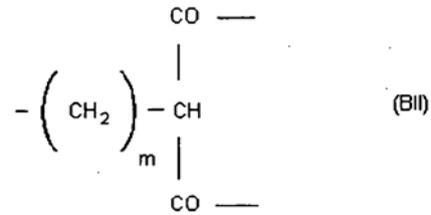
R<sub>3</sub> representa un radical metilo;

R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno;

y los de fórmula BI en la que:

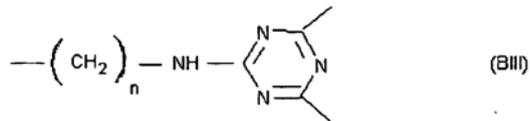
5

R<sub>12</sub> se elige de radicales trivalentes de fórmula:



10

y



15

m representa un número desde 2 hasta 20;

n representa un número desde 2 hasta 20;

20

U' representa -O- o -NR<sub>13</sub>- en el que R<sub>13</sub> se elige de un átomo de hidrógeno, radicales metilo, etilo, n-propilo y n-butilo;

25

R<sub>3</sub> representa un radical metilo;

R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno; y

x es un número tal que la viscosidad del polímero está en el intervalo de desde 60 hasta aproximadamente 600 Pa.s a 25°C;

y la razón de x con respecto a y está en el intervalo de desde 10:1 hasta 100:1.