(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 363 921**

(51) Int. Cl.:
C08G 77/14 (2006.01)
C12P 7/64 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **07001258 .8**
(96) Fecha de presentación : **20.01.2007**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1816154**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **08.08.2007**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de siloxanos modificados con radicales orgánicos.**

(30) Prioridad: **04.02.2006 DE 10 2006 005 100**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.08.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.08.2011

(73) Titular/es: **EVONIK GOLDSCHMIDT GmbH**
Goldschmidtstrasse 100
45127 Essen, DE

(72) Inventor/es: **Ferenz, Michael;**
Grüning, Burghard;
Hartung, Christian y
Thum, Oliver

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de siloxanos modificados con radicales orgánicos

El invento se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de siloxanos modificados con radicales orgánicos.

Los siloxanos modificados con radicales orgánicos se emplean en las aplicaciones más diversas. Sus propiedades se pueden ajustar deliberadamente mediante el tipo de la modificación, así como mediante la densidad de las modificaciones.

Un método aprovechado industrialmente para la producción de siloxanos modificados con radicales orgánicos es la hidrosililación. Para esto, unos siloxanos que tienen funciones de SiH se hacen reaccionar en presencia de catalizadores de metales de transición con unos partícipes en la reacción orgánicos insaturados en los extremos.

Así, por ejemplo, con unos alil-poliéteres se pueden unir unos grupos organófilos o hidrófilos no iónicos con un entramado de siloxano. Tales compuestos encuentran su empleo, por ejemplo, como agentes estabilizadores de espumas de poliuretanos, como antiespumantes en combustibles o como aditivos en pinturas y barnices.

Mediante una reacción con α-olefinas, por el contrario, el siloxano es unido con grupos hidrófobos. Las ceras de siliconas obtenidas de esta manera sirven, por ejemplo, como aditivos en ciertas aplicaciones para el cuidado personal (en inglés personal care).

En muchos sectores de uso se muestra que el efecto del siloxano depende decisivamente de la compatibilidad con la correspondiente formulación. Por lo tanto, es deseable poder recurrir a una amplia base de materias primas de radicales orgánicos, que además puedan reaccionar por adición por hidrosililación con el entramado de silicona de una manera reproducible, con precisión y con unos rendimientos muy buenos.

Una base de materias primas muy amplia y en muchos casos además bastante barata la constituye el conjunto de los ácidos carboxílicos. Los productos disponibles son numerosos y se diferencian agravantemente en sus propiedades. A modo de ejemplo se citará en el presente contexto la clase de los ácidos grasos.

Los ácidos carboxílicos se pueden unir con el entramado de siloxano también en forma de sus ésteres. Los siloxanos modificados de tal manera con grupos orgánicos de ésteres son accesibles a través de diferentes rutas de síntesis y encuentran aplicación, por ejemplo, como aditivos para tóneres.

Por un lado, los siloxanos que llevan grupos de alcoholes pueden ser esterificados, o los siloxanos que llevan ésteres de ácidos carboxílicos con grupos de alcoholes pueden ser transesterificados.

Estos dos procedimientos presuponen, sin embargo, que se sintetice en primer lugar un siloxano portador de grupos de alcoholes, lo que en muchos casos no es carente de problemas. Los citados en último lugar son accesibles por hidrosililación de alcoholes insaturados en los extremos, tales como, por ejemplo, el alcohol alílico o el éter monoalílico de glicerol. Durante la hidrosililación se llega, sin embargo, por regla general a unas reacciones secundarias, en las que las unidades de SiH reaccionan con la función OH mediando formación de grupos SiOC. En particular en los casos de unos siloxanos modificados en alto grado se llega, por lo tanto, rápidamente a una reticulación incontrolada e indeseada de los productos de reacción.

Además, la reacción de los siloxanos que llevan grupos de alcoholes, obtenidos de esta manera, para dar los correspondientes ésteres es asimismo con frecuencia problemática, puesto que muchas de las condiciones de reacción que se utilizan usualmente, conducen a una esterificaciòn o respectivamente transesterificación, por ejemplo el empleo de ácidos fuertes a unas temperaturas de po encima de 100 °C conduce a reacciones de transposición en el entramado de siloxano.

Otra ruta para obtener siloxanos funcionalizados con ésteres de ácidos carboxílicos, es la hidrosililación de ésteres insaturados en los extremos. El documento de solicitud de patente japonesa JP-A-8157601 describe ésteres alquenílicos y ésteres de aliloxietanol, pero ningún éster de alil-poliglicoles. El documento JP-A-8157601 y el documento de solicitud de patente de los EE.UU. US-A-2003/0096919 describen ciertamente el empleo de ciertos ésteres insaturados terminalmente, pero no proporcionan ningún dato acerca de la preparación y eventualmente de la purificación de estos compuestos. Sin embargo, puesto que la hidrosililación es una reacción muy sensible, son necesarias unas etapas de purificación parcialmente extensas y complejas, con el fin de obtener unos ésteres, que se puedan hacer reaccionar ulteriormente sin problemas con siloxanos. Por motivos económicos y toxicológicos es deseable, en este caso, una baja concentración del catalizador, usualmente por debajo de 15 ppm (partes por millón), con lo que sin embargo es todavía más difícil conseguir una evolución de la reacción sin problemas.

Los métodos convencionales conocidos para la preparación a escala industrial de ésteres, tales como los que se

utilizan frecuentemente por ejemplo en la preparación de ésteres cosméticos, implican el empleo de ciertos/as ácidos o sales metálicas como catalizadores.

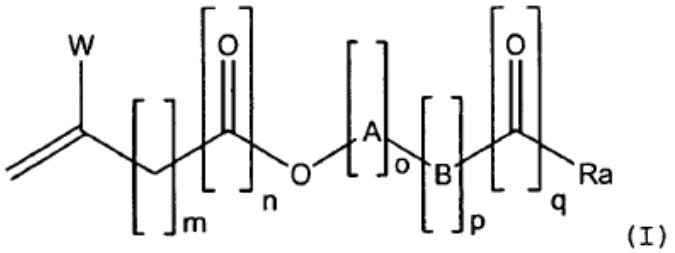
No obstante, los ésteres insaturados en los extremos, que se habían preparado según tales métodos clásicos, por ejemplo mediante una catálisis en condiciones ácidas con el ácido para-tolueno-sulfónico, o mediante una catálisis con una sal metálica, p.ej. con el oxalato de estaño(II), proporcionan solamente unos resultados insatisfactorios en la hidrosililación, cuando los catalizadores utilizados hubieran sido separados solamente mediante procedimientos usuales sencillos, tales como los de neutralización y filtración. Los Ejemplos 1, 2, 11 y 12, que siguen más adelante, confirman este hecho con datos experimentales.

Una misión del presente invento consistió, por lo tanto, en desarrollar un procedimiento, que permita primeramente la preparación sencilla de unos ésteres orgánicos insaturados terminalmente, que, a continuación, puedan ser unidos por hidrosililación con siloxanos, sin problemas y sin etapas de elaboración dignas de mención.

Otras misiones adicionales, que no se mencionan explícitamente, se establecen a partir del contexto de la siguiente descripción, de los ejemplos así como de las reivindicaciones.

Sorprendentemente, se encontró que unos ésteres orgánicos, que contienen un enlace doble terminal, se pueden hacer reaccionar por adición de un modo sencillo y en muy buenos rendimientos por hidrosililación con siloxanos, cuando la unión del enlace de éster se efectúa mediante una catálisis enzimática.

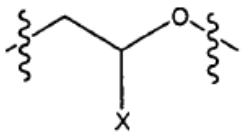
Por lo tanto, es un objeto del invento un procedimiento para la preparación de siloxanos que están modificados con ésteres orgánicos, que está caracterizado porque se preparan por una vía biocatalítica los ésteres insaturados terminalmente empleados de la fórmula general I



(I)

en la que se realiza que

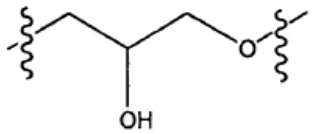
W es hidrógeno o metilo, de manera preferida hidrógeno,
m es de 0 hasta 28, de manera preferida de 1 hasta 17,
n es 0 ó 1,
o es de 0 hasta 100,
A es un radical oxialquenilo de la fórmula general Ia



(Ia)

en la que se realiza que

los **X** son, independientemente unos de otros, unos radicales iguales o diferentes escogidos entre el conjunto que se compone de -H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ o -fenilo, de manera preferida hidrógeno,
p es de 0 hasta 20,
B para **p** = 1, es un radical oxialquenilo, que se deriva del glicerol, eventualmente esterificado con R_b, de la fórmula general Ib



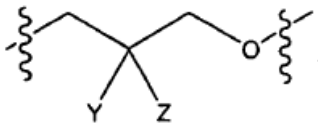
(Ib)

en la que se realiza que

$\mathbf{R_b}$ es el radical acilo de unos ácidos carboxílicos con 2 hasta 30 átomos de C, lineales, ramificados, saturados

o insaturados, que llevan eventualmente grupos hidroxi adicionales, o

B para **p** = 1, es el radical de la fórmula general Ic



(Ic)

en la que se realiza que

Y y **Z**, independientemente uno de otro, son unos radicales iguales o diferentes, escogidos entre el conjunto que se compone de -H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ o $-CH_2OH$ o $-CH_2OR_b$,

estando

R_b definido tal como anteriormente, o

B para **p** ≥ 2, es un radical que se deriva de un poliglicerol, eventualmente esterificado con R_b,

estando

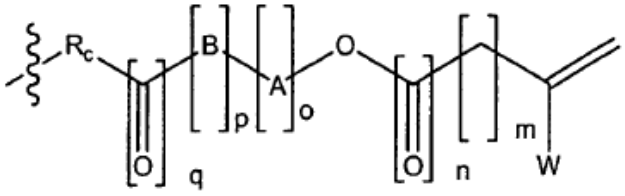
R_b definido tal como anteriormente,

R_a es hidrógeno, R_{a1} o R_{a2},

siendo

R_{a1} un radical alquilo con 1 hasta 200 átomos de C, lineal o ramificado, saturado o insaturado, que lleva eventualmente grupos hidroxi, que lleva eventualmente grupos hidroxi esterificados con ácidos carboxílicos, o que lleva eventualmente grupos amino, alquilamino o dialquilamino,

y R_{a2} el radical de la fórmula general Id



(Id)

y

R_c es un radical hidrocarbilo difuncional, saturado o insaturado con 2 hasta 20 átomos de C,

siendo

n + **q** 1 y cuando

R_a es hidrógeno, siendo entonces

q 0 y

o + **p** ≥ 1.

Conforme al invento se utilizan de manera preferida unos compuestos de la fórmula general I, en los que

n, **o**, **p** = 0,

W es hidrógeno,

m es de 1 hasta 28, de manera preferida de 1 hasta 4,

q es 1,

R_a, $R_{a1} = R_{a11}$ o $R_a = R_{a2}$.

R_{a11} representa en este caso el radical alquilo que se deriva de ácidos usuales en el comercio, tales como, por ejemplo, ácido acético, ácido propanoico, ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido cloroacético, ácido trifluoroacético, ácido etil-hexanoico, ácido isononanoico, ácido isotridecanoico o ácido isoesteárico. Además, R_{a11} representa el radical alquilo que se deriva de ácidos grasos monobásicos constituidos sobre la base de aceites naturales, vegetales o animales, con 6 hasta 30 átomos de carbono, en particular con 8 hasta 22 átomos de carbono, tales como ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido isoesteárico, ácido esteárico, ácido 12-hidroxi-esteárico, ácido dihidroxi-esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido petroselínico, ácido elaídico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido erúcico, ácido gadoleico, ácido linolénico, ácido eicosapentaenoico, ácido docosahexaenoico, ácido araquidónico, los cuales se pueden utilizar a solas o en mezcla. Como radical R_{a11} se puede emplear asimismo el radical alquilo que se deriva de los productos de policondensación de ácidos funcionalizados con hidroxi, por ejemplo, un poli(ácido 12-hidroxi-esteárico) o un poli(ácido ricinoleico).

Conforme al invento, se emplean asimismo de manera preferida unos compuestos de la fórmula general I, en los que

n, **p** son 0,

W es hidrógeno,
m es de 1 hasta 28, de manera preferida de 1 hasta 4, en particular 1,
o es de 1 hasta 100, en particular 1,
q es 1,
$\mathbf{R_a}$ $\mathbf{R_{a1}}$ = $\mathbf{R_{a11}}$ ó $\mathbf{R_a}$ = $\mathbf{R_{a2}}$, estando $\mathbf{R_{a11}}$ y $\mathbf{R_{a2}}$ definidos tal como anteriormente.

Conforme al invento, se emplean asimismo de manera preferida unos ésteres de la fórmula general I, en la que se realiza que

n, **o** son 0,
W es hidrógeno,
m es de 1 hasta 28, de manera preferida de 1 hasta 4, en particular 1,
B es $-CH_2-CH_2OH-CH_2-O-$ ó $-CH_2-CH_2OR_b-CH_2-O-$,
P es de 1 hasta 20, de manera preferida 1,
q es 1,
$\mathbf{R_a}$ es $\mathbf{R_{a1}}$ = $\mathbf{R_{a11}}$ ó $\mathbf{R_a}$ = $\mathbf{R_{a2}}$,
estando
$\mathbf{R_{a11}}$, $\mathbf{R_{a2}}$ y $\mathbf{R_b}$ definidos tal como anteriormente.

En este caso, los derivados de poliglicéroles (**p** ≥ 2) pueden contener, por lo menos parcialmente, otras uniones por enlaces de las unidades de glicerol que son diferentes de las uniones en 1,3 que se pueden deducir a partir de la fórmula Ib, tal como ellas aparecen en los procedimientos usuales y conocidos a partir de la bibliografía, destinados a la obtención de poliglicéroles, por ejemplo, unas uniones en 1,2.

Asimismo de manera preferida conforme al invento se emplean unos ésteres de la fórmula general I, en la que se realiza que

n, **o** son 0,
W es hidrógeno,
m es de 1 hasta 28, de manera preferida de 1 hasta 4, en particular 1,
B es $-CH_2-CH_2YZ-CH_2-O-$,
p es **q** = 1,
$\mathbf{R_a}$ es $\mathbf{R_{a1}}$ = $\mathbf{R_{a11}}$ ó $\mathbf{R_a}$ = $\mathbf{R_{a2}}$, estando **Y**, **Z**, $\mathbf{R_{a11}}$ y $\mathbf{R_{a2}}$ definidos tal como anteriormente.

Asimismo se emplean de manera preferida conforme al invento unos ésteres de la fórmula general I, en la que se realiza que

n, es 1,
W es hidrógeno o CH_3, de manera preferida hidrógeno,
m es de 0 hasta 27, de manera preferida de 1 hasta 10,
o, **p** son 0
$\mathbf{R_a}$ es $\mathbf{R_{a1}}$ = $\mathbf{R_{a12}}$ ó $\mathbf{R_a}$ = $\mathbf{R_{a2}}$, estando los $\mathbf{R_{a2}}$ definidos tal como anteriormente
y
$\mathbf{R_{a12}}$ es el radical hidrocarbilo de un alcohol con 2 hasta 30 átomos de C, de manera preferida con 6 hasta 22 átomos de C, sustituido o sin sustituir, eventualmente ramificado, que contiene eventualmente uno o varios enlace(s) múltiple(s), que lleva eventualmente grupos hidroxi, eventualmente grupos hidroxi esterificados con ácidos carboxílicos, y eventualmente grupos amino, alquilamino o dialquilamino,

Ejemplos de $\mathbf{R_{a12}}$ son los radicales hidrocarbilo de propanol, butanol, pentanol, hexanol, octanol, así como sus isómeros tales como i-propanol, i-butanol, 2-etil-hexanol, alcohol isononílico, alcohol isotridecílico, alcoholes plurivalentes, tales como 1,6-hexanodiol, 1,2-pentanodiol, dihidroxiacetona, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, glicerol, diglicerol, triglicerol, un poliglicerol, etilenglicol, di(etilenglicol), tri(etilenglicol), un poli(etilenglicol), así como alcoholes funcionalizados con amino, tales como N,N-dimetil-etanolamina. Otros ejemplos adicionales son los radicales hidrocarbilo de alcoholes, que se preparan según procedimientos conocidos a partir de ácidos grasos monobásicos constituidos sobre la base de aceites naturales, vegetales o animales, con 6 hasta 30 átomos de carbono, en particular con 8 hasta 22 átomos de carbono, tales como ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido isoesteárico, ácido esteárico, ácido 12-hidroxi-esteárico, ácido dihidroxi-esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido petroselínico, ácido elaídico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido erúcico, ácido gadoleico, que se pueden utilizar a solas o en mezcla.

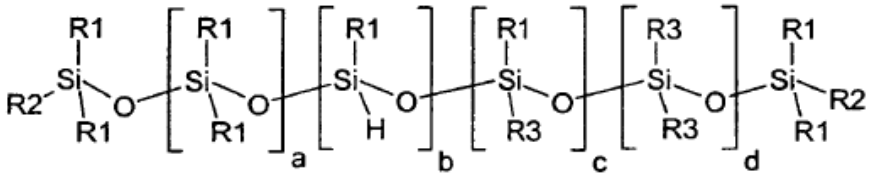
Conforme al invento, los ésteres de la fórmula general I se preparan por condensación de los correspondientes alcoholes y ácidos mediando utilización de por lo menos una enzima como catalizador. Conforme al invento, para realizar una transesterificación, en lugar de los ácidos, se pueden emplear también los correspondientes ésteres de los ácidos carboxílicos con alcoholes fácilmente volátiles, por ejemplo se adecuan los ésteres metílicos, etílicos o vinílicos.

En los casos de las enzimas utilizables conforme al invento se trata de las tomadas del conjunto de las enzimas hidrolíticas, p.ej. las lipasas, esterasas o proteasas, tales como por ejemplo la colesterol esterasa, la esterasa procedente de un hígado de cerdo o las lipasas procedentes de *Candida rugosa, Pseudomonas sp., Thermomyces langosiosus,* páncreas de cerdo, *Mucor miehei, Alcaligines sp.*, de manera preferida las lipasas, de manera especialmente preferida la lipasa B procedente de *Candida antarctica.*

Conforme al invento se pueden emplear células enteras, células en reposo, células inmovilizadas, enzimas purificadas o extractos celulares, que contienen las correspondientes enzimas o mezclas de ellas. Las enzimas en sistemas de células enteras, se pueden utilizar conforme al invento en una forma libre o inmovilizadas sobre soportes adecuados.

En el caso del procedimiento conforme al invento, los reaccionantes se mezclan en un reactor adecuado (p.ej. en un matraz de fondo redondo provisto de un agitador o en un reactor de lecho sólido) y se calientan hasta la temperatura óptima de trabajo del biocatalizador utilizado. Según sea el biocatalizador utilizado, esta temperatura está situada en 20 °C hasta 100 °C, de manera preferida en 35 °C hasta 80 °C. En el caso de la utilización de un reactor de lecho sólido, el lecho sólido se carga con la enzima escogida y, después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, la mezcla de reacción se bombea a través del lecho sólido. En el caso de prescindirse de la utilización de un reactor de lecho sólido, la enzima se añade directamente a la mezcla de reacción y después de haberse finalizado la reacción, se separa por filtración por medio de dispositivos adecuados. Para conseguir unos grados de conversión lo más completos que sean posibles, el agua que se ha liberado en la reacción, o respectivamente el alcohol de bajo punto de ebullición que se ha liberado, se elimina mediante aplicación de un vacío o de otras técnicas adecuadas, por ejemplo, haciendo pasar a su través unos gases inertes (p.ej. nitrógeno) o mediante el uso de agentes de absorción (p.ej. un tamiz molecular).

Conforme al invento, a continuación los ésteres obtenidos de tal manera, eventualmente también en mezcla unos con otros y/o con otros compuestos orgánicos, insaturados terminalmente, por ejemplo, aliloxietanol, éter monoalílico de glicerol, aliltrimetilolpropano, α-olefinas o poliéteres insaturados en los extremos, se convierten químicamente según métodos conocidos, por hidrosililación con un SiH-polisiloxano de la fórmula general II



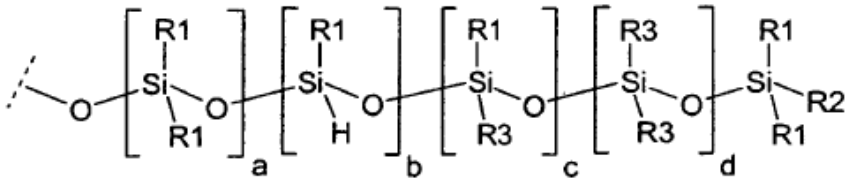
(II)

en la que se realiza que

N es **a** + **b** + **c** + **d** + 2 = de 3 hasta 850, de manera preferida de 6 hasta 160,
a es de 1 hasta 800, de manera preferida de 2 hasta 150,
b es de 0 hasta 400, de manera preferida de 2 hasta 75,
c es de 0 hasta 10, de manera preferida 0,
d es de 0 hasta 10, de manera preferida 0,

en que los radicales

R1 son, independientemente unos de otros, iguales o diferentes y se escogen entre el siguiente conjunto: grupos alquilo con 1 hasta 30 átomos de C, saturados o insaturados, eventualmente ramificados, radicales alcarilo con 7 hasta 30 átomos de C, radicales arilo con 6 hasta 30 átomos de C, de manera preferida grupos alquilo con 1 hasta 4 átomos de C o fenilo, en particular metilo;
R2 son, independientemente unos de otros, hidrógeno o **R1**;
R3 son, independientemente unos de otros, unos radicales iguales o diferentes de la fórmula general IIa



(IIa)

En una forma especial de realización, el Si-H-polisiloxano se hace reaccionar a solas o parcialmente con unos ésteres, que contienen más que un grupo H_2C=CH situado en un extremo. Estos ésteres corresponden a la fórmula general I, en la que $\mathbf{R}_{a2}$ es descrito por la fórmula Id. De esta manera, se obtienen unos siloxanos de más alto peso molecular modificados con radicales orgánicos, por regla general reticulados.

Para un experto en la especialidad es habitual el hecho de que los compuestos se presenten en forma de una mezcla con una distribución regulada esencialmente por leyes estadísticas. Los valores para los índices a, b, c y d constituyen por lo tanto unos valores medios.

Conforme al invento, la hidrosililación se lleva a cabo según métodos consagrados, en presencia de un catalizador. En este caso, se pueden utilizar por ejemplo unos catalizadores, que se emplean usualmente para hidrosililaciones, tales como compuestos complejos con platino, rodio, osmio, rutenio, paladio e iridio o compuestos similares o respectivamente los correspondientes elementos puros o sus derivados inmovilizados sobre sílice, óxido de aluminio o carbón activado, o sobre unos materiales de soporte similares. De manera preferida, la hidrosililación se lleva a cabo en presencia de catalizadores de Pt tales como cis-platino o el catalizador de Karstedt (tris(divinil-tetrametil-disiloxano)bis-platino].

La cantidad empleada preferentemente del catalizador es de 10^{-7} hasta 10^{-1} mol por cada mol de la olefina, de manera preferida de 1 a 20 ppm. La hidrosililación se lleva a cabo a unas temperaturas comprendidas entre 0 y 200 °C, de manera preferida entre 50 y 140 °C. Por lo general, para la realización de la reacción no se necesitan disolventes. La reacción se puede llevar a cabo, no obstante, en el seno de disolventes adecuados, tales como hidrocarburos alifáticos o aromáticos, oligosiloxanos cíclicos, alcoholes o ésteres.

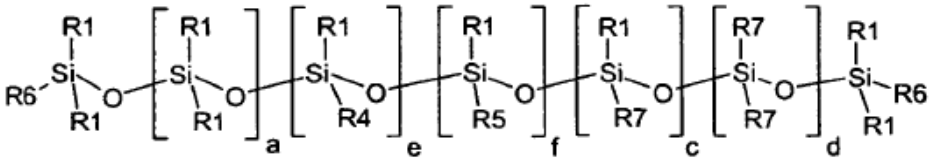
Son un objeto del invento además unos compuestos de la fórmula general I, en la que se realiza que **n** = **p** = 0, **W** = **X** = hidrógeno, **m** = **o** = **q** = 1 y $\mathbf{R}_a$ = $\mathbf{R}_{a13}$. En este caso, $\mathbf{R}_{a13}$ es el radical alquilo de unos ácidos grasos monobásicos constituidos sobre la base de aceites naturales, vegetales o animales, con 8 hasta 16 átomos de carbono, que pueden estar presentes a solas o en mezcla. Conforme al invento, $\mathbf{R}_{a13}$ puede ser también el radical alquilo del ácido isononanoico (ácido 3,5,5-trimetil-hexanoico), del ácido 2-etil-hexanoico, del ácido ricinoleico, del ácido 12-hidroxi-esteárico, de un poli(ácido ricinoleico) o de un poli(ácido 12-hidroxi-esteárico).

Además, constituyen un objeto del invento unos compuestos de la fórmula general I, en la que se realiza que **n** = **p** = 0, **W** = hidrógeno, **X** = hidrógeno o metilo, de manera preferida hidrógeno, **m** = **q** = 1, **o** = de 2 hasta 100, de manera preferida de 3 hasta 100, y $\mathbf{R}_a$ = $\mathbf{R}_{a14}$. En este caso, $\mathbf{R}_{a14}$ es el radical alquilo de ácidos usuales en el comercio con 4 hasta 30 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, ácido butanoico o ácido pentanoico, además los radicales alquilo de ácidos grasos monobásicos constituidos sobre la base de aceites naturales, vegetales o animales, con 6 hasta 30 átomos de carbono, en particular con 8 hasta 22 átomos de carbono, tales como ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido isoesteárico, ácido esteárico, ácido 12-hidroxi-esteárico, ácido dihidroxi-esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido petroselínico, ácido elaídico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido erúcico, ácido gadoleico, ácido linolénico, ácido eicosapentaenoico, ácido docosahexaenoico, ácido araquidónico, los cuales se pueden utilizar a solas o en mezcla. El radical $\mathbf{R}_{a14}$ puede ser asimismo el radical alquilo de ciertos productos de policondensación de ácidos funcionalizados con hidroxi, por ejemplo, un poli(ácido 12-hidroxi-esteárico) o un poli(ácido ricinoleico).

Además, son un objeto del invento unos compuestos de la fórmula I, en la que se realiza que **n** = **o** = **p** = 0, **q** = 1, **W** = hidrógeno, **m** = de 2 hasta 4, de manera preferida 4, y $\mathbf{R}_a$ = $\mathbf{R}_{a14}$. Estando $\mathbf{R}_{a14}$ definido tal como anteriormente.

Además, son un objeto del invento unos compuestos de la fórmula I, en la que se realiza que **n** = **o** = 0, **W** = hidrógeno, **m** = **p** = **q** = 1, **B** = $-CH_2-CH_2OH-CH_2-O-$, y $\mathbf{R}_a$ = $\mathbf{R}_{a15}$. En este caso, $\mathbf{R}_{a15}$ es el radical alquilo del ácido mirístico o del ácido graso de coco.

Además, son un objeto del invento unos compuestos de siloxano de la fórmula general III



(III)

en la que se realiza que

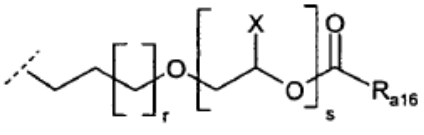
N es a + c + d + e + f + 2 = de 3 hasta 850, de manera preferida de 6 hasta 160,
a es de 1 hasta 800, de manera preferida de 2 hasta 150,
c es de 0 hasta 10, de manera preferida 0,
d es de 0 hasta 10, de manera preferida 0,
e es de 0 hasta 400, de manera preferida de 2 hasta 75,
f es de 0 hasta 400, de manera preferida de 0 hasta 75,

en este caso, los radicales

R1 son, independientemente unos de otros, iguales o diferentes y se escogen entre el siguiente conjunto: grupos alquilo con 1 hasta 30 átomos de C, saturados o insaturados, eventualmente ramificados, radicales alcarilo con 7 hasta 30 átomos de C, radicales arilo con 6 hasta 30 átomos de C, de manera preferida

grupos alquilo con 1 hasta 4 átomos de C, o fenilo, en particular metilo,

los **R4** son, independientemente unos de otros, unos radicales de ésteres iguales o diferentes, de la fórmula general IIIa



(IIIa)

en la que se realiza que

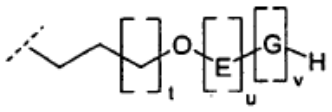
r es 3 y
s es 0 ó
r es 1 y
s es de 1 hasta 100, de manera preferida 1,

los **X** son, independientemente unos de otros, unos radicales iguales o diferentes escogidos entre el conjunto que se compone de -H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ o -fenilo, de manera preferida hidrógeno, y que los

$\mathbf{R}_{a16}$ son los radicales alquilo de ácidos grasos monobásicos constituidos sobre la base de aceites naturales, vegetales o animales, con 6 hasta 30 átomos de carbono, en particular con 8 hasta 22 átomos de carbono, tales como ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido isoesteárico, ácido esteárico, ácido 12-hidroxi-esteárico, ácido dihidroxi-esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido petroselínico, ácido elaídico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido erúcico, ácido gadoleico, ácido linolénico, ácido eicosapentaenoico, ácido docosahexaenoico o ácido araquidónico, que pueden estar presentes a solas o en mezcla. El radical $\mathbf{R}_{a16}$ puede ser asimismo el radical alquilo de ciertos productos de policondensación de ácidos funcionalizados con hidroxi, por ejemplo, un poli(ácido 12-hidroxi-esteárico) o un poli(ácido ricinoleico).

además, los radicales

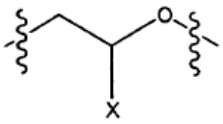
R5 son, independientemente unos de otros, grupos alquilo con 1 hasta 30 átomos de C, saturados o insaturados, eventualmente ramificados, o radicales alcarilo con 7 hasta 30 átomos de C, de manera preferida grupos alquilo con 6 hasta 22 átomos de C,
o los $\mathbf{R}^5$ son los radicales de la fórmula general IIIb



(IIIb)

en la que se realiza que

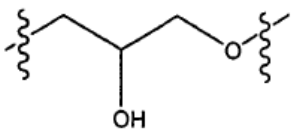
t es de 1 hasta 28,
u es de 0 hasta 100,
E es un radical oxialquenilo de la fórmula general Ia



(Ia)

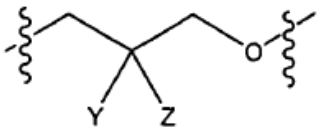
en la que se realiza que

los **X** son, independientemente unos de otros, unos radicales iguales o diferentes escogidos entre el conjunto que se compone de -H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ o -fenilo, de manera preferida hidrógeno,
v es de 0 hasta 20,
G para **v** = 1, es un radical oxialquenilo que se deriva del glicerol de la fórmula general Ib



(Ib)

o **G** es el radical de la fórmula general Ic,



(Ic)

en la que se realiza que
Y y **Z** son, independientemente unos de otros, unos radicales iguales o diferentes, escogidos entre el conjunto que se compone de -H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ o $-CH_2OH$, o
G para **v** ≥ 2, es un radical que se deriva de un poliglicerol,
los **R6** son, independientemente unos de otros, **R1**, **R4** o **R5**, estando **R1**, **R4** y **R5** definidos tal como anteriormente y siendo **R6** = **R4**, cuando **e** = 0,
los **R7** son, independientemente unos de otros, unos radicales iguales o diferentes de la fórmula general IIIc

(IIIc),

en la que se realiza que
R1, **R4**, **R5** y **R6** están definidos tal como anteriormente.

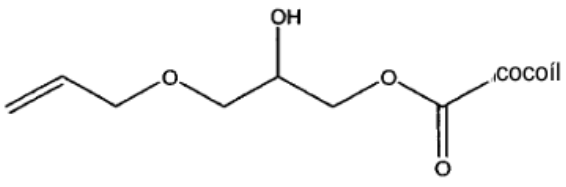
Los radicales de acuerdo con la fórmula general IIIb pueden ser en particular unos compuestos en los que

t es de 1 hasta 28, en particular 1 y
u es de 0 hasta 100, en particular de 1 hasta 20, de manera especialmente preferida 1 y
v es 0, ó
t es de 1 hasta 28, en particular 1, y
u es 0 y
v es de 1 hasta 20, en particular de 1 hasta 6, de manera especialmente preferida 1.

Los siguientes Ejemplos 1, 2, 11 y 12 no son conformes al invento sino que ilustran el estado de la técnica. Los Ejemplos 3 hasta 10 y 13 hasta 20 describen más detalladamente el procedimiento para la preparación de los compuestos conformes al invento así como las propiedades de éstos. Los Ejemplos sirven para la ilustración del procedimiento y no deben de restringir de ningún modo la amplitud de uso del invento. Los resultados de los métodos analíticos de detección tales como las RMN (resonancias magnéticas nucleares) de ^{1}H, ^{13}C, y ^{29}Si, están en consonancia con las estructuras indicadas de los productos.

Ejemplos:

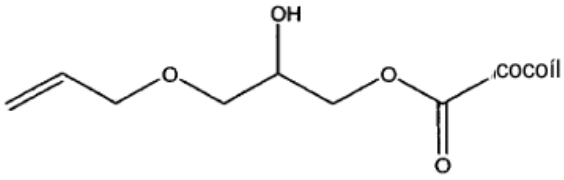
Ejemplo 1:
Síntesis catalizada por PTSA del éster 1-alil-glicerílico del ácido graso de coco



(IV)

En un matraz de fondo redondo de múltiples bocas se disponen previamente 185,1 g de 1-alil-glicerol y 213,4 g del ácido graso de coco y, después de haber añadido 0,4 g del ácido para-tolueno-sulfónico (PTSA), se calientan a 170 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Después de 7 horas, la mezcla de reacción se enfría, el catalizador se neutraliza con 1,51 g de una solución al 50 % de K_2CO_3, el agua se elimina por destilación en vacío y los materiales sólidos se separan por filtración. El material filtrado proporciona sin ninguna elaboración adicional 379 g de un producto en forma de un líquido de color ligeramente parduzco.

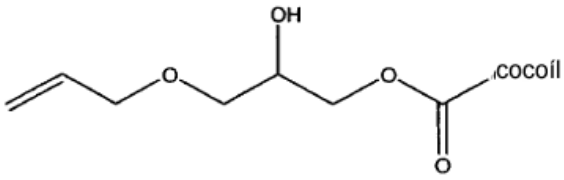
Ejemplo 2:
Síntesis catalizada por oxalato de estaño(II) del éster 1-alil-glicerílico del ácido graso de coco



(IV)

En un matraz de múltiples bocas de fondo redondo se disponen previamente 185,1 g de 1-alil-glicerol y 213,4 g del ácido graso de coco y, después de haber añadido 0,7 g de oxalato de estaño(II), se calientan a 220 °C. Después de 4 horas se enfría la mezcla de reacción y el catalizador se separa por filtración con ayuda de 2,4 g de Tinex P (de Goldschmitdt TIB, Mannheim). El material filtrado proporciona sin ninguna elaboración adicional 370 g de un producto en forma de un líquido de color ligeramente parduzco.

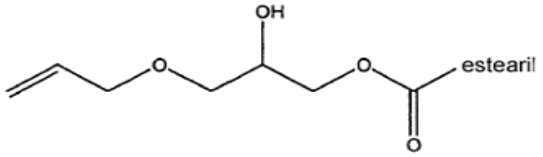
Ejemplo 3:
Síntesis enzimática del éster 1-alil-glicerílico del ácido graso de coco



(IV)

En un matraz de fondo redondo de múltiples bocas se disponen previamente 185,1 g de 1-alil-glicerol y 213,4 g del ácido graso de coco y se calientan a 50 °C. Después de la adición de 19 g de Novozym 435 (lipasa B inmovilizada procedente de *C. antarctica*, adquirida de Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca), se aplica un vacío (de 20 mbar) y el agua de reacción se elimina por destilación. Después de 7 horas, la enzima inmovilizada se separa por filtración. El material filtrado proporciona sin ninguna elaboración adicional 379 g de un producto en forma de un líquido incoloro.

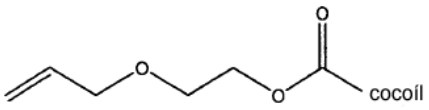
Ejemplo 4:
Síntesis enzimática del éster 1-alil-glicerílico del ácido esteárico



(V)

En un matraz de fondo redondo de múltiples bocas se disponen previamente 158,6 g de 1-alil-glicerol y 237 g del ácido esteárico y se calientan a 60 °C. Después de la adición de 19 g de Lipozym RM IM (una lipasa inmovilizada procedente de *Mucor miehei*, de Novozymes A/S), se aplica un vacío (de 20 mbar) y el agua de reacción se elimina por destilación. Después de 48 horas, la enzima inmovilizada se separa por filtración. El material filtrado proporciona sin ninguna elaboración adicional 382 g de unl producto en forma de un líquido incoloro.

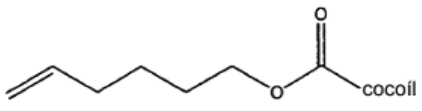
Ejemplo 5:
Síntesis enzimática del éster aliloxietanólico del ácido graso de coco



(VI)

En un matraz de fondo redondo de múltiples bocas se disponen previamente 134,8 g de aliloxietanol y 243,9 g del ácido graso de coco y se calientan a 40 °C. Después de la adición de 18 g de Novozym 435, se aplica un vacío (de 20 mbar) y el agua de reacción se elimina por destilación. Después de 10 horas, la enzima inmovilizada se separa por filtración. El material filtrado proporciona sin ninguna elaboración adicional 344 g de un producto en forma de un líquido incoloro.

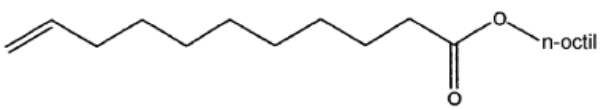
Ejemplo 6:
Síntesis enzimática del éster hexenílico del ácido graso de coco



(VII)

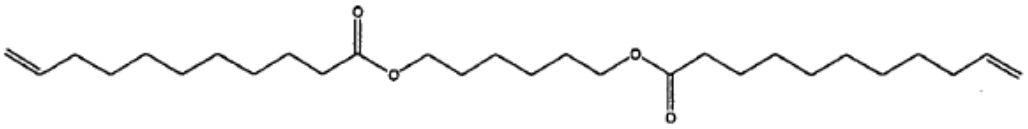
En un matraz de fondo redondo de múltiples bocas se disponen previamente 140,0 g de hex-5-en-1-ol y 258,1 g del ácido graso de coco y se calientan a 60 °C. Después de la adición de 19 g de Novozym 435, se aplica un vacío (de 20 mbar) y el agua de reacción se elimina por destilación. Después de 7 horas, la enzima inmovilizada se separa por filtración. El material filtrado proporciona sin ninguna elaboración adicional 360 g de un producto en forma de un líquido incoloro.

Ejemplo 7:
Síntesis enzimática del éster octílico del ácido undecilenoico



En un matraz de fondo redondo de múltiples bocas se disponen previamente 82 g de 1-octanol y 124,9 g del éster metílico de ácido undecilenoico y se calientan a 60 °C. Después de la adición de 10 g de Novozym 435, se aplica un vacío (de 20 mbar) y el metanol que se ha liberado, se elimina por destilación. Después de 6 horas, la enzima inmovilizada se separa por filtración. El material filtrado proporciona sin ninguna elaboración adicional 186 g de un producto en forma de un líquido incoloro.

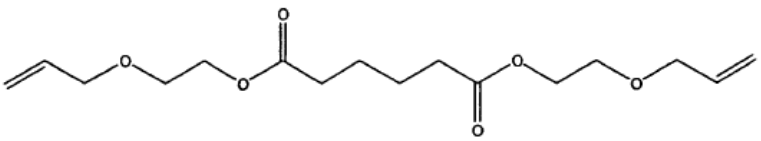
Ejemplo 8:
2 equivalentes de diundecilenoato de 1,6-hexanodiol



(IX)

En un matraz de fondo redondo de múltiples bocas se disponen previamente 44,9 g de 1,6-hexanodiol y 150,7 g del éster metílico de ácido undecilenoico y se calientan a 60 °C. Después de la adición de 9,8 g de Novozym 435, se aplica un vacío (de 20 mbar) y el metanol que se ha liberado, se elimina por destilación. Después de 6 horas, la enzima inmovilizada se separa por filtración. El material filtrado proporciona sin ninguna elaboración adicional 171 g de un producto en forma de un líquido incoloro.

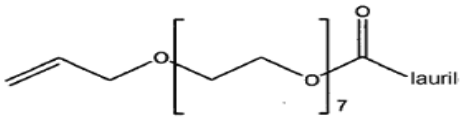
Ejemplo 9:
Diéster aliloxietílico del ácido adípico



(X)

En un matraz de fondo redondo de múltiples bocas se disponen previamente 125,6 g del ácido adípico y 210,7 g del aliloxietanol y se calientan a 60 °C. Después de la adición de 15,9 g de Novozym 435, se aplica un vacío (de 20 mbar) y el agua que se ha liberado, se elimina por destilación. Después de 8 horas, la enzima inmovilizada se separa por filtración. El material filtrado proporciona sin ninguna elaboración adicional 270 g de un producto en forma de un líquido incoloro.

Ejemplo 10:
Laurato de alil-poli(etilenglicol)-7

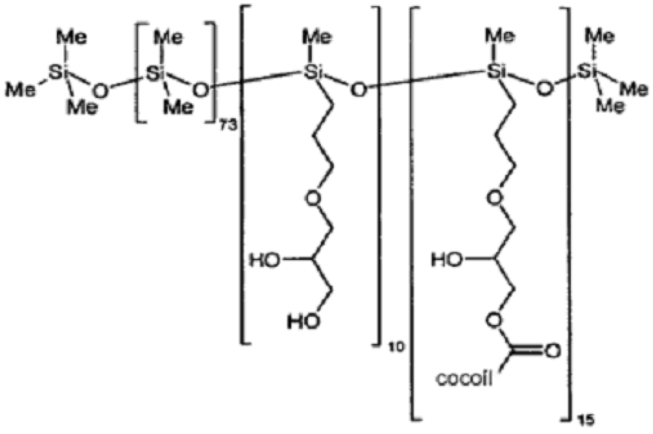


(XI)

En un matraz de fondo redondo de múltiples bocas se disponen previamente 200,4 g del alil-poli(etilenglicol)-7 y 100,2 g del ácido láurico y se calientan a 60 °C. Después de la adición de 15 g de Novozym 435, se aplica un vacío (de 20 mbar) y el agua que se ha liberado, se elimina por destilación. Después de 8 horas, la enzima inmovilizada se separa por filtración. El material filtrado proporciona sin ninguna elaboración adicional 291 g de un producto en forma de un líquido incoloro.

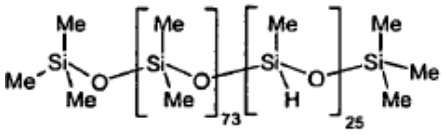
Ejemplo 11:
Ensayo acerca de la hidrosililación del producto de reacción del Ejemplo 1

Se debe de preparar un polisiloxano de la fórmula general XII:



(XII)

En un matraz de cuatro bocas, provisto de un agitador, un embudo de goteo, un termómetro y un refrigerante de reflujo, se disponen previamente 8,5 g (64 mmol) del éter monoalílico de glicerol, 31,5 g (96 mmol) del éster mono-alil-éter-glicerílico del ácido graso de coco del Ejemplo 1 y 10 ppm del catalizador de Karstedt y se calientan a 95 °C. Se añaden gota a gota 34,1 g (123 mmol de SiH) de un SiH-siloxano de la fórmula general XIII:



(XIII)

y la tanda se agita a 95 °C. La tanda se gelifica muy rápidamente, después de lo cual se interrumpe la reacción.

Ejemplo 12:
Ensayo acerca de la hidrosililación del producto de reacción del Ejemplo 2

Se debe de preparar un polisiloxano de la fórmula general XII:

En un matraz de cuatro bocas, provisto de un agitador, un embudo de goteo, un termómetro y un refrigerante de reflujo, se disponen previamente 8,5 g (64 mmol) del éter monoalílico de glicerol, 31,5 g (96 mmol) del éster mono-alil-éter-glicerílico del ácido graso de coco del Ejemplo 2 y 10 ppm del catalizador de Karstedt y se calientan a 95 °C. Se añaden gota a gota 34,1 g (123 mmol de SiH) de un SiH-siloxano de la fórmula general XIII, y la tanda se agita a 95 °C. La tanda se gelifica muy rápidamente, después de lo cual se interrumpe la reacción.

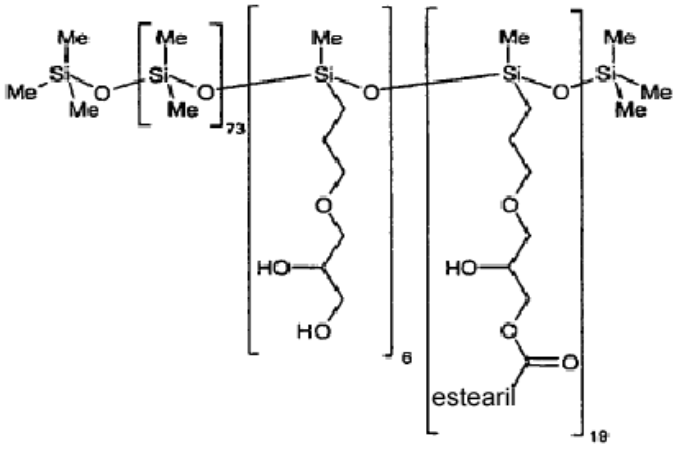
Ejemplo 13:
Hidrosililación del producto de reacción del Ejemplo 3

Preparación de un polisiloxano conforme al invento de la fórmula general XII:

En un matraz de cuatro bocas, provisto de un agitador, un embudo de goteo, un termómetro y un refrigerante de reflujo, se disponen previamente 8,5 g (64 mmol) del éter monoalílico de glicerol, 31,5 g (96 mmol) del éster mono-alil-éter-glicerílico del ácido graso de coco del Ejemplo 3 y 10 ppm del catalizador de Karstedt y se calientan a 95 °C. Se añaden gota a gota 34,1 g (123 mmol de SiH) de un SiH-siloxano de la fórmula general XIII, y la tanda se agita durante 1 h a 95 °C. Según la determinación del valor de SiH, se obtiene una conversión química total del SiH-siloxano. Las porciones volátiles se eliminan a continuación por destilación en vacío a 110 °C. Se obtiene un producto viscoso, ligeramente turbio, de color amarillo pálido.

Ejemplo 14
Hidrosililación del producto de reacción del Ejemplo 4

Preparación de un polisiloxano conforme al invento de la fórmula general XIV:

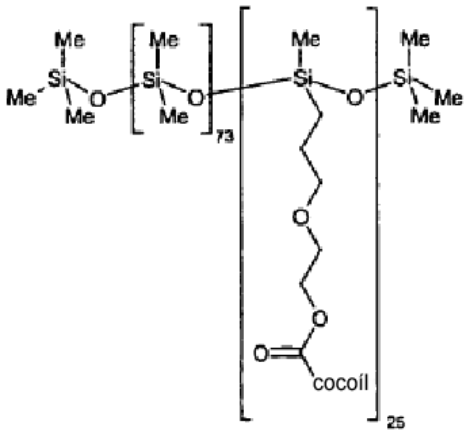


(XIV)

En un matraz de cuatro bocas, provisto de un agitador, un embudo de goteo, un termómetro y un refrigerante de reflujo, se disponen previamente 20,6 g (156 mmol) del éter monoalílico de glicerol, 203,9 g (494 mmol) del éster mono-alil-éter-glicerílico del ácido esteárico del Ejemplo 4 y 10 ppm del catalizador de Karstedt, y se calientan a 90 °C. Se añaden gota a gota 142,5 g (500 mmol de SiH) de un SiH-siloxano de la fórmula general XIII y la tanda se agita durante 1,5 h a 90 °C. Según la determinación del valor de SiH, se obtiene una conversión química total del SiH-siloxano. Las porciones volátiles se eliminan a continuación por destilación en vacío a 100 °C. Se obtiene un producto de tipo ceroso, de color amarillo pálido.

Ejemplo 15:
Hidrosililación del producto de reacción del Ejemplo 5

Preparación de un polisiloxano conforme al invento de la fórmula general XV:

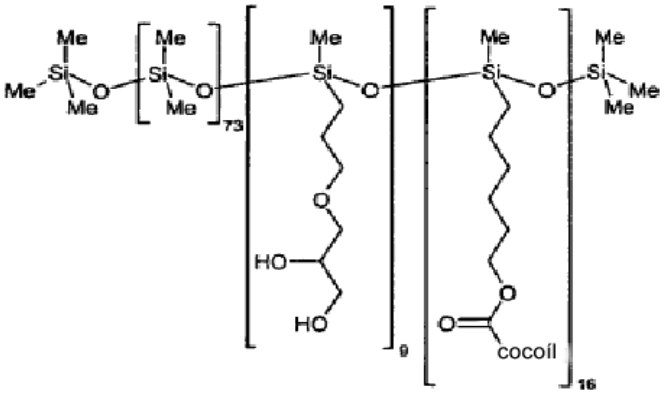


(XV)

En un matraz de cuatro bocas, provisto de un agitador, un embudo de goteo, un termómetro y un refrigerante de reflujo, se disponen previamente 29,1 g (100 mmol) del éster aliloxietanólico del ácido graso de coco del Ejemplo 5 y 10 ppm del catalizador de Karstedt y se calientan a 95 °C. Se añaden gota a gota 22,2 g (77 mmol de SiH) de un SiH-siloxano de la fórmula general XIII y la tanda se agita durante 1 h a 95 °C. Según la determinación del valor de SiH, se obtiene una conversión química total del SiH-siloxano. Las porciones volátiles se eliminan a continuación por destilación en vacío a 110 °C. Se obtiene un producto ligeramente viscoso, de color amarillo pálido.

Ejemplo 16:
Hidrosililación del producto de reacción del Ejemplo 6

Preparación de un polisiloxano conforme al invento de la fórmula general XVI:

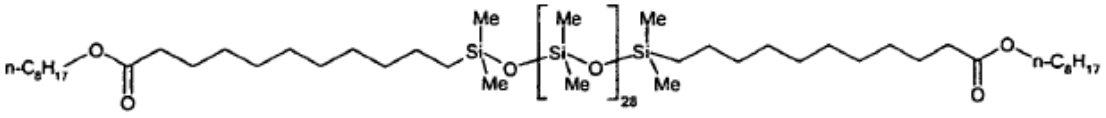


(XVI)

En un matraz de cuatro bocas, provisto de un agitador, un embudo de goteo, un termómetro y un refrigerante de reflujo, se disponen previamente 6,2 g (47 mmol) del éter monoalílico de glicerol, 23,6 g (83 mmol) del éster hex-5-en-1-ólico del ácido graso de coco del Ejemplo 6 y 10 ppm del catalizador de Karstedt y se calientan a 95 °C. Se añaden gota a gota 28,9 g (100 mmol de SiH) de un SiH-siloxano de la fórmula general XIII y la tanda se agita durante 1 h a 95 °C. Según la determinación del valor de SiH, se obtiene una conversión química total del SiH-siloxano. Las porciones volátiles se eliminan a continuación por destilación en vacío a 110 °C. Se obtiene un producto viscoso, ligeramente turbio, casi incoloro.

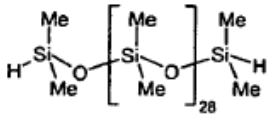
Ejemplo 17:
Hidrosililación del producto de reacción del Ejemplo 7

Preparación de un polisiloxano conforme al invento de la fórmula general XVII:



(XVII)

En un matraz de cuatro bocas, provisto de un agitador, un embudo de goteo, un termómetro y un refrigerante de reflujo, se disponen previamente 19,2 g (65 mmol) del éster octílico del ácido undecilenoico del Ejemplo 7 y 10 ppm del catalizador de Karstedt y se calientan a 95 °C. Se añaden gota a gota 57,2 g (50 mmol de SiH) de un SiH-siloxano de la fórmula general XVIII:

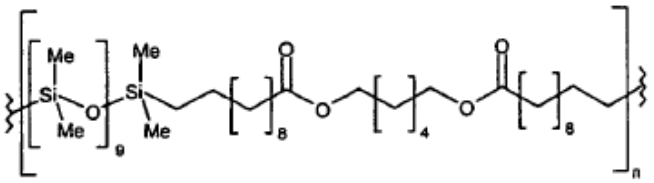


(XVIII)

y la tanda se agita durante 2 h a 95 °C. Según la determinación del valor de SiH, se obtiene una conversión química total del SiH-siloxano. Las porciones volátiles se eliminan a continuación por destilación en vacío a 110 °C. Se obtiene un producto transparente, casi incoloro.

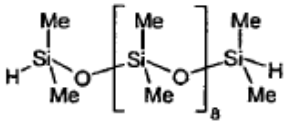
Ejemplo 18:
Hidrosililación del producto de reacción del Ejemplo 8

Preparación de un copolímero de polisiloxano conforme al invento de la fórmula general XIX:



(XIX)

En un matraz de cuatro bocas, provisto de un agitador, un embudo de goteo, un termómetro y un refrigerante de reflujo, se disponen previamente 41,2 g (91 mmol) del diéster 1,6-hexanodiólico del ácido undecilenoico del Ejemplo 8 y 15 ppm de un catalizador de cis-platino y se calientan a 120 °C. Se añaden gota a gota en el transcurso de 10 min 46,6 g (140 mmol de SiH) de un SiH-siloxano de la fórmula general XX:

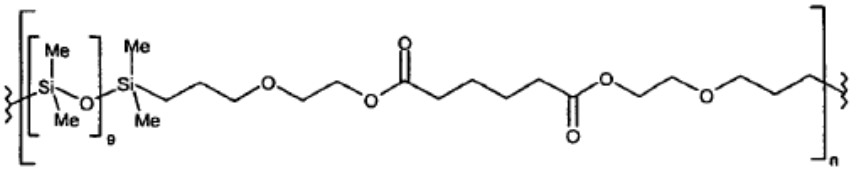


(XX)

y la tanda se agita durante 1 h a 120 °C. Según la determinación del valor de SiH, se obtiene una conversión química total del SiH-siloxano. Se obtiene un aceite ligeramente opaco, de color ligeramente amarillento.
Distribución de los pesos moleculares según una GPC (acrónimo de "gel permeation cromatography" = cromatografía de penetrabilidad en gel): M_w (peso molecular medio ponderado) = 12.319, M_n (peso molecular medio numérico) = 4.672.

Ejemplo 19:
Hidrosililación del producto de reacción del Ejemplo 9

Preparación de un copolímero de polisiloxano conforme al invento de la fórmula general XXI:

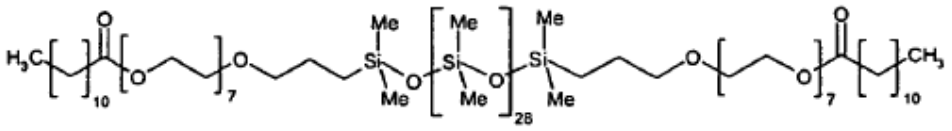


(XXI)

En un matraz de cuatro bocas, provisto de un agitador, un embudo de goteo, un termómetro y un refrigerante de reflujo, se disponen previamente 40,7 g (130 mmol) del diéster aliloxietanólico del ácido adípico del Ejemplo 9 y 5 ppm de un catalizador de cis-platino y se calientan a 95 °C. Se añaden gota a gota en el transcurso de 10 min 66,6 g (200 mmol de SiH) de un SiH-siloxano de la fórmula general XX y la tanda se agita durante 1 h a 95 °C. Según la determinación del valor de SiH, se obtiene una conversión química total del SiH-siloxano. Se obtiene un aceite ligeramente opaco, de color ligeramente amarillento.
Distribución de los pesos moleculares según una GPC: M_w = 8.633, M_n = 3.265.

Ejemplo 20
Hidrosililación del producto de reacción del Ejemplo 10

Preparación de un polisiloxano conforme al invento de la fórmula general XXII:



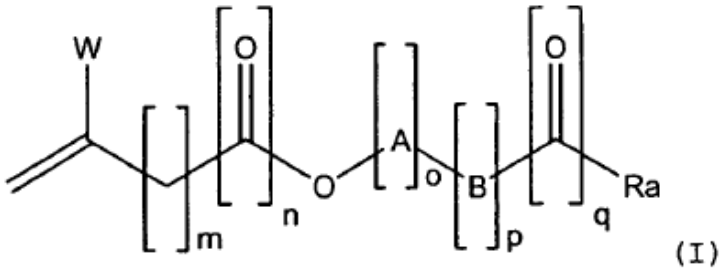
(XXII)

En un matraz de cuatro bocas, provisto de un agitador, un embudo de goteo, un termómetro y un refrigerante de reflujo, se disponen previamente 57,1 g (50 mmol de SiH) de un SiH-siloxano de la fórmula general XVIII y 10 ppm del catalizador de Karstedt y se calientan a 90 °C. Se añaden gota a gota 38,4 g (130 mmol) del laurato de lauril-poliéter del Ejemplo 10 y la tanda se agita durante 1 h a 90 °C. Según la determinación del valor de SiH, se obtiene una conversión química total del SiH-siloxano. Se obtiene un líquido ligeramente opaco, casi incoloro.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de siloxanos modificados con ésteres orgánicos por hidrosililación de siloxanos con unos ésteres insaturados terminalmente, caracterizado porque los ésteres insaturados terminalmente empleados se preparan mediando utilización de por lo menos una enzima como catalizador.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como ésteres insaturados terminalmente se utilizan unos compuestos de la fórmula general I



(I)

en la que se realiza que

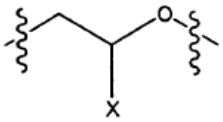
W es hidrógeno o metilo, de manera preferida hidrógeno,

m es de 0 hasta 28, de manera preferida de 1 hasta 17,

n es 0 ó 1,

o es de 0 hasta 100,

A es un radical oxialquenilo de la fórmula general Ia



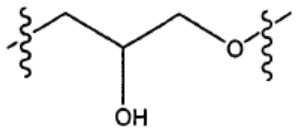
(Ia)

en la que se realiza que

los **X** son, independientemente unos de otros, unos radicales iguales o diferentes, escogidos entre el conjunto que se compone de -H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ o -fenilo, de manera preferida hidrógeno,

p es de 0 hasta 20,

B para **p** = 1, es un radical oxialquenilo que se deriva del glicerol, eventualmente esterificado con $\mathbf{R_b}$, de la fórmula general Ib,

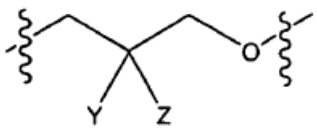


(Ib)

en la que se realiza que

$\mathbf{R_b}$ es el radical acilo de unos ácidos carboxílicos con 2 hasta 30 átomos de C, lineales, ramificados, saturados o insaturados, que llevan eventualmente grupos hidroxi adicionales, o

B para **p** = 1, es el radical de la fórmula general Ic



(Ic)

en la que se realiza que

Y y **Z,** independientemente uno de otro, son unos radicales iguales o diferentes, escogidos entre el conjunto que se compone de -H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ o $-CH_2OH$ o $-CH_2OR_b$,
estando
$\mathbf{R_b}$ definido tal como anteriormente, o

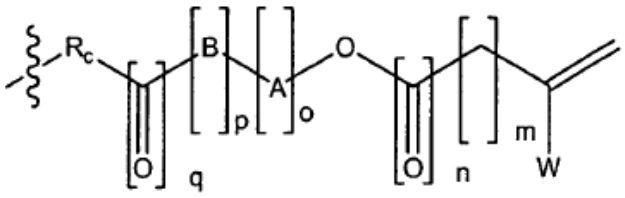
B para **p** ≥ 2, es un radical que se deriva de un poliglicerol, eventualmente esterificado con $\mathbf{R_b}$,
estando
$\mathbf{R_b}$ definido tal como anteriormente,

$\mathbf{R_a}$ es hidrógeno, $\mathbf{R_{a1}}$ o $\mathbf{R_{a2}}$,
siendo

$\mathbf{R_{a1}}$ un radical alquilo con 1 hasta 200 átomos de C, lineal o ramificado, saturado o insaturado, que lleva

eventualmente grupos hidroxi, que lleva eventualmente grupos hidroxi esterificados con ácidos carboxílicos, o que lleva eventualmente grupos amino, alquilamino o dialquilamino,

$\mathbf{R}_{a2}$ es el radical de la fórmula general Id



(Id)

y

$\mathbf{R}_c$ es un radical hidrocarbilo difuncional, saturado o insaturado, con 2 hasta 20 átomos de C,

siendo

n + **q** = 1 y cuando

$\mathbf{R}_a$ es hidrógeno, siendo entonces

q 0 y

o + **p** ≥ 1.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se utilizan unos ésteres de la fórmula general I,

en la que se realiza que

n, **o**, **p** son 0,

W es hidrógeno,

m es de 1 hasta 28, de manera preferida de 1 hasta 4,

q es 1,

$\mathbf{R}_a$, $\mathbf{R}_{a1} = \mathbf{R}_{a11}$ ó $\mathbf{R}_a = \mathbf{R}_{a2}$,

estando

$\mathbf{R}_{a2}$ definido como en la reivindicación 2, y

$\mathbf{R}_{a11}$ representa en este caso el radical alquilo que se deriva de ácidos usuales en el comercio, tales como, por ejemplo, ácido acético, ácido propanoico, ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido cloroacético, ácido trifluoroacético, ácido etil-hexanoico, ácido isononanoico, ácido isotridecanoico o ácido isoesteárico, o el radical alquilo que se deriva de ácidos grasos monobásicos constituidos sobre la base de aceites naturales, vegetales o animales, con 6 hasta 30 átomos de carbono, en particular con 8 hasta 22 átomos de carbono, tales como ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido isoesteárico, ácido esteárico, ácido 12-hidroxi-esteárico, ácido dihidroxi-esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido petroselínico, ácido elaídico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido erúcico, ácido gadoleico, ácido linolénico, ácido eicosapentaenoico, ácido docosahexaenoico, ácido araquidónico, los cuales se pueden utilizar a solas o en mezcla, o el radical alquilo que se deriva de los productos de policondensación de ácidos funcionalizados con hidroxi, por ejemplo, un poli(ácido 12-hidroxi-esteárico) o un poli(ácido ricinoleico).

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se utilizan unos ésteres de la fórmula general I,

en la que se realiza que

n, **p** son 0,

W es hidrógeno,

m es de 1 hasta 28, de manera preferida de 1 hasta 4, en particular 1,

o es de 1 hasta 100, en particular 1,

q es 1,

$\mathbf{R}_a$ es $\mathbf{R}_{a1} = \mathbf{R}_{a11}$ ó $\mathbf{R}_a = \mathbf{R}_{a2}$, estando $\mathbf{R}_{a11}$ definido como en la reivindicación 3.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se utilizan unos ésteres de la fórmula general I,

en la que se realiza que

n, **o** son 0,

W es hidrógeno,

m es de 1 hasta 28, de manera preferida de 1 hasta 4, en particular 1,

B es $-CH_2-CH_2OH-CH_2-O-$ ó $-CH_2-CH_2OR_b-CH_2-O-$, estando $\mathbf{R}_b$ definido como en la reivindicación 2,

p es de 1 hasta 20, de manera preferida 1,

q es 1,

$\mathbf{R}_a$ es $\mathbf{R}_{a1} = \mathbf{R}_{a11}$ ó $\mathbf{R}_a = \mathbf{R}_{a2}$, estando $\mathbf{R}_{a11}$, definido como en la reivindicación 3.

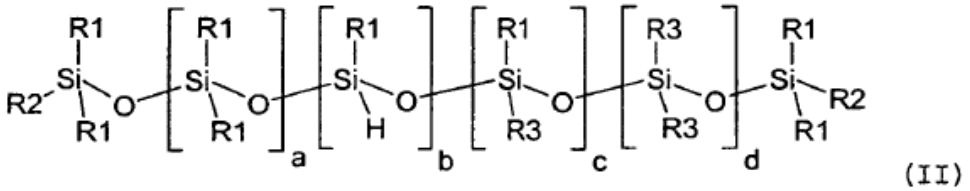
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se utilizan unos ésteres de la fórmula general I,
en la que se realiza que
n, **o** son 0,
W es hidrógeno,
m es de 1 hasta 28, de manera preferida de 1 hasta 4, en particular 1,
B es $-CH_2-CH_2YZ-CH_2-O-$,
p es **q** = 1,
$\mathbf{R}_a$ es $\mathbf{R}_{a1} = \mathbf{R}_{a11}$ ó $\mathbf{R}_a = \mathbf{R}_{a2}$, estando $\mathbf{R}_{a11}$ definido como en la reivindicación 3.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se utilizan unos ésteres de la fórmula general I,
en la que se realiza que
n es 1,
W es hidrógeno o CH_3, de manera preferida hidrógeno,
m es de 0 hasta 27, de manera preferida de 1 hasta 10,
o, **p** son 0,
$\mathbf{R}_a$ es $\mathbf{R}_{a1} = \mathbf{R}_{a12}$ ó $\mathbf{R}_a = \mathbf{R}_{a2}$,
siendo
$\mathbf{R}_{a12}$ el radical hidrocarbilo de un alcohol sustituido o sin sustituir, eventualmente ramificado, que contiene eventualmente uno o varios enlace(s) múltiple(s), que lleva eventualmente grupos hidroxi, eventualmente grupos hidroxi esterificados con ácidos carboxílicos, o eventualmente grupos amino, alquilamino o dialquilamino, con 2 hasta 30 átomos de C, de manera preferida con 6 hasta 22 átomos de C.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado porque para la preparación de los ésteres, se emplean para realizar una transesterificación, en lugar de los ácidos, los correspondientes ésteres de alcoholes fácilmente volátiles, de manera preferida los ésteres metílicos, etílicos y vinílicos.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado porque se utilizan unas enzimas escogidas entre el conjunto que se compone de las enzimas hidrolíticas, p.ej. las lipasas, esterasas o proteasas, de manera preferida las lipasas, de manera especialmente preferida la lipasa B procedente de *Candida antarctica*.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado porque como SiH-polisiloxano se emplea un compuesto de la fórmula general II

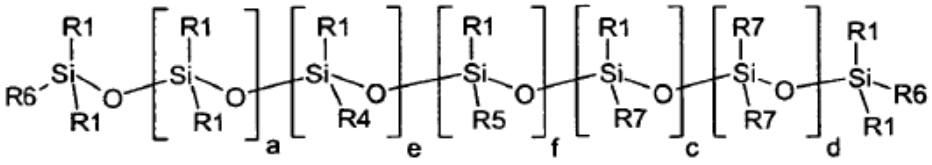


en la que se realiza que
N es **a** + **b** + **c** + **d** + 2 = de 3 hasta 850, de manera preferida de 6 hasta 160,
a es de 1 hasta 800, de manera preferida de 2 hasta 150,
b es de 0 hasta 400, de manera preferida de 2 hasta 75,
c es de 0 hasta 10, de manera preferida 0,
d es de 0 hasta 10, de manera preferida 0,
y en la que los radicales
R1 son, independientemente unos de otros, iguales o diferentes y se escogen entre el siguiente conjunto que se compone de grupos alquilo con 1 hasta 30 átomos de C, saturados o insaturados, eventualmente ramificados, radicales alcarilo con 7 hasta 30 átomos de C, radicales arilo con 6 hasta 30 átomos de C, de manera preferida grupos alquilo con 1 hasta 4 átomos de C o fenilo, en particular metilo,
R2 son, independientemente unos de otros, hidrógeno o **R1**,
R3 son, independientemente unos de otros, unos radicales iguales o diferentes de la fórmula general IIa.

11. Compuestos de la fórmula general I, caracterizados porque se realiza que **n** = **p** = 0, **W** = hidrógeno, **X** = hidrógeno o metilo, de manera preferida hidrógeno, **m** = **q** = 1, **o** = 2 hasta 100, de manera preferida de 3 hasta 100, y $\mathbf{R}_a = \mathbf{R}_{a14}$, siendo $\mathbf{R}_{a14}$ el radical alquilo de ácidos usuales en el comercio con 4 hasta 30 átomos de carbono o de ácidos grasos monobásicos constituidos sobre la base de aceites naturales, vegetales o animales, con 6 hasta 30 átomos de carbono, que se pueden presentar a solas o en mezcla, o de productos de policondensación de unos ácidos funcionalizados con hidroxi.

12. Compuestos de la fórmula general I, caracterizados porque se realiza que **n** = **o** = 0, **W** = hidrógeno, **m** = **p** = **q** = 1, **B** = $-CH_2-CH_2OH-CH_2-O-$, y $\mathbf{R}_a = \mathbf{R}_{a15}$, siendo $\mathbf{R}_{a15}$ el radical alquilo del ácido mirístico o del ácido graso de coco.

13. Compuestos de la fórmula general III,



(III)

caracterizados porque

N es a + c + d + e + f + 2 = de 3 hasta 850, de manera preferida de 6 hasta 160,

a es de 1 hasta 800, de manera preferida de 2 hasta 150,

c es de 0 hasta 10, de manera preferida 0,

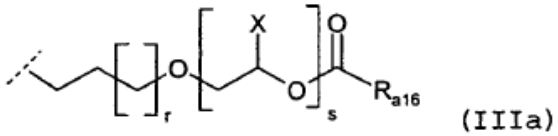
d es de 0 hasta 10, de manera preferida 0,

e es de 0 hasta 400, de manera preferida de 2 hasta 75,

f es de 0 hasta 400, de manera preferida de 0 hasta 75, así como los radicales

R1 son, independientemente unos de otros, iguales o diferentes y se escogen entre el conjunto que se compone de grupos alquilo con 1 hasta 30 átomos de C, saturados o insaturados, eventualmente ramificados, radicales alcarilo con 7 hasta 30 átomos de C, radicales arilo con 6 hasta 30 átomos de C, de manera preferida grupos alquilo con 1 hasta 4 átomos de C o fenilo,

R4 son, independientemente unos de otros, unos radicales de ésteres iguales o diferentes de la fórmula general IIIa



(IIIa)

en la que

r es 1 y

s es 1 ó

r es 3 y

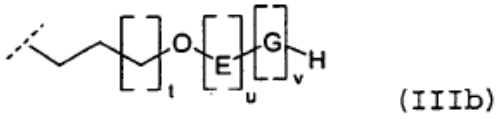
s es 0 y

los **X** son, independientemente unos de otros, unos radicales iguales o diferentes escogidos entre el conjunto que se compone de -H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ o -fenilo, de manera preferida hidrógeno, y los

$\mathbf{R}_{a16}$ son los radicales alquilo de unos ácidos grasos monobásicos constituidos sobre la base de de aceites naturales, vegetales o animales, con 6 hasta 30 átomos de C, en particular con 8 hasta 22 átomos de C, o

los **R5** son, independientemente unos de otros, grupos alquilo con 1 hasta 30 átomos de C,saturados o insaturados, eventualmente ramificados, o radicales alcarilo con 7 hasta 30 átomos de C, de manera preferida son grupos alquilo con 6 hasta 22 átomos de C, o

los **R**5 son los radicales de la fórmula general IIIb,



(IIIb)

en la que

t es de 1 hasta 28,

u es de 0 hasta 100,

E es un radical oxialquenilo de la fórmula general Ia,

v es de 0 hasta 20,

G para **v** = 1, es un radical oxialquenilo de la fórmula general Ib que se deriva del glicerol, o **G,** para **v** = 1, es el radical de la fórmula general Ic,

en la que

Y y **Z** son, independientemente unos de otros, unos radicales iguales o diferentes escogidos entre el conjunto que se compone de -H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ o $-CH_2OH$,

o **G**, para **v** ≥ 2, es un radical que se deriva de un poliglicerol,

los **R6** son, independientemente unos de otros, **R1**, **R4** o **R5**, estando **R1**, **R4** y **R5** definidos tal como anteriormente y **R6** = **R4**, cuando **e** = 0,

los **R7** son, independientemente unos de otros, unos radicales de la fórmula general IIIc

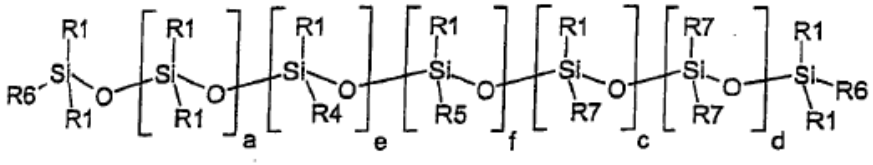
(IIIc),

estando
R1, **R4**, **R5** y **R6** definidos tal como anteriormente.

14. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizados porque
t es de 1 hasta 28, en particular 1 y
u es de 1 hasta 100, en particular de 1 hasta 20, de manera especialmente preferida 1 y
v es 0.

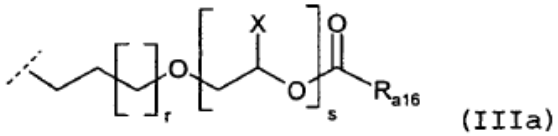
15. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizados porque
t es de 1 hasta 28, en particular 1 y
u es 0 y
v es de 1 hasta 20, en particular de 1 hasta 6, de manera especialmente preferida 1.

16. Compuestos de la fórmula general III,



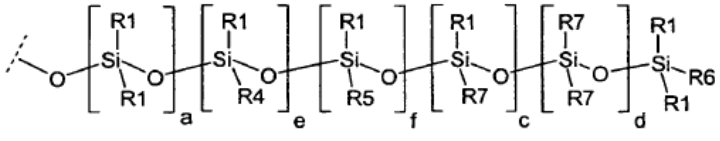
(III)

caracterizados porque
N es a + c + d + e + f + 2 = de 3 hasta 850, de manera preferida de 6 hasta 160,
a es de 1 hasta 800, de manera preferida de 2 hasta 150,
c es de 0 hasta 10, de manera preferida 0,
d es de 0 hasta 10, de manera preferida 0 y
e es de 0 hasta 400, de manera preferida de 2 hasta 75,
f es 0, así como los radicales
R1 son, independientemente unos de otros, iguales o diferentes y se escogen entre el conjunto que se compone de grupos alquilo con 1 hasta 30 átomos de C, saturados o insaturados, eventualmente ramificados, radicales alcarilo con 7 hasta 30 átomos de C, radicales arilo con 6 hasta 30 átomos de C, de manera preferida grupos alquilo con 1 hasta 4 átomos de C o fenilo,
R4 son, independientemente unos de otros, unos radicales de ésteres, iguales o diferentes, de la fórmula general IIIa



(IIIa)

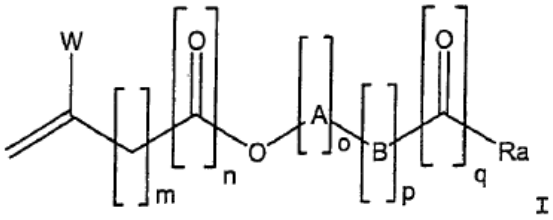
en la que
r es 1 y
s es de 2 hasta 100, de manera preferida de 3 hasta 80 y
los **X** son, independientemente unos de otros, unos radicales iguales o diferentes escogidos entre el conjunto que se compone de -H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ o -fenilo, de manera preferida hidrógeno o $-CH_3$, de manera especialmente preferida hidrógeno,
y los R_{a16} son los radicales alquilo de ácidos grasos monobásicos constituidos sobre la base de aceites naturales, vegetales o animales, con 6 hasta 30 átomos de carbono, en particular con 8 hasta 22 átomos de carbono,
los **R6** son, independientemente unos de otros, **R1** o **R4**, estando **R1** y **R4** definidos tal como anteriormente y **R6** es igual a **R4**, cuando **e** = 0,
los **R7** son, independientemente unos de otros, unos radicales iguales o diferentes de la fórmula general IIIc,



(IIIc),

realizándose que **R1**, **R4**, **R5** y **R6** están definidos tal como anteriormente.

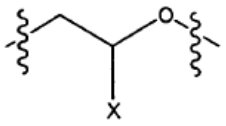
17. Compuestos, que se obtienen mediante la hidrosililación de los ésteres de la fórmula general I,



I

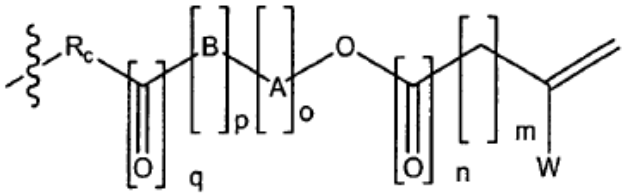
caracterizados porque

W es hidrógeno o metilo,
m es de 0 hasta 28, de manera preferida de 1 hasta 17,
n es 0 ó 1,
A es un radical oxialquenilo de la fórmula general Ia



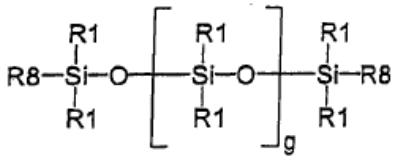
(Ia)

realizándose que
los **X** son, independientemente unos de otros, unos radicales iguales o diferentes escogidos entre el conjunto que se compone de -H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ o -fenilo, de manera preferida hidrógeno,
o es de 0 hasta 100,
p es 0,
q es 0 ó 1,
n + **q** es 1,
$\mathbf{R_a}$ = $\mathbf{R_{a2}}$ ó $\mathbf{R_{a3}}$,
$\mathbf{R_{a2}}$ es el radical de la fórmula general Id,



(Id)

$\mathbf{R_c}$ es un radical hidrocarbilo difuncional, saturado o insaturado, con 2 hasta 20 átomos de C,
$\mathbf{R_{a3}}$ es un radical alquilo lineal o ramificado, insaturado terminalmente, con 2 hasta 30 átomos de C, de manera preferida con 3 hasta 30 átomos de C, que lleva eventualmente grupos hidroxi y/o grupos hidroxi esterificados con ácidos carboxílicos y/u otros enlaces múltiples adicionales,
con siloxanos de la fórmula general V,



(V)

realizándose que
g es de 3 hasta 400,
los **R1** son, independientemente unos de otros, iguales o diferentes y se escogen entre el conjunto que se compone de grupos alquilo con 1 hasta 30 átomos de C, saturados o insaturados, de radicales alcarilo con 7 hasta 30 átomos de C y de radicales arilo con 6 hasta 30 átomos de C,
los **R8** son, independientemente unos de otros, **R1** o hidrógeno, siendo válido que en promedio son más radicales de hidrógeno,
en presencia de un catalizador activo para hidrosililación, siendo válido que la relación molar de las

funciones SiH del siloxano, referida a los enlaces dobles del éster, es de 0,8 a 1,2.

18. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizados porque
W es hidrógeno
m es de 0 hasta 28, de manera preferida de 1 hasta 17,
n es 1,
o es 0,
p es 0,
q es 0,
$\mathbf{R}_a$ es $\mathbf{R}_{a2}$.

19. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizados porque
W es hidrógeno
m es de 0 hasta 28, de manera preferida de 1 hasta 17,
n es 0,
o es 0,
p es 0,
q es 1,
$\mathbf{R}_a$ es $\mathbf{R}_{a2}$.

20. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizados porque
W es hidrógeno
m es de 0 hasta 28, de manera preferida de 1 hasta 17,
n es 0,
o es de 1 hasta 100,
X es hidrógeno o metilo, de manera preferida hidrógeno,
p es 0,
q es 1,
$\mathbf{R}_a$ es $\mathbf{R}_{a2}$.

21. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizados porque
W es hidrógeno
m es de 0 hasta 28, de manera preferida de 1 hasta 17, de manera especialmente preferida 1,
n es 0,
o es de 1 hasta 100, de manera preferida de 3 hasta 100,
X es hidrógeno o metilo, de manera preferida hidrógeno,
p es 0,
q es 1,
$\mathbf{R}_a$ es $\mathbf{R}_{a3}$.