

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 375 312**

(51) Int. Cl.:

C08G 77/08 (2006.01)

C08G 77/16 (2006.01)

C08G 77/42 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **07120543 .9**

(96) Fecha de presentación: **13.11.2007**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1935920**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **25.06.2008**

(54)

Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA REACCIÓN DE POLIORGANOSILOXANOS Y SU USO.**

(30)

Prioridad:
22.12.2006 DE 102006061353

(73)

Titular/es:
**EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH
GOLDSCHMIDTSTRASSE 100
45127 ESSEN, DE**

(45)

Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.02.2012

(72)

Inventor/es:
**Neumann, Thomas y
Knott, Wilfried**

(45)

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.02.2012

(74)

Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 375 312 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

Procedimiento para la reacción de poliorganosiloxanos y su uso

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la reacción de poliorganosiloxanos, en el que un átomo de hidrógeno unido al silicio es reemplazado por un radical alcoholato, así como a poliorganosiloxanos sustituidos preparados según este procedimiento y a su uso.
- 10 Los poliorganosiloxanos se preparan industrialmente, según el estado conocido de la técnica, a través de la denominada vía del clorosiloxano. En la vía del clorosiloxano, poliorganosiloxanos sustituidos con cloro en el silicio se hacen reaccionar con alcoholes bajo formación de poliorganosiloxanos sustituidos con alcoxi. Este procedimiento conduce forzosamente a considerables cantidades de residuos de ácido clorhídrico que determinan problemas ecológicos así como costes considerables en la separación.
- 15 En los documentos DE 103 12 636, DE 10 2004 039 911, DE 103 59 764, DE 10 2004 024 009, DE 10 2004 034 740, DE 10 2005 002 716, DE 10 2006 008 387, DE 10 2005 001 039, DE 103 12 636, DE 10 2005 051 939 se describen compuestos en los que se recogen poliorganosiloxanos con alcoholes bajo formación de poliorganosiloxanos sustituidos con alcoxi, su uso así como un procedimiento para su preparación.
- 20 En el documento DE 103 12 636 se reivindica un procedimiento para la reacción de poliorganosiloxanos con contenido en unidades $\equiv\text{Si}(\text{H})$ con al menos un alcohol, el cual se caracteriza porque en una etapa del procedimiento y bajo el empleo de uno o varios compuestos de elementos del grupo principal III o del grupo secundario 3 en calidad de catalizador, átomos de hidrógeno presentes en las unidades de $(\text{H})\text{Si}\equiv$ del poliorganosiloxano son reemplazados, en parte o por completo, por radicales alcoholato de los alcoholes empleados.
- 25 De acuerdo con la enseñanza de esta cita bibliográfica, también se pueden preparar poliorganosiloxanos parcialmente sustituidos, los cuales, junto a las unidades Si-O-C sustituidas, presentan además unidades $\equiv\text{Si}(\text{H})$ que no han reaccionado. Para ello, la relación molar de grupos $\equiv\text{Si}(\text{H})$ a grupos alcohol se ajusta preferiblemente en un intervalo de 1:0,1 a 1:0,99 equivalentes molares.
- 30 Mediante una reacción de este tipo en una relación subestequiométrica debe conservarse un resto de una función $\equiv\text{Si}(\text{H})$ que no ha reaccionado, el cual, en una etapa subsiguiente, por ejemplo en una reacción de hidrosililación en la que se forma un enlace silicio-carbono, puede ser hecho reaccionar con el fin de preparar productos mixtos.
- 35 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que, apartándose del estado de la técnica divulgado, se deduce un acceso a poliorganosiloxanos organiloxi-sustituidos (alcoxi-sustituidos) de elevado peso molecular y enlazados a SiOC, cuando se hacen reaccionar compuestos de organilhidroxi con un exceso estequiométrico de hidrógeno-poli- y/u oligo-siloxanos en posición extrema y/o lateral en presencia de uno o varios compuestos de elementos del grupo principal III y/o del grupo secundario 3 en calidad de catalizador, y luego, después de haber tenido lugar por completo la reacción del componente organilhidroxi (componente alcohol), se continúa con la reacción hasta que ya no puedan ser detectados por volumetría de gases grupos $\equiv\text{Si}(\text{H})$. La determinación del valor de $\equiv\text{Si}(\text{H})$ por volumetría de gases tiene lugar mediante la descomposición inducida por alcoholato de una muestra, según procedimientos establecidos.
- 40 De forma imprevisible para el experto en la materia, de esta manera se obtienen estructuras que, en calidad de estabilizadores, presentan propiedades inesperadamente mejores en la preparación de espumas de poliuretano (espumas de PU), en particular espumas duras de PU. Además, de esta manera se obtienen estructuras que encuentran aplicación en calidad de desespumantes en el sector de los barnices y pinturas.
- 45 Por lo tanto, un objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de poliorganosiloxanos alcoxi-sustituidos y enlazados a SiOC, mediante reacción de compuestos de organilhidroxi con un exceso estequiométrico de hidrógeno-poli- y/u oligo-siloxanos en posición extrema y/o lateral en presencia de uno o varios compuestos de elementos del grupo principal III y/o del grupo secundario 3 en calidad de catalizador, el cual se caracteriza porque, después de haber tenido lugar por completo la reacción del componente organilhidroxi (componente alcohol), se continúa con la reacción hasta que ya no puedan ser detectados por volumetría de gases grupos $\equiv\text{Si}(\text{H})$.
- 50 Otro objeto de la invención son poliorganosiloxanos alcoxi-sustituidos y enlazados a SiOC, preparados conforme al procedimiento anterior.

Otro objeto de la invención es el uso de los compuestos preparados conforme al procedimiento de acuerdo con la invención en calidad de aditivos tensioactivos para la producción de espumas de poliuretano tales como, por

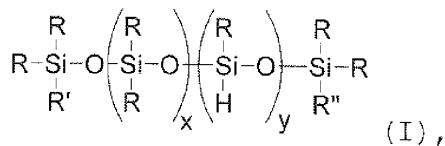
ejemplo, espumas de poliuretano-éter.

Otro objeto de la invención es el uso de los compuestos preparados conforme al procedimiento de acuerdo con la invención en calidad de aditivos tensioactivos para la producción de desespumantes en el sector de barnices y pinturas, para el apresto de materiales textiles, en calidad de aditivos para materiales sintéticos o en el sector de las pinturas para obras, en calidad de aditivos en revestimientos que endurecen por radiación, en particular tintas de imprenta.

Otros objetos de la invención se caracterizan por las reivindicaciones.

Según esto, misión de la presente invención era, en primer lugar, proporcionar un procedimiento para la preparación de poliorganosiloxanos sustituidos, con el cual, evitando los inconvenientes del estado conocido de la técnica, de forma exenta de cloro y, eventualmente exenta de disolvente, y utilizando un exceso estequiométrico de hidrógeno-poli- y/u oligo-siloxanos en posición extrema y/o lateral, en la reacción con componentes organohidroxi pueden enlazarse grupos organiloxi hasta que en el producto formado ya no puedan ser detectados por volumetría de gases grupos $\equiv\text{Si}(\text{H})$.

Este problema se resuelve de acuerdo con la invención mediante un procedimiento para la reacción de poliorganosiloxanos con contenido en unidades $\equiv\text{Si}(\text{H})$ de la fórmula general (I)



en la que

al menos un átomo de hidrógeno está unido a un átomo de silicio,

R representa uno o varios radicales iguales o diferentes, elegidos de radicales alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo lineales o ramificados, saturados, insaturados una o varias veces, con 1 a 20, en particular 1 a 10 átomos de carbono, grupos halogenoalquilo con 1 a 20 átomos de carbono, grupos siloxi y grupos triorganosiloxi,

R' y R'', independientemente uno de otro, representan H o R,

x representa un número entero de 0 a 300,

y representa un número entero de 0 a 100,

con al menos un alcohol el cual se elige del grupo de los mono- o poli-alcoholes lineales o ramificados, saturados, insaturados una o varias veces, aromáticos, alifático-aromáticos, poliéster-mono- o poliéster-poli-alcoholes, aminoalcoholes, en particular N-alquil-, arilamino-EO-, -PO-alcoholes, N-alquil- o arilamino-alcoholes, monoalcoxilatos o polialcoxilatos (met)acrilados una o varias veces, (met)acrilatos de hidroxialquilo, acrilatos de hidroxialquilo, mono- o poli-alcoholes halogenados, poliéster-monoalcoholes, poliéster-polialcoholes, monoalcoxilatos o polialcoxilatos fluorados o perfluorados, así como sus mezclas, con un exceso estequiométrico de poliorganosiloxanos con contenido en unidades $\equiv\text{Si}(\text{H})$ de la fórmula general (I), en presencia de uno o varios compuestos de elementos del grupo principal III y/o del grupo secundario 3 en calidad de catalizador, el cual se caracteriza porque la reacción se continúa llevando a cabo, después de haber tenido lugar por completo la reacción del componente alcohol, hasta que ya no puedan ser detectados por volumetría de gases grupos $\equiv\text{Si}(\text{H})$.

Se ha de destacar que en el caso de emplear alcoholes insaturados, no tiene lugar reacción alguna de la función $\equiv\text{Si}(\text{H})$ en el doble enlace. De esta manera, se pueden preparar productos de reacción enlazados a SiOC insaturados.

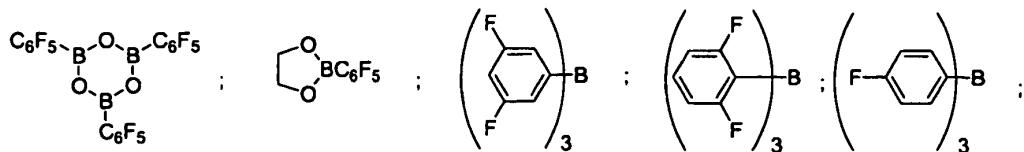
En calidad de catalizadores activos en el sentido de la presente invención se prefieren, bajo los compuestos de elementos de ácido de Lewis del grupo principal III, en particular el compuesto de elemento con contenido en boro y/o con contenido en aluminio. De los compuestos de elementos de ácido de Lewis del grupo secundario 3 se prefieren particularmente ácidos de Lewis con contenido en escandio, con contenido en ytrio, con contenido en lantano y/o con contenido en lantanoídes. De acuerdo con la invención, los compuestos de elementos del grupo principal III y/o del grupo secundario 3 son empleados, de manera particularmente preferida, en calidad de haluros,

compuestos de alquilo, compuestos cicloalifáticos y/o heterocíclicos con contenido en flúor.

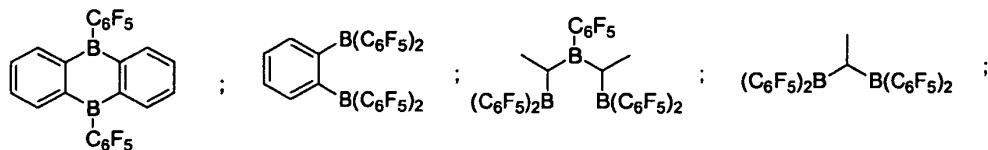
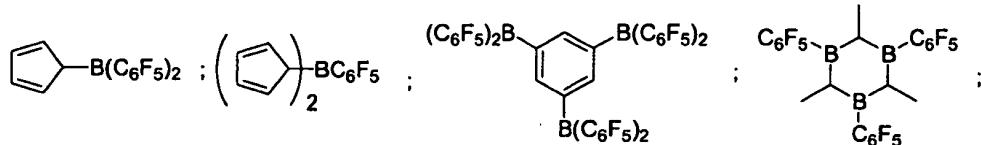
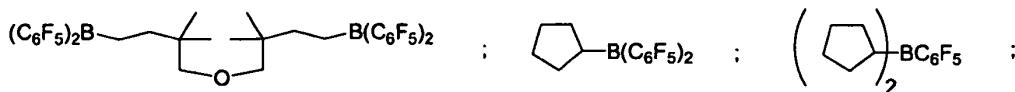
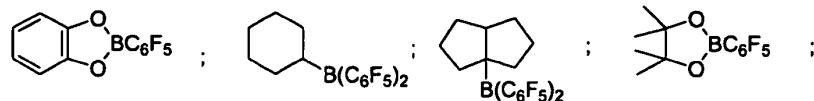
Una forma de realización preferida de la invención prevé que en calidad de compuestos de los elementos del grupo principal III se empleen catalizadores con contenido en boro, en particular haluros, compuestos de alquilo, compuestos cicloalifáticos y/o heterocíclicos con contenido en fluoro.

- 5 Una forma de realización preferida de la invención prevé que se empleen compuestos orgánicos de boro fluorados y/o no fluorados, en particular aquellos que se elijan del grupo consistente en:

(C_5F_4) $(C_6F_5)_2B$; $(C_5F_4)_3B$; $(C_6F_5)BF_2$; $BF(C_6F_5)_2$; $B(C_6F_5)_3$; $BCl_2(C_6F_5)$; $BCl(C_6F_5)_2$; $B(C_6H_5)(C_6F_5)_2$; $B(Ph)_2(C_6F_5)$; $[C_6H_4(mCF_3)_3]B$; $[C_6H_4(pOCF_3)_3]B$; $(C_6F_5)B(OH)_2$; $(C_6F_5)_2BOH$; $(C_6F_5)_2BH$; $(C_6F_5)BH_2$; $(C_7H_{11})B(C_6F_5)_2$; $(C_8H_{14}B)(C_6F_5)$; $(C_6F_5)_2B(OC_2H_5)$; $(C_6F_5)_2B-CH_2CH_2Si(CH_3)_3$;



10



- 15 en particular tris(perfluorotriphenylborano) [1109-15-5], trifluoruro-eterato de boro [109-63-7], complejo de borano-trifenilfosfina [2049-55-0], trifenilborano [960-71-4], trietilborano [97-94-9] y tricloruro de boro [10294-34-5], tris(pentafluorofenil)-boroxina (9Cl) [223440-98-0], 4,4,5,5-tetrametil-2-(pentafluorofenil)-1,3,2-dioxaborolano (9Cl) [325142-81-2], 2-(pentafluorofenil)-1,3,2-dioxaborolano (9Cl) [336880-93-4], bis(pentafluorofenil)ciclohexilborano (245043-30-5), di-2,4-ciclopentadien-1-il (pentafluorofenil)-borano (9Cl) [336881-03-9], (hexahidro-3a(1H)-pentalenil)bis(pentafluorofenil)borano (9Cl) [336880-98-9], 1,3-[2-[bis(pentafluorofenil)boril]-etil]tetrametildisiloxano [336880-99-0], 2,4,6-tris(pentafluorofenil)borazina (7Cl, 8Cl, 9Cl) [1110-39-0], 1,2-dihidro-2-(pentafluorofenil)-1,2-azaborina (9Cl) [336880-94-5], 2-(pentafluorofenil)-1,3,2-benzodioxaborol (9Cl) [336880-96-7], tris(4-trifluorometoxifenil)borano [336880-95-6], tris(3-trifluorometilfenil)borano [24455-00-3], tris(4-fluorofenil)borano [47196-74-7], tris(2,6-difluorofenil)borano [146355-09-1], tris(3,5-difluorofenil)borano [154735-09-8], trifeniltetraquis(pentafluorofenil)borato de metilio [136040-19-2], tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilino así como mezclas de los catalizadores precedentes.

Otra forma de realización preferida de la invención prevé emplear compuestos de organoaluminio fluorados y/o no fluorados, en particular aquellos que se eligen de:

AlCl₃ [7446-70-0], acetil-acetonato de aluminio [13963-57-0], AlF₃ [7784-18-1], trifluorometanosulfonato de aluminio [74974-61-1], cloruro de di-i-butilaluminio [1779-25-5], hidruro de di-i-butilaluminio [1191-15-7], trietilalumino [97-83-8], así como sus mezclas.

Otra forma de realización preferida de la invención prevé emplear compuestos de organoescandio fluorados y/o no fluorados, en particular aquellos que se eligen del grupo consistente en:

Cloruro de escandio (III) [10361-84-9], fluoruro de escandio (III) [13709-47-2], hexafluoroacetil-acetonato de escandio (III) [18990-42-6], trifluorometanosulfonato de escandio (III) [144026-79-9], tris(ciclopentadienil)escandio [1298-54-0] así como sus mezclas.

Otra forma de realización preferida de la invención prevé emplear compuestos de organoytrio fluorados y/o no fluorados, en particular aquellos que se eligen del grupo consistente en:

tris(ciclopentadienil)ytrio [1294-07-1], cloruro de ytrio (III) [10361-92-9], fluoruro de ytrio (III) [13709-49-4], hexafluoroacetil-acetonato de ytrio (III) [18911-76-7], naftenato de ytrio (III) [61790-20-3] así como sus mezclas.

Otra forma de realización preferida de la invención prevé emplear compuestos de organolantano fluorados y/o no fluorados, en particular aquellos que se eligen del grupo consistente en:

Cloruro de lantano (III) [10099-58-8], fluoruro de lantano (III) [13709-38-1], yoduro de lantano (III) [13813-22-4], trifluorometanosulfonato de lantano (III) [52093-26-2], tris(ciclopentadienil)lantano [1272-23-7] así como sus mezclas.

Otra forma de realización preferida de la invención prevé emplear compuestos de organolantanoides fluorados y/o no fluorados, en particular aquellos que se eligen del grupo consistente en:

Bromuro de cerio (III) [14457-87-5], cloruro de cerio (III) [7790-86-5], fluoruro de cerio (III) [7758-88-5], fluoruro de cerio (IV) [60627-09-0], trifluoroacetil-acetonato de cerio (III) [18078-37-0], tris(ciclopentadienil)cerio [1298-53-9], fluoruro de europio (III) [13765-25-8], cloruro de europio (II) [13769-20-5], hexafluoroacetil-acetonato de presodimio (III) [47814-20-0], fluoruro de presodimio (III) [13709-46-1], trifluoroacetil-acetonato de presodimio (III) [59991-56-9], cloruro de samario (III) [10361-82-7], fluoruro de samario (III) [13765-24-7], naftenato de samario (III) [61790-20-3], trifluoroacetil-acetonato de samario (III) [23301-82-8], fluoruro de yterbio (III) [13760-80-8], trifluorometanosulfonato de yterbio (III) [54761-04-5], tris(ciclopentadienil)yterbio [1295-20-1] así como sus mezclas.

En este caso, el catalizador puede emplearse de forma homogénea o como un catalizador heterogéneo. Asimismo es posible en el sentido de la invención una ejecución en forma de una catálisis heterogénea homogeneizada o bien homogénea heterogeneizada.

En el procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse básicamente cualquier compuesto orgánico alcoholílico que presente grupos hidroxilo, incluidos los monoalcoholes, dioles, trioles, polioles, aminoalcoholes, alcoholes fluorados y otros alcoholes sustituidos arbitrarios y, por ejemplo, ácidos hidroxicarboxílicos y sus respectivos derivados. Son particularmente preferidos etanol así como poliéster-alcoholes funcionalizados con óxido de propileno u óxido de etileno que, por ejemplo, se iniciaron con alcohol butílico, alcohol alifílico o nonilfenol, así como poliéster-alcoholes con contenido en óxido de estireno y/o con contenido en óxido de butileno. Además, se prefieren de manera particularmente preferida aminoalcoholes. Además, se prefieren de manera particularmente preferida (met)acrilatos de hidroxialquilo, poliéster-(met)acrilatos de alquilo, acrilatos de hidroxialquilo, poliéster-acrilatos de alquilo. Una ventaja de estos alcoholes es que con ellos es posible un modo de proceder particularmente rentable.

El alcohol se emplea preferiblemente en un defecto estequiométrico. De manera particularmente preferida, en el procedimiento de acuerdo con la invención se ajusta la relación molar de grupos SiH a grupos alcohol en el intervalo de 1 : 0,1 hasta 1 : 0,99, preferiblemente en el intervalo de 1 : 0,5 a 1 : 0,99, en particular en el intervalo de 1 : 0,7 a 0,95 equivalentes molares.

Poliorganosiloxanos empleados en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden estar puramente en posición terminal, es decir, los grupos $\equiv\text{Si}(\text{H})$ se encuentran únicamente en los grupos de cabeza de la cadena de polisiloxano, puramente en posición lateral, es decir los grupos $\equiv\text{Si}(\text{H})$ se encuentran únicamente en el interior, pero no en los grupos de cabeza de la cadena de polisiloxano, o pueden estar en posición mixta.

De igual manera y de forma muy particularmente preferida, en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse polidimetil-hidrogenosiloxanos a modo de peine, α,ω -disustituidos y mixtos de la fórmula general (I).

Muy particularmente preferido es, por ejemplo, el empleo de poliorganosiloxanos de la siguiente fórmula (II)



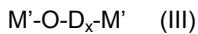
5 en donde

M representa trialquilsililo, en particular trimetilsililo,

D_x representa $(\text{dialquilsiloxi})_x$, en particular $(\text{dimetilsiloxi})_x$ y

D'_y representa $(-\text{O}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{H})_y-$.

10 Asimismo muy particularmente preferido es, por ejemplo, el empleo de poliorganosiloxanos de la siguiente fórmula (III)

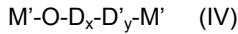


en donde

M' representa dialquil(hidrógeno)sililo, en particular dimetilhidrogenosililo y

D_x representa $(\text{dialquilsiloxi})_x$, en particular $(\text{dimetilsiloxi})_x$.

15 Asimismo muy particularmente preferido es, por ejemplo, el empleo de poliorganosiloxanos de la siguiente fórmula (IV)



en donde

M' representa dialquil(hidrógeno)sililo, en particular dimetilhidrogenosililo,

20 D_x representa $(\text{dialquilsiloxi})_x$, en particular $(\text{dimetilsiloxi})_x$ y

D'_y representa $(-\text{O}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{H})_y-$.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo sin disolventes, lo cual, en particular para la realización a gran escala, representa, bajo aspectos rentables y ecológicos, una considerable ventaja con respecto al procedimiento del estado conocido de la técnica.

25 Otra forma de realización de la presente invención se refiere a poliorganosiloxanos que se pueden obtener mediante un procedimiento de acuerdo con la invención.

En contraposición al procedimiento según el estado conocido de la técnica, conforme a la invención se pueden preparar poliorganosiloxanos que fueron sustituidos con grupos organiloxi y/o grupos amino-organiloxi y que no están impurificados con ácido clorhídrico procedente de la reacción de sustitución, cloruro de hidrógeno o bien cloruros correspondientes a sus productos de neutralización. Esto simplifica considerablemente un tratamiento ulterior o tratamiento. Por ejemplo, se suprime una compleja separación por filtración del producto de neutralización con contenido en cloruro, por ejemplo en forma de cloruro de amonio. Junto a la renuncia de productos de neutralización en el sentido antes mencionado y a la renuncia de coadyuvantes de filtración, no resultan pérdidas de producto por los productos adheridos a la sal o, eventualmente, también al coadyuvante de filtración

35 Por lo tanto, con el procedimiento de acuerdo con la invención se ha encontrado una vía para preparar poliorganosiloxanos que contengan radicales unitarios o mixtos enlazados a Si-O-C en posición terminal y/o en posición lateral, elegidos a partir de mono- o poli-alcoholes lineales o ramificados, saturados, insaturados una vez o varias veces, aromáticos, alifático-aromáticos, (met)acrilatos de hidroxialquilo, poliéster-(met)acrilatos de alquilo, acrilatos de hidroxialquilo, poliéster-acrilatos de alquilo, poliéteres, poliéster-alcoholes o aminoalcoholes, en particular

N-alquil-, arilamino-EO, -PO-alcoholes, N-alquil- o aril-aminoalcoholes o mezclas de los mismos, que estén exentos de las impurezas mencionadas, en particular componentes residuales de ácido clorhídrico y productos de neutralización que contengan cloruro.

En este caso, son particularmente preferidos poliorganosiloxanos en los que los radicales se elijan de alcoholes sencillos tales como metanol, etanol, 1H-pentadecafluoro-1-octanol, etc. y butilpoliéteres, alilpoliéteres, nonilfenolpoliéteres, metilpoliéteres, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, bisómero PEA 6, dicaprolactona monoacrilada (Sartomer SR 495), triacrilato de pentaeritritol y/o aminopolímeros.

Los poliorganosiloxanos de acuerdo con la invención pueden utilizarse, en otra forma de realización de la invención, preferiblemente para el apresto de materiales textiles, como aditivos para materiales sintéticos o en el sector de las pinturas para obras, como aditivos en revestimientos que endurecen por radiación, en particular tintas de impresión, y/o como estabilizadores de espumas de poliuretano.

Ejemplos de realización:

Siloxanos:

En el caso de los siloxanos se trataba, por lo general, de siloxanos puramente en posición terminal (por ejemplo: M'-O-D₁₃-M') o de siloxanos puramente en posición lateral (por ejemplo: M'-O-D'₅-D₂₂-M').

Alcoholes:

Los poliéter-alcoholes fueron liberados de trazas de agua residual antes de su empleo mediante una destilación en vacío.

Catalizador con contenido en boro:

El catalizador se empleó, tal como se puede obtener comercialmente, es decir sin tratamiento ulterior ni purificación.

Realización de la reacción:

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo gas protector. Durante la reacción se formaba hidrógeno que fue desviado a través de un contador de burbujas. Se diferenciaron tres tipos de realización de la reacción.

Realización de la reacción (A):

Carga previa poliéter/alcohol, calentamiento hasta la temperatura de reacción, adición de catalizador y subsiguiente adición gota a gota del siloxano bajo control de la temperatura.

Realización de la reacción (B):

Carga previa siloxano, calentamiento hasta la temperatura de reacción, adición de catalizador y subsiguiente adición gota a gota del poliéter/alcohol bajo control de la temperatura.

Realización de la reacción (C):

Carga de siloxano y poliéter/alcohol, calentamiento hasta la temperatura de reacción, adición del catalizador y realización de la reacción.

Análisis:

La conversión se determinó mediante la determinación de las funciones SiH residuales por medio de una determinación de hidrógeno volumétrica de gases [datos de la conversión en %; valor de SiH en val/kg de sustancia de ensayo]. Se recurrió al índice de yodo, consumo de yodo por parte de la reacción con un doble enlace, para la determinación de las valencias de doble enlace [índice de yodo indicado en g de I₂/100 g de sustancia de ensayo]. El índice de OH se determinó mediante la reacción de anhídrido ftálico con grupos hidroxi libres. El ácido libre se volvió a titular con una disolución de base [índice de OH indicado en mg de KOH/g de sustancia de ensayo]. La viscosidad se determinó en un viscosímetro de caída de bola (método DIN 53015).

En lo que sigue se describen primeramente reacciones de los hidrogenosiloxanos en posición terminal y luego la reacción de un siloxano en posición lateral.

A) Reacciones de α,ω -hidrogenosiloxanos en una hidrosililación deshidrogenativa

Ejemplo 1:

5 Reacción de M'-O-D13-M'-siloxano con un defecto de butil-poliéter utilizando tris(perfluorotrifenilborano)

Se hicieron reaccionar 100 g de M'-O-D13-M'-siloxano (valor de SiH 1,77 val/kg) con 269,3 g de un poliéter puramente con contenido en PO (óxido de propileno), iniciado con alcohol butílico (masa molar media de 1.900 g/mol) con un índice de OH de 29,5. El poliéter se empleó con un defecto de 20% en moles referido al valor de SiH. Según la realización de la reacción (A) se añadieron, a 95°C, 0,17 g de tris(perfluorotrifenilborano) correspondientes a 0,19% en moles, referido al valor de SiH. Aproximadamente 180 min después de finalizada la dosificación de siloxano, la conversión se encontraba, de manera correspondiente al método del valor de SiH, en 99,8%. El producto tenía una viscosidad de 446 mPas.

Ejemplo 2:

Reacción de M'-O-D13-M'-siloxano con un defecto de butil-poliéter utilizando tris(perfluorotrifenilborano)

15 Se hicieron reaccionar 100 g de M'-O-D13-M'-siloxano (valor de SiH 1,77 val/kg) con 269,3 g de un poliéter puramente con contenido en PO (óxido de propileno), iniciado con alcohol butílico (masa molar media de 1.900 g/mol) con un índice de OH de 29,5. El poliéter se empleó con un defecto de 20% en moles referido al valor de SiH. Según la realización de la reacción (C) se añadieron, a 95°C, 0,11 g de tris(perfluorotrifenilborato) correspondientes a 0,12% en moles, referido al valor de SiH. Aproximadamente 60 min después de finalizada la dosificación de siloxano, la conversión se encontraba, de manera correspondiente al método del valor de SiH, en 100%. El producto tenía una viscosidad de 443 mPas.

Ejemplo Comparativo 1:

Reacción de M'-O-D13-M'-siloxano con un exceso de butil-poliéter utilizando tris(perfluorotrifenilborano)

25 Se hicieron reaccionar 80 g de M'-O-D13-M'-siloxano (valor de SiH 1,77 val/kg) con 296,2 g de un poliéter puramente con contenido en PO, iniciado con alcohol butílico (masa molar media de 1.900 g/mol) con un índice de OH de 29,5. El poliéter se empleó con un exceso de 10% en moles referido al valor de SiH. Según la realización de la reacción (A) se añadieron, a 95°C, 0,11 g de tris(perfluorotrifenilborano) correspondientes a 0,15% en moles, referido al valor de SiH. Aproximadamente 30 min después de finalizada la dosificación de siloxano, la conversión se encontraba, de manera correspondiente al método del valor de SiH, en 100%. El producto tenía una viscosidad de 389 mPas.

B) Reacciones de hidrogenosiloxanos en posición lateral en una hidrosililación deshidrogenativa

Ejemplo 3:

35 Reacción de M-O-D'5-D22-M-siloxano con un defecto de alilpoliéter utilizando tris(perfluorotrifenilborano)

Se hicieron reaccionar 50 g de M-O-D'5-D22-M-siloxano (valor de SiH 2,46 val/kg de SiH) con 82,7 g de un poliéter mixto con contenido en EO/PO, iniciado con alcohol alílico (masa molar media de 840 g/mol; la proporción de PO asciende a 26% en moles) con un índice de yodo de 30,2 g de I₂/100 g o con un índice de OH de 69,3 mg de KOH/g.

40 El poliéter se empleó con un defecto de 20% en moles referido al valor de SiH. Según la realización de la reacción (C) se añadieron, a 90°C, 0,31 g de tris(perfluorotrifenilborano), correspondientes a 0,5% en moles, referido al valor de SiH. Aproximadamente 120 min después de la adición del catalizador, la conversión según el método del valor SiH se encontraba en aproximadamente 100%. El producto tenía una viscosidad de 7245 mPas y un índice de yodo de 18,7 g de I₂/100 g (índice de yodo teórico 18,8 g de I₂/100 g correspondiente a dobles enlaces presentes de forma casi completa).

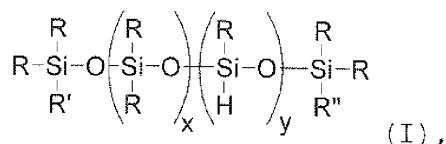
Ejemplo Comparativo 2:

50 Reacción de M-O-D'5-D22-M-siloxano con cantidades equimolares de alilpoliéter utilizando tris(perfluorotrifenilborano)

- Se hicieron reaccionar 50 g de M-O-D'5-D22-M-siloxano (valor de SiH 2,46 val/kg de SiH) con 103,4 g de un poliéter mixto con contenido en EO/PO, iniciado con alcohol alílico (masa molar media de 840 g/mol; la proporción de PO asciende a 26% en moles) con un índice de yodo de 30,2 g de I₂/100 g o con un índice de OH de 69,3 mg de KOH/g. El poliéter se empleó con un defecto de 0% en moles referido al valor de SiH. Según la realización de la reacción (C) se añadieron a 90°C 0,31 g de tris(perfluorotifenilborano), correspondientes a 0,5% en moles, referido al valor de SiH. Aproximadamente 180 min después de la adición del catalizador, la conversión según el método del valor de SiH se encontraba en aproximadamente 100%. El producto tenía una viscosidad de 371 mPas y un índice de yodo de 20,4 g de I₂/100 g (índice de yodo teórico 20,4 g de I₂/100 g correspondiente a dobles enlaces presentes de forma completa).
- 5

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la reacción de poliorganosiloxanos con contenido en unidades $\equiv\text{Si}(\text{H})$ de la fórmula general (I)



5

en la que

al menos un átomo de hidrógeno está unido a un átomo de silicio,

R representa uno o varios radicales iguales o diferentes, elegidos de radicales alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo lineales o ramificados, saturados, insaturados una o varias veces, con 1 a 20, en particular 1 a 10 átomos de carbono, grupos halogenoalquilo con 1 a 20 átomos de carbono, grupos siloxi y grupos triorganosiloxi,

R' y R'' , independientemente uno de otro, representan H o R ,

x representa un número entero de 0 a 300,

y representa un número entero de 0 a 100,

15 con al menos un alcohol el cual se elige del grupo de los mono- o poli-alcoholes lineales o ramificados, saturados, insaturados una o varias veces, aromáticos, alifático-aromáticos, poliéster-mono- o poliéster-poli-alcoholes, aminoalcoholes, en particular N-alquil-, arilamino-EO-, -PO-alcoholes, N-alquil- o arilamino-alcoholes, monoalcoxilatos o polialcoxilatos (met)acrilados una o varias veces, (met)acrilatos de hidroxialquilo, acrilatos de

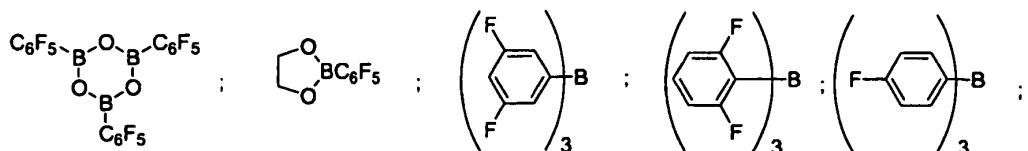
hidroxialquilo, mono- o poli-alcoholes halogenados, poliéster-monoalcoholes, poliéster-polialcoholes, monoalcoxilatos o polialcoxilatos fluorados o perfluorados, así como sus mezclas, con un exceso estequiométrico de poliorganosiloxanos con contenido en unidades $\equiv Si(H)$ de la fórmula general (I), en presencia de uno o varios compuestos de elementos del grupo principal III y/o del grupo secundario 3 en calidad de catalizador, el cual se caracteriza porque la reacción se continúa llevando a cabo, después de haber tenido lugar por completo la reacción del componente alcohol, hasta que ya no puedan ser detectados por volumetría de gases grupos $\equiv Si(H)$.

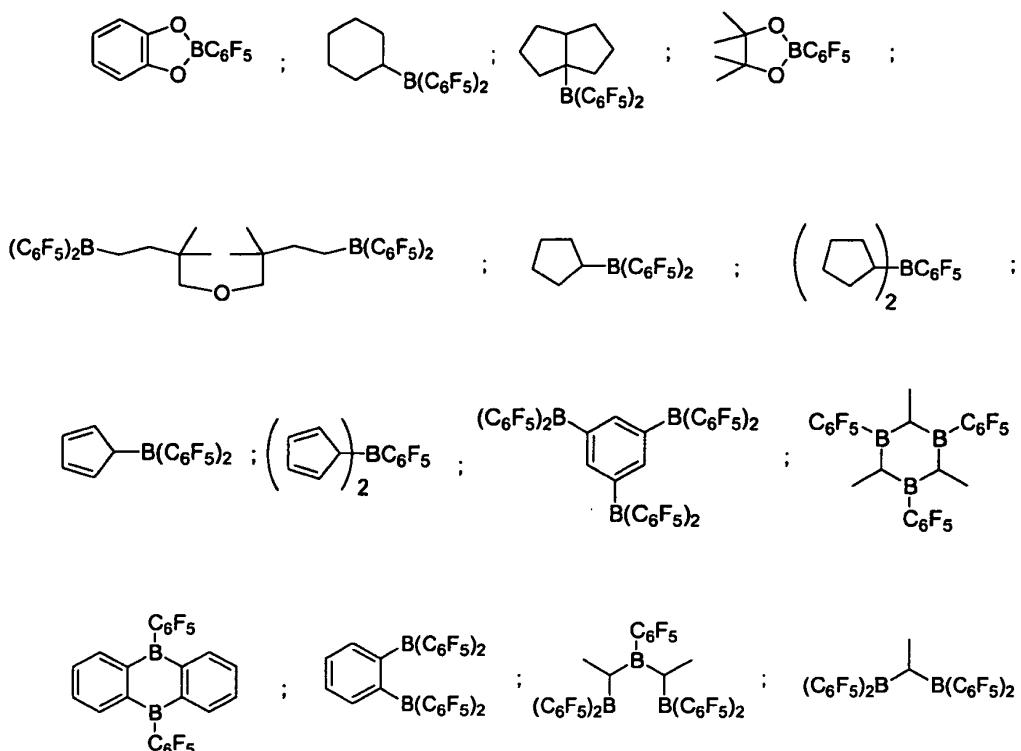
25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos de elementos del grupo principal III se emplean uno o varios catalizadores con contenido en boro.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como compuestos de elementos del grupo principal III se emplean haluros, compuestos de alquilo, compuestos cicloalifáticos y/o heterocíclicos con contenido en flúor.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque se emplea un catalizador el cual se selecciona del grupo consistente en

35 (C_5F_4) (C_6F_5)₂B; (C_5F_4)₃B; (C_6F_5)BF₂; BF(C_6F_5)₂; B(C_6F_5)₃; BCl₂(C_6F_5); BCl(C_6F_5)₂; B(C_6H_5) (C_6F_5)₂; B(Ph)₂(C_6F_5); [C_6H_4 (mCF₃)₃B; [C_6H_4 (pOCF₃)₃B; (C_6F_5) B(OH)₂; (C_6F_5)₂BOH; (C_6F_5)₂BH; (C_6F_5)BH₂; (C_7H_{11})B(C_6F_5)₂; (C_8H_{14} B) (C_6F_5); (C_6F_5)₂B(OC₂H₅); (C_6F_5)₂B-CH₂CH₂Si (CH_3)₃;





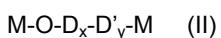
- 5 en particular tris(perfluorotrifenilborano), trifluoruro-eterato de boro, complejo de borano-trifenilfosfina, trifenilborano, trietilborano y tricloruro de boro, tris (pentafluorofenil)-boroxina (9Cl), 4,4,5,5-tetrametil-2-(pentafluorofenil)-1,3,2-dioxaborolano (9Cl), 2-(pentafluorofenil)-1,3,2-dioxaborolano (9Cl), bis(pentafluorofenil)ciclohexilborano, di-2,4-ciclopentadien-1-il(pentafluorofenil)-borano (9Cl), (hexahidro-3a(1H)-pentalenil) bis(pentafluorofenil)borano (9Cl), 1,3-[2-[bis(pentafluorofenil)boril]-etil]tetrametildisiloxano, 2,4,6-tris(pentafluorofenil)borazina (7Cl, 8Cl, 9Cl), 1,2-dihidro-2-(pentafluorofenil)-1,2-azaborina (9Cl), 2-(pentafluorofenil)-1,3,2-benzodioxaborol (9Cl), tris(4-trifluorometoxifenil)borano, tris(3-trifluorometilfenil)borano, tris(4-fluorofenil)borano, tris(2,6-difluorofenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano, trifeniltetraquis(pentafluorofenil)borato de metílio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio así como sus mezclas.

10 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se emplea un alcohol el cual se elige del grupo de metanol, etanol, alcoholes fluorados, butilpoliéter-alcoholes, alipolipoléter-alcoholes o nonilfenolpoliéter-alcoholes, poliéster-alcoholes con contenido en óxido de etileno y/o con contenido en óxido de propileno y/o con contenido en óxido de estireno y/o con contenido en óxido de butileno, aminoalcoholes, monoalcoxilatos o polialcoxilatos (met)acrilados una o varias veces, (met)acrilatos de hidroxialquilo, acrilatos de hidroxialquilo, mono- o poli-alcoholes halogenados, poliéster-monoalcoholes, poliéster-polialcoholes, monoalcoxilatos o polialcoxilatos fluorados o perfluorados, así como sus mezclas.

15 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se ajusta una relación molar de grupos $\equiv SiH$ a grupos alcohol en el intervalo de 1 : 0,1 a 1 : 0,99 equivalentes molares.

20 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se emplean poliorganosiloxanos que se eligen del grupo de los polidimetil-hidrogenosiloxanos a modo de peine y/o α,ω -disustituidos de la fórmula general (I).

25 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se emplean poliorganosiloxanos que se eligen de compuestos de la fórmula general (II)



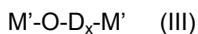
en donde

M representa trialquilsililo, en particular trimetilsililo,

D_x representa (dialquilsiloxi)_x, en particular (dimetilsiloxi)_x y

D'_y representa (-O(CH₃)Si(H)_y-).

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se emplean poliorganosiloxanos que se eligen de compuestos de la fórmula general (III)

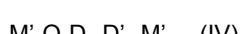


en donde

M' representa dialquil(hidrógeno)sililo, en particular dimetilhidrogenosililo y

10 D_x representa (dialquilsiloxi)_x, en particular (dimetilsiloxi)_x.

10 10.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se emplean poliorganosiloxanos que se eligen del grupo de la fórmula general (IV)



en donde

15 M' representa dialquil(hidrógeno)sililo, en particular dimetilhidrogenosililo,

D_x representa (dialquilsiloxi)_x, en particular (dimetilsiloxi)_x,

D'_y representa (-O(CH₃)Si(H)_y-).

20 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo sin disolventes.

12.- Poliorganosiloxanos, que se pueden obtener mediante un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11.

25 13.- Poliorganosiloxanos sustituidos según la reivindicación 12, que contienen radicales unitarios o mixtos enlazados a Si-O-C en posición terminal y/o en posición lateral, elegidos a partir de mono- o poli-alcoholes lineales o ramificados, saturados, insaturados una o varias veces, aromáticos, alifático-aromáticos, poliéteres, poliéter-alcoholes o aminoalcoholes, en particular N-alquil-, arilamino-EO, -PO-alcoholes, N-alquil- o aril-aminoalcoholes, monoalcoxilatos o polialcoxilatos (met)acrilados una o varias veces, (met)acrilatos de hidroxialquilo, acrilatos de hidroxialquilo, mono- o poli-alcoholes halogenados, poliéster-monoalcoholes, poliéster-polialcoholes, monoalcoxilatos o polialcoxilatos fluorados o perfluorados, o mezclas de los mismos, caracterizados porque están exentos de componentes residuales de ácido clorhídrico y productos de neutralización que contengan cloruro, caracterizados porque se emplean poliorganosiloxanos que se eligen del grupo de los polidimetil-hidrogenosiloxanos a modo de peine y/o α,ω-disustituidos de la fórmula general (I), o la reacción se lleva a cabo sin disolventes.

35 14.- Poliorganosiloxanos según la reivindicación 13, caracterizados porque los radicales se eligen de etoxi, butilpoliéteres, alilpoliéteres y nonilfenolpoliéteres, metilpoliéteres, poliéteres con contenido en óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de estireno y/u óxido de butileno, aminoalcoholes, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, bisómero PEA 6, dicaprolactona monoacrilada (Sartomer SR 495), triacrilato de pentaeritritol y/o aminopolímeros, así como mezclas de los mismos.

40 15.- Uso de poliorganosiloxanos según la reivindicación 12, para el apresto de materiales textiles, como aditivos para materiales sintéticos o en el sector de las pinturas para obras, como aditivos en revestimientos que endurecen por radiación, en particular tintas de impresión, y/o como estabilizadores de espumas de poliuretano.