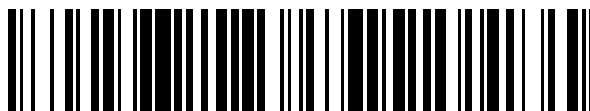


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 360**

51 Int. Cl.:
C08G 77/388 (2006.01)
C08G 77/26 (2006.01)
C08G 77/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03786401 .4**
96 Fecha de presentación: **09.12.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1569984**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.09.2005**

54 Título: **Polímeros de siloxano con unidades de unión a hidrógeno cuádruples**

30 Prioridad:
09.12.2002 EP 02080202
09.12.2002 US 431712 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.04.2012

73 Titular/es:
SUPRAPOLIX B.V.
EUTECH-PARK, MMP 1.29, HORSTEN 1
5612 AX EINDHOVEN, NL

72 Inventor/es:
BOSMAN, Anton, Willem;
JANSSEN, Henricus, Marie;
VAN GEMERT, Gaby, Maria, Leonarda;
VERSTEEGEN, Ronny, Mathieu;
MEIJER, Egbert, Willem y
SIJBESMA, Rintje, Pieter

74 Agente/Representante:
Tomas Gil, Tesifonte Enrique

ES 2 378 360 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros de siloxano con unidades de unión a hidrógeno cuádruples

5 Campo de la invención

10 [0001] La invención se refiere a la síntesis de polímeros de siloxano conteniendo grupos de unión a hidrógeno cuádruples autocomplementarios (unidades 4H). Los polímeros resultantes muestran características nuevas únicas que se originan de interacciones físicas reversibles entre las cadenas de polisiloxano que se basan en las interacciones (supramoleculares) entre las unidades 4H. Los polisiloxanos en esta invención muestran propiedades de material sin precedentes y se usan como agentes gelificantes para fluidos de silicona. Los geles resultantes son claros y muestran propiedades de material buenas, mientras tienen contenidos de fluido de silicona altos sin precedentes.

15 Antecedentes y descripción de la invención

20 [0002] Esta invención se refiere a polímeros a base de siloxano (polisiloxanos) con arquitecturas diferentes y pesos moleculares que contienen unidades que son capaces de formar puentes de H fuertes entre sí conduciendo a interacciones físicas reversibles entre cadenas de polímeros diferentes a granel y en la solución. Las interacciones de puente de H supramoleculares son específicas, ya que existen entre unidades autocomplementarias con 4 enlaces de hidrógeno en una fila (es decir, unidades 4H), y la acción de estas unidades 4H produce características de material superiores. Para detalles de la unidad 4H, ver Sijbesma et al. WO 98/14505 ; *Science*, 278, 1601.

25 [0003] Aunque varios polímeros telequéricos han sido modificados con unidades 4H antes (Folmer, B.J.B. et al., *Adv. Mater.* 2000, Vol. 12, 874), solo un ejemplo de un polisiloxano telequérico de peso molecular bajo modificado con unidades 4H se ha descrito previamente en la patente WO 98/14505; (más tarde publicado en Hirschberg et al., *Macromolecules* 1999, Vol. 32, 2696). El inconveniente principal del polímero de polisiloxano descrito en esta patente es elaborar un procedimiento para acoplar la unidad 4H al polímero en el que un procedimiento de protección/desprotección es necesario. Por otra parte, el polímero resultante contiene solo dos unidades 4H en ambas extremidades y tiene un peso molecular limitado.

30 [0004] Esta invención se relaciona posteriormente con el uso de polisiloxanos funcionalizados con unidades 4H como agentes gelificantes para fluidos de silicona (por ejemplo, líquidos de silicona volátiles o no volátiles). Los geles resultantes son claros y contienen cantidades pequeñas de agentes gelificantes; sus características físicas se pueden ajustar seleccionando la unidad 4H de polisiloxano modificado correcta o combinando un conjunto de tales polisiloxanos. Por otra parte, los geles preparados se pueden usar en aplicaciones de cuidado personal, por ejemplo, como portadores de ingredientes cosméticos o dermatológicos activos para obtener composiciones cosméticas o dermatológicas activas. Formas de realización particulares de la presente invención son composiciones de cuidado de la piel como desodorante y composiciones antitranspirantes, composiciones de protección solar y composiciones de cuidado del cabello.

40 [0005] Debido a que geles basados en siliconas volátiles (ciclometiconas) reducen adhesividad y pegajosidad de formulaciones cosméticas y dermatológicas, ha habido una necesidad creciente de composiciones cosméticas o dermatológicas con contenido de ciclometicona alto. En la pat. US n° 5,500,209 esto se ha conseguido usando poliamidas como agente gelificante, no obstante, solo cantidades limitadas de ciclometiconas pueden añadirse debido a la inmiscibilidad con la poliamida y la alta cristalinidad de la poliamida.

45 [0006] Para mejorar la miscibilidad con fluidos de silicona, poliamidas con bloques de polisiloxano se han preparado, como se describe en la pat. US n° 5, 874,069, y la pat. US n° 6,353,076B1. Inconvenientes de estas invenciones son las características de gelificación pobres en comparación con los gelificantes descritos aquí, debido a las interacciones relativamente débiles entre poliamidas diferentes. Como consecuencia, polímeros de peso molecular alto se deben usar para obtener geles estables, la cantidad de agente gelificante tiene que ser alta y constructores de viscosidad sin silicona deben añadirse.

50 [0007] En la pat. US n° 5, 919,441 polímeros de urea de siloxano de cadena principal se usan con segmentos de polisiloxano y segmentos polares con grupos de urea, uretano, amida y tiourea o combinaciones de estos grupos. Inconvenientes de esta invención son los altos pesos moleculares de los polímeros usados, impidiendo procesabilidad del material buena y la presencia de una cantidad relativamente alta de grupos inmiscibles de ciclometicona o siloxanos, reduciendo así la cantidad de ciclometicona que se puede espesar por el agente gelificante. Por otra parte, un inconveniente principal de esta invención es la relativa debilidad de las interacciones secundarias entre polisiloxanos diferentes, ya que esto requiere cantidades altas de espesante para obtener geles estables y constructores de viscosidad adicionales en las aplicaciones cosméticas.

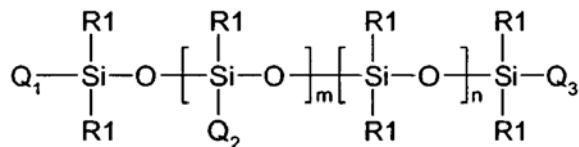
60 [0008] Esta invención describe la síntesis sin precedentes de polisiloxanos con una o más unidades 4H capaces de formar interacciones físicas fuertes pero reversibles entre sí. Debido a la presencia de unidades 4H, los polisiloxanos muestran propiedades de material nuevas a granel únicas y en la solución. En una forma de realización particular de esta invención, el comportamiento de gelificación eficaz de estos polisiloxanos modificados se utiliza para espesar solventes de silicona volátiles, creando geles transparentes con contenido espesante bajo o muy bajo y propiedades de

material excelentes. Las siliconas espesadas volátiles resultantes son por tadores ideales para ingredientes activos cosméticos o dermatológicos y, por lo tanto, tienen diferentes aplicaciones cosméticas o dermatológicas.

Descripción de polímeros de siloxano con grupos de hidrógeno cuádruples autocomplementarios

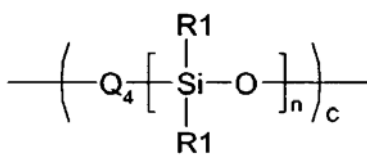
5

[0009] Los polisiloxanos descritos en esta invención preferiblemente corresponden a las siguientes fórmulas generales (3a) o (3b):



(3a)

10



(3b)

en donde los radicales R1, que pueden ser idénticos o diferentes, se seleccionan de radicales de hidrocarburo C₁-C₂₀ etilénicamente libres no aromáticos monovalentes sustituidos o no sustituidos, o se seleccionan de radicales aromáticos, Q₁ y Q₂ y Q₃ son iguales e indican uno o más elementos estructurales que son capaces de formar al menos cuatro puentes de hidrógeno (también referido como unidad 4H) y que se fijan por medio de un enlazador a través de un enlace de silicio-carbono al polímero, o Q₁ y Q₃ son iguales e indican una o más unidades 4H unidas por medio de un enlazador a través de un enlace de silicio-carbono al polímero y Q₂ se define como R1, o Q₁ denota una o más unidades 4H unidas por medio de un enlazador a través de un enlace de silicio-carbono al polímero y Q₂ y Q₃ se definen como R1, o Q₂ denota una o más unidades 4H unidas por medio de un enlazador a través de un enlace de silicio-carbono al polímero y Q₁ y Q₃ son iguales y se definen como R1, Q₄ es una unidad 4H con dos enlaces que se fijan a través de un enlace de silicio-carbono a la cadena polimérica, y m, n y c son números enteros de manera que el peso molecular medio del polisiloxano varía de 500 a 250000.

15

20

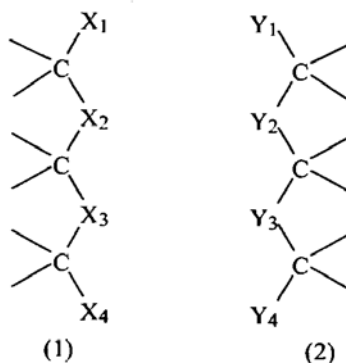
25

30

[0010] R1 es preferiblemente un radical alquilo, más preferiblemente un radical alquilo C₁-C₂₀ y especialmente un radical metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo o octadecilo, un radical cicloalquilo, más preferiblemente un radical cicloalquilo C₁-C₂₀, incluso más preferiblemente un radical cicloalquilo C₁-C₁₀ y en particular un radical ciclohexilo, un radical arilo, más preferiblemente un radical arilo C₁-C₂₀, incluso más preferiblemente un radical arilo C₁-C₁₀ y especialmente uno fenilo o uno naftilo, un radical arilalquilo, más preferiblemente un radical arilalquilo C₁-C₂₀, incluso más preferiblemente un radical arilalquilo C₁-C₁₀ y especialmente un radical bencilo, feniletilo, toliilo o xililo. De forma más preferida, R1 es un radical metilo.

[0011] En general, el elemento estructural (unidad 4H) que es capaz de formar cuatro puentes de hidrógeno preferiblemente tiene la forma general de (1) o (2):

35



En todas las formas generales mostradas arriba, los enlaces C-Y_i y C-X_i representan cada uno un enlace único o doble, y X₁ ... X₄ representan donantes o aceptadores de los cuales unidad formadora de puente de H con un elemento estructural correspondiente (2) unido a estos, con X_i representando un donante y Y_i un aceptor o viceversa.

Propiedades del elemento estructural con formas generales (1) o (2) se describen en la US 6.320.018 que para la práctica de US se incorpora aquí como referencia.

[0012] Las unidades 4H contienen cuatro donantes o aceptadores, son autocomplementarios y en pares forman cuatro puentes de hidrógeno el uno al otro. Preferiblemente, la unidad 4H tiene dos donantes sucesivos, seguidos de dos aceptadores sucesivos, preferiblemente los elementos estructurales según la forma general (1), en la que X₁ y X₂ representan ambos un donante o un aceptor, respectivamente, y X₃ y X₄ ambos un aceptor o un donante, respectivamente. Según la invención, los donantes y aceptadores son preferiblemente átomos de O, S, y/o N.

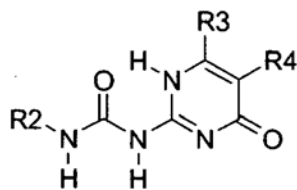
[0013] Moléculas que pueden utilizarse para construir el elemento estructural Q_n (ver fórmulas (3a) y (3b)) son compuestos de nitrógeno que se reaccionan con isocianatos o tioisocianatos, o que se activan y reaccionan con aminas primarias, para obtener una fracción de urea que es parte del sitio de unión del hidrógeno cuádruple. El nitrógeno con compuesto es preferiblemente un derivado de isocitosina (es decir, una 2-amino-4-timidona o de otra manera nombrado derivado de 2-amino-4-hidroxi pirimidina) o un derivado de tetrazina, o un tautómero de estos derivados. Más preferiblemente, el nitrógeno con compuesto es una isocitosina con un alquilo, ácido alquil carboxílico u oligoetilenglicol en la posición 6, de forma más preferida un grupo metilo o etilhexilo, o una isocitosina con un metil en la posición 6 y un grupo 2-hidroxil etilo en la posición 5. Los isocianatos o los tioisocianatos pueden ser isocianatos monofuncionales o tioisocianatos monofuncionales o diisocianatos bifuncionales o tioisocianatos bifuncionales. Preferiblemente, estos compuestos son diisocianatos o ditiisocianatos, en particular, diisocianatos. Ejemplos de diisocianatos adecuados que se pueden usar en esta invención son:

1,4-diisocianato-4-metil-pentano,
 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano,
 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano,
 1,5-diisocianato-5-metilhexano,
 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexil isocianato,
 1,6-diisocianato-6-metil-heptano,
 1,5-diisocianato-2,2,5-trimetilhexano,
 1,7-diisocianato-3,7-dimetiloctano,
 1-isocianato-1-metil-4-(4-isocianatobut-2-il)-ciclohexano,
 1-isocianato-1,2,2-trimetil-3-(2-isocianato-etil)-ciclopentano,
 1-isocianato-1,4-dimetil-4-isocianatometil-ciclohexano,
 1-isocianato-1,3-dimetil-3-isocianatometil-ciclohexano,
 1-isocianato-n-butyl-3-(4-isocianatobut-1-il)-ciclopentano.
 1-isocianato-1,2-dimetil-3-etil-3-isocianatometil-ciclopentano,
 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexil isocianato (IMCI),
 diisocianato de tolueno (TDI),
 metileno difenil diisocianato (MDI),
 metileno dicitclohexano 4,4-diisocianato,
 isofoforona diisocianato (IPDI), hexano diisocianato (HDI).

[0014] Ejemplos de tioisocianatos adecuados son los derivados de ditiisocianato de los compuestos ejemplificados arriba para ditiisocianatos adecuados.

[0015] Preferiblemente, el diisocianato es IPDI HDI, MDI, TDI o metileno dicitclohexano 4,4-diisocianato y sus equivalentes de tioisocianato. Según la invención, no obstante, los diisocianatos se usan más preferiblemente que ditiisocianatos.

[0016] Un elemento estructural Q_n especialmente adecuado según la invención es el elemento mostrado debajo con las fórmulas generales (4), y tautómeros de estas:



(4)

Donde R₂, R₃ o R₄ representan una fracción de unión a través de la cual la unidad 4H según la fórmula (4) se une al polisiloxano con los otros grupos R que representan una cadena lateral aleatoria o son átomos de hidrógeno. Más

preferiblemente, R2 es la fracción de unión, mientras que R3 y R4 son una cadena lateral aleatoria o son átomos de hidrógeno. De forma más preferida, R3 es una cadena lateral aleatoria y R4 un átomo de hidrógeno, donde la cadena lateral aleatoria es un grupo alquilo o oligoetilenglicol, de forma más preferida metilo o etilhexilo. En otra forma de realización de esta invención, R2 y R3, o R2 y R4 representan fracciones de unión a través de las cuales la unidad 4H según la fórmula (4) se une al polisiloxano con el otro grupo R que representa una cadena lateral aleatoria o un átomo de hidrógeno. Más preferiblemente, R2 y R4 son las fracciones de unión, mientras que R3 es una cadena lateral aleatoria o un átomo de hidrógeno. De forma más preferida, la cadena lateral aleatoria es un grupo alquilo o glicol oligoetileno, de forma más preferida metilo o etilhexilo.

[0017] Las fracciones de unión pueden ser todos los tipos de cadenas más largas o más cortas, por ejemplo, cadenas de alquilo lineales o cíclicas, ramificadas, insaturadas o saturadas, cadenas de oligosiloxano, cadenas de oligoéster, cadenas de oligoéter y cualquier cadena de átomos usada en química de polímero tradicional, con o sin grupos funcionales sustituidos como ésteres, éteres, ureas o uretanos. Preferiblemente, la fracción de unión es una cadena lineal C₁-C₂₀ o grupo ramificado alquileno, arileno, alcarileno o arilalquileno, más preferiblemente una cadena lineal C₂-C₁₀ o grupo ramificado alquileno, arileno, alcarileno o arilalquileno, donde el grupo alquileno, arileno, alcarileno o arilalquileno se puede sustituir por otros grupos o puede contener grupos cíclicos como sustituyente o en la cadena principal. Ejemplos de tales grupos son metileno, etileno, propileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno, octametileno, nonametileno, 1,6-bis(etileno)ciclohexano, 1,6-bis(metileno)benceno, etc. Los grupos alquileno, arileno, alcarileno o arilalquileno se pueden interrumpir por heteroátomos, en particular, heteroátomos seleccionados del grupo de oxígeno, nitrógeno y azufre.

[0018] Ejemplos del elemento estructural Q_n son elementos según la fórmula (4) en la que R2 es un grupo propileno, R3 es un metilo y R4 es un protón, o en la que R2 es [1,3,3-trimetil-5-(3-propil-ureido)-ciclohexil]-metilo, R3 es metilo y R4 es un protón, o en la que R2 es 3-(3-propil-ureido-metil)-3,5,5-trimetil-ciclohexilo, R3 es metilo y R4 es un protón, o en la que R2 es 3-(hexiloxycarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetil-ciclohexilo, R3 es metilo y R4 es [3-(hexiloxycarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil]-etil éster ácido carbámico.

[0019] El número de unidades de repetición m, ver fórmula (3a), varía de 0 a 700, más preferiblemente de 0 a 50, incluso más preferiblemente de 0 a 10.

[0020] El número de unidades de repetición n, ver fórmulas (3a) y (3b), varía de 0 a 700, más preferiblemente de 5 a 400.

[0021] Según la presente invención los polisiloxanos modificados con unidades 4H se obtienen de cinco formas diferentes: (i) polisiloxanos conteniendo grupos funcionales terminales se reaccionan con un sintón reactivo conteniendo la unidad 4H o con un sintón reactivo creando así la unidad 4H, o (ii) polisiloxanos con grupos funcionales colgantes a lo largo de la cadena polimérica en una forma de ramificación en peine se reaccionan con un sintón reactivo con la unidad 4H o con un sintón reactivo creando así la unidad 4H, o (iii) polisiloxanos conteniendo grupos funcionales terminales y grupos funcionales colgantes a lo largo de la cadena polimérica en una forma de ramificación en peine se reaccionan con un sintón reactivo con la unidad 4H o con un sintón reactivo creando así la unidad 4H, o (iv) por polimerización de apertura de anillo de un monómero de siloxano cíclico en presencia de un terminador funcional con dos o más unidades 4H, o (v) por copolimerización de monómeros de siloxano cíclicos con monómeros de siloxano cíclicos que son funcionales con una o más unidades 4H.

[0022] En una forma de realización preferida de esta invención, los grupos funcionales colgantes y grupos terminales en el polisiloxano son hidruro, aminopropilo, aminoetilaminopropilo, aminoetilaminoisobutilo, alcanol, hexanol, un diol alifático, hidroxiterminado poli(etilenglicol), hidroxiterminado poli(etileno-co-propileno)glicol, o hidroxiterminado oligocaprolactona. Cuando el polisiloxano contiene funciones de hidruro, la unidad 4H según la fórmula (4) se define preferiblemente cuando R2 es alilo, R3 es metilo, R4 es protón. Cuando el polisiloxano contiene funciones amino y/o alcoholicas, la 4H-unidad según la fórmula (4) se define con R2 forma un anillo de imidazol con el nitrógeno fijado a R2, R3 es metilo, R4 es protón, o R2 es metil(3-isocianato-3,5,5-trimetil-ciclohexilo) o 1,3,3-trimetil-5-(isocianatometil)-ciclohexilo, y R3 es metilo, R4 es protón.

[0023] Ejemplos de polisiloxanos con grupos funcionales que incluyen los siguientes (1) a (3) prepolímeros:
 (1) polisiloxanos telequéricos: ejemplos específicos incluyen serie funcional de hidruro vendida como DMS-H21; DMS-H25, DMS-H31 (Gelest); serie amino-funcional vendida como DMS-A12; DMS-A15; DMS-A21; DMS-A32 (Gelest), o X-22-161B, KF-8012 (Shin-Etsu); serie funcional alcohol KF-6001; KF-6002; KF-6003, X-22-176-DX (Shin-Etsu), o TEGO IS 4181, TEGO IS 4480 P (Goldschmidt).
 (2) polisiloxanos funcionales colgantes: ejemplos específicos incluyen serie funcional de hidruro vendida como HMS-064, HMS-071; HES-992; HAM-303 (Gelest); serie amino-funcional vendida como AMS-152; AMS-162 (Gelest), o KF-864; KF-868 (Shin-Etsu), o amidometiconas vendidas bajo diferentes nombres comerciales por Shin-Etsu, Dow Corning Corporation, GE-Bayer Silicones, Wacker-Chemie, o hidroxifuncionales dimeticona copolíoles vendidos bajo diferentes nombres comerciales por Shin-Etsu, Dow Corning Corporation, GE-Bayer Silicones.
 (3) grupos funcionales colgantes y finales: ejemplos específicos incluyen serie funcional de hidruro vendida como HDP-111; HPM-502 (Gelest); serie amino y alcoxi-funcional vendida como KF857; KF-862 (Shin-Etsu).

5 [0024] En otra forma de realización de esta invención, los polisiloxanos mencionados anteriormente modificados con unidades 4H se usan como espesantes de fluidos de silicona. La combinación de la alta solubilidad de los polisiloxanos en siliconas y las interacciones de intercadena fuertes provocadas por la presencia de la unidades 4H, suponen la formación de geles con contenido de silicona alto hasta aproximadamente 98%. Ejemplos de fluidos de silicona que pueden gelificarse son siloxanos lineales conocidos como dimeticonas, siloxanos lineales con una sustitución aromática como feniltrimeticona y siloxanos cíclicos con 4-6 elementos en un anillo, opcionalmente sustituidos por alquilo o fenilo C₁-C₆, dimetil siloxanos cíclicos particulares como ciclometiconas. Mezclas de estos fluidos de silicona pueden usarse también.

10 [0025] Los espesantes descritos en la presente invención son completamente mezclables con solventes de siliconas como ciclometicona debido a su contenido de silicona alto y peso molecular relativamente bajo. Gelificación de solventes de silicona se desarrolla por una cantidad de espesante entre 1-40% en peso, más particularmente 1-25% en peso, más particularmente 2-15% en peso.

15 [0026] Geles claros se obtienen calentando el polisiloxano modificado con la unidad 4H en presencia de fluido de silicona a una temperatura entre 25 y 130 °C, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente. Dependiendo en la naturaleza y la cantidad del polisiloxano modificado con la unidad 4H que se usa, los geles son estable estructuralmente de 0° - 60 °C.

20 [0027] La rigidez de los geles es fuertemente dependiente del gelificante de polisiloxano que se usa. Aumento del número de unidades 4H por cadena lleva a un gel más rígido, mientras aumento del peso molecular del polisiloxano hace el gel más fuerte. Consecuentemente, un intervalo completo de geles pueden obtenerse, desde blando a duro, mediante la mezcla de diferentes tipos de agentes gelificantes en diferentes cantidades de fluido de silicona, y en diferentes tipos de fluidos de silicona.

25 [0028] Aplicaciones de cuidado personal como composiciones cosméticas o dermatológicas pueden formularse añadiendo al menos una sustancia cosmética o dermatológica activa en una cantidad suficiente al fluido de silicona y el polisiloxano espesante, de manera que una composición se obtiene con la actividad cosmética o dermatológica adecuada y la viscosidad adecuada. Opcionalmente, agentes tensioactivos, emolientes, y/o solventes para el material cosméticamente activo se agregan a la composición. Por otra parte, la composición puede tener aspectos físicos diferentes dependiendo de la cantidad y naturaleza de los espesantes de polisiloxano descritos en esta invención, por ejemplo: barra, gel, crema, *mousse* o solución.

35 [0029] La naturaleza reversible de las unidades 4H permite aplicación fácil de la composición cosmética o dermatológica por el usuario, ya que calefacción y/o dilución de la composición produce una disminución espectacular de la viscosidad y, en consecuencia, una composición que es mucho más fácil de procesar. Estas ventajas de tratamiento con las características específicas provechosas de polisiloxanos en productos cosméticos que son bien conocidas en el técnica (es decir, pegajosidad reducida y adhesividad), supone aplicaciones únicas en los productos de cuidado del cabello, productos de maquillaje, productos de cuidado de la piel, antitranspirantes, desodorantes, todos dependiendo de la sustancia activa cosmética específica añadida.

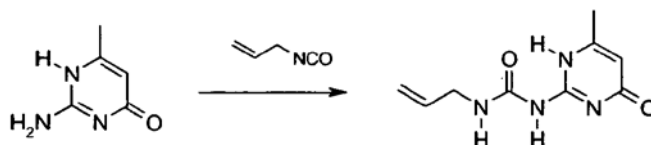
Ejemplos

[0030] La invención ahora se clarificará con ejemplos, sin, no obstante, limitarse por ellos,

45 [0031] Los siguientes ejemplos describen:
 (i) la síntesis de unidades estructurales; sintones reactivos que contienen la unidad 4H o que dan la unidad 4H después de reacción con polisiloxanos funcionales,
 (ii) acoplamiento de unidades estructurales de sintón reactivas a polisiloxanos funcionales; una variedad de estrategias de acoplamiento se presenta,
 50 (iii) las propiedades en masa de polisiloxanos modificados discutiendo las propiedades reológicas de un polisiloxano,
 (iv) experimentos de gelificación.
 (i) la síntesis de unidades estructurales

Síntesis de unidad estructural 1

55 [0032]

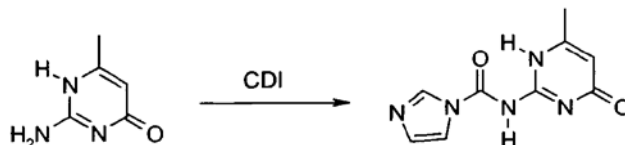


[0033] Alilisocianato (3,12 mL) se añadió a metil-isocitosina (o 2-amino-4-hidroxi-6-metil-pirimidina, 4,0 g) suspendido en metiletilcetona (80 mL) y piridina (5 mL), y posteriormente agitado durante 20 h a 80 °C bajo una atmósfera de argón.
 60 Tras el enfriamiento a temperatura ambiente, el producto se filtró, lavó con pentano y secó al vacío.

[0034] Un polvo blanco se obtuvo. $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 13,1 (1H), 11,8 (1H), 10,4 (1H), 5,9 (1H), 5,8 (1H), 5,3 (1H), 5,2 (1H), 3,9 (2H), 2,1 (3H). FT-IR (puro): ν (cm^{-1}) 2948, 1703, 1666, 1582, 1521, 1256.

Síntesis de unidad estructural 2

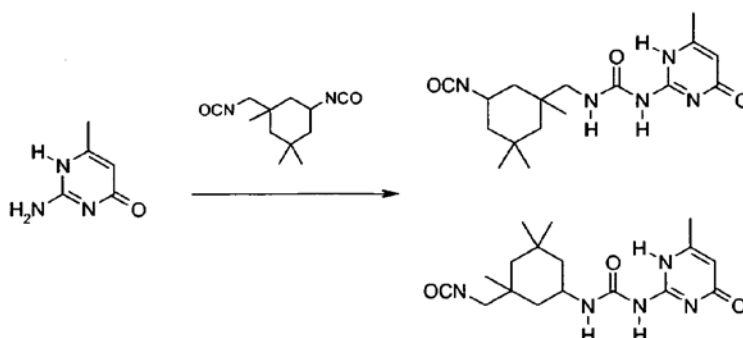
[0035]



[0036] Una mezcla de metilisocitosina (10 g) y carbodiimidazol (20,7 g) en seco DMSO (50 mL) se calentó y agitó a 100 °C bajo una atmósfera de argón durante 2 horas. El sólido resultante se filtró y se lavó con acetona seca hasta que un polvo blanco se quedó en el filtro, que posteriormente se secó al vacío y se almacenó sobre P_2O_5 . FT-IR (puro): ν (cm^{-1}) 3174, 1701, 1644, 1600, 1479, 1375, 1320, 1276.

Síntesis de unidad estructural 3

[0037]

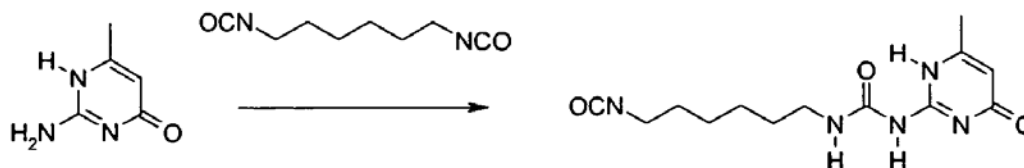


[0038] Metilisocitosina (5,2 g) se añadió a isoforonediiisocianato (IPDI, 50 mL) y posteriormente se agitó a 90 °C bajo una atmósfera de argón durante 3 días. La solución clara resultante se precipitó en el heptano. La goma blanca se recogió, calentó en 150 mL de heptano, se enfrió en el hielo y se filtró. El mismo procedimiento se repitió una vez más con el residuo blanco, dando como resultado un polvo blanco. $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 13,1 (1H), 12,0 (1H), 10,1 (1H), 5,9 (1H), 4,1-3,1 (3H), 2,1 (3H), 2,0-0,9 (15H). FT-IR (puro): ν (cm^{-1}) 2954, 2255, 1696, 1662, 1582, 1524, 1247.

[0039] El producto existe en cuatro isómeros diferentes: los dos regioisómeros representados arriba en el esquema de reacción están presentes ambos en configuración cis y trans. Por cuestiones de claridad, solo un isómero se representa en los siguientes esquemas de reacción, aunque los cuatro isómeros están presentes.

Síntesis de unidad estructural 4

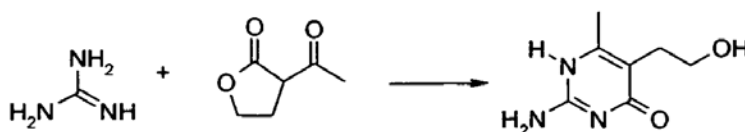
[0040]



[0041] 1,6-Hexildiisocianato (650 g) y metilisocitosina (o 2-amino-4-hidroxi-6-metilpirimidina, 65,1 g) se suspendieron en un matraz de 2 litros. La mezcla se agitó durante toda la noche a 100 °C bajo una atmósfera de argón. Tras el enfriamiento a temperatura ambiente, un litro de pentano se añadió a la suspensión, mientras la agitación se continuó. El producto se filtró, lavó con diferentes partes de pentano y se secó al vacío. Un polvo blanco se obtuvo. $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 13,1 (1H), 11,8 (1H), 10,1 (1H), 5,8 (1H), 3,3 (4H), 2,1 (3H), 1,6 (4H), 1,4 (4H). FT-IR (puro): ν (cm^{-1}) 2935, 2281, 1698, 1668, 1582, 1524, 1256.

Síntesis de unidad estructural 5

[0042]

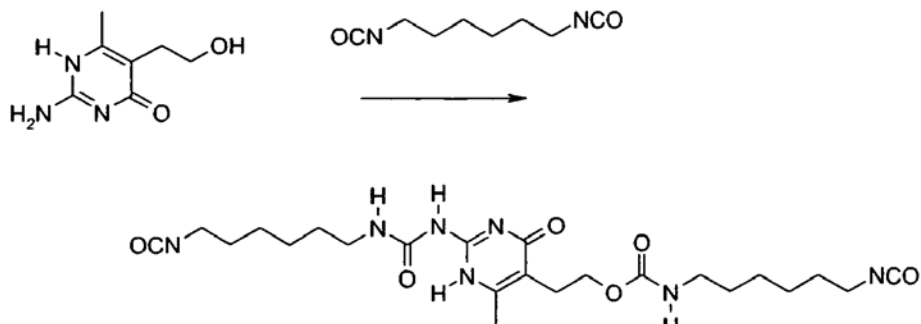


[0043] 2-Acetilbutirolactona (2 mL) y carbonato de guanidina (3,3 g) se pusieron a reflujo en el etanol absoluto (20 mL) en presencia de trietilamina (5,2 mL). La solución se volvió amarilla y turbia. Después, durante toda la noche calefacción a reflujo, el sólido fue filtrado, lavado con etanol, y suspendido en el agua. El pH se ajustó a un valor de ca. 6-7, y la mezcla se agitó durante un tiempo. Filtración, aclarado del residuo con etanol y secado del sólido dio el producto puro.

^1H RMN (400 MHz, DMSO- d_6): δ 11,2 (1H), 6,6 (2H), 4,5 (1H), 3,4 (2H), 2,5 (2H), 2,1 (3H). FT-IR (puro): ν (cm^{-1}) 3333, 3073, 2871, 1639, 1609, 1541, 1487, 1393, 1233, 1051, 915, 853, 789, 716.

Síntesis de unidad estructural 6

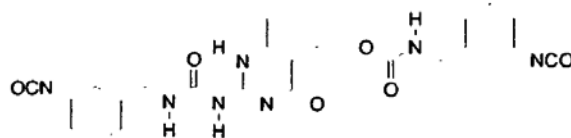
5 [0044]



[0045] La unidad estructural 5 (1 g) se suspendió en 1,6-hexildiisocianato (12 mL) y piridina (1 mL) y se agitó a 90 °C. Una solución clara se desarrolló, y luego algunas partículas de gel se formaron (no deseado). La solución se enfrió y filtró a través de alguna celita. El filtrado se goteó en el pentano dando un precipitado blanco. Este precipitado se agitó otra vez en el pentano para eliminar los últimos restos de 1,6-hexildiisocianato. Al aislamiento por medio de filtración seguida de secado, dio el diisocianato puro. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 13,1 (1H), 11,9 (1H), 10,2 (1H), 4,8-4,6 (1H), 4,2 (2H), 3,3 (6H), 3,1 (2H), 2,7 (2H), 2,3 (3H), 1,7-1,2 (16H). FT-IR (puro): ν (cm^{-1}) 3314, 2936, 2263, 1688, 1662, 1640, 1590, 1535, 1444, 1257, 1140, 1025, 780, 742.

15 Unidad estructural 7

[0046]

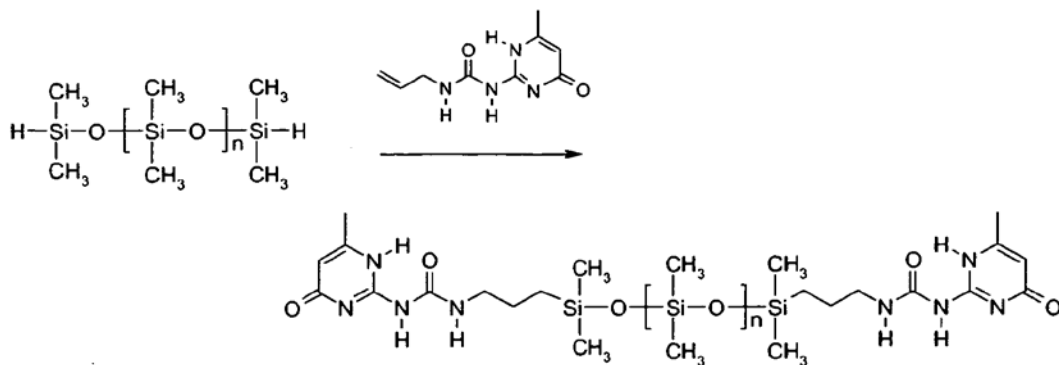


[0047] Unidad estructural 5 (12 gramos) se suspendió en IPDI (150 mL) y se agitó durante toda la noche a 90 °C bajo una atmósfera de argón. Una solución clara se desarrolló. La solución se enfrió y se precipitó en el hexano. El sólido se filtró, agitó en otra porción de hexano, y luego el producto se aisló por filtración, lavado con hexano y secado del residuo. Rendimiento: 98%. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 13,1 (1H), 11,9 (1H), 10,2 (1H), 4,8-4,5 (1H), 4,2 (2H), 4,0-3,2 (3H), 3,1-2,9 (3H), 2,7 (2H), 2,3 (3H), 1,9-1,6 (4H), 1,4-0,8 (26H). FT-IR (puro): ν (cm^{-1}) 2954, 2254, 1690, 1664, 1637, 1590, 1532, 1461, 1364, 1307, 1257, 1034, 791. MALDI-TOF-MS, $[M^+]=614$, $[M+Na^+]=636$. Por conveniencia, solo un isómero del producto se muestra. IPDI existe en diferentes regio- y estereoisómeros, y el acoplamiento no es selectivo para una de las funciones de isocianato en IPDI.

(ii) acoplamiento de unidades estructurales de síntón reactivas a polisiloxanos funcionales

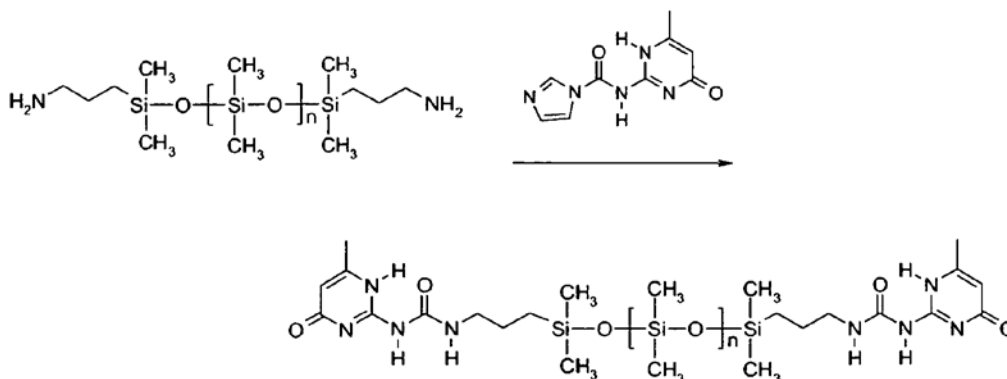
Síntesis de polisiloxano 1

30 [0048]



[0049] El polisiloxano inicial bloqueado finalmente con dimetilhidruro DMS H21 tiene una viscosidad de 100 cSt y se obtuvo de Gelest. En una atmósfera de nitrógeno, una mezcla de DMS H21 (10 g) y la unidad estructural de alil síntón 1 (0,8 g) se suspendió en tolueno (40 mL) al que se le añadió un complejo neutralizado de cloruro platínico y di siloxano de tetrametilo de divinilo se añadió en una cantidad suficiente para obtener una concentración de 15-20 ppm de metal de Pt por composición total. Esta mezcla se agitó posteriormente a 80 °C en una atmósfera de nitrógeno durante 16h. Tras el enfriamiento, la mezcla reactiva se filtró y secó al vacío. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 13,1, 11,9, 10,2, 5,9, 3,3, 2,2, 2,0-1,5, 0,6, 0,4-0,1. FT-IR (puro): ν (cm^{-1}) 2963, 1701, 1670, 1587, 1527, 1258, 1010, 780.

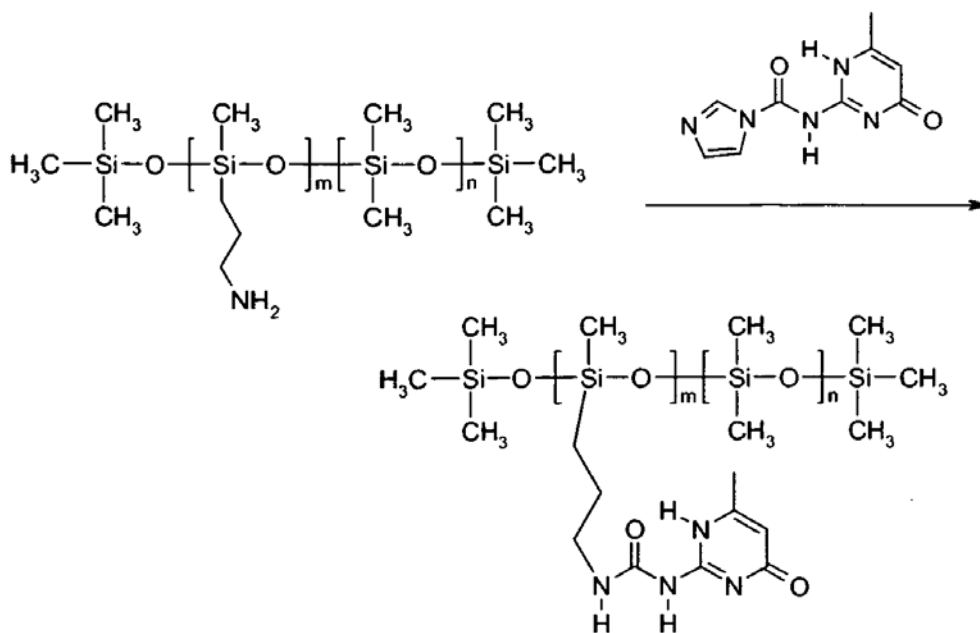
Síntesis de polisiloxano 2
[0050]



5 [0051] El polisiloxano inicial bloqueado finalmente con bis(aminopropilo) DMS A21 tiene una viscosidad de 100-120 cSt y se obtuvo de Gelest. La unidad estructural de metil isocitosina activada de carbo-imidazol 2 (1,5 g) se añadió a una solución de DMS A 21 (14,7 g) en el tetrahidrofurano (200 mL). Esta mezcla se calentó posteriormente a una temperatura de baño de aceite de 80 °C y se agitó a esta temperatura durante 16 h bajo una atmósfera de argón. Cloroformo (200 mL) se añadió a la mezcla reactiva que posteriormente se filtró sobre sílice. El filtrado claro se lavó dos veces con solución de cloruro sódico saturada en el agua. La fracción orgánica se secó sobre Na₂SO₄, se filtró y se secó al vacío para obtener un material elástico blanquecino claro. La masa molecular (M_n) es 3,0 kg/mol; la distribución de peso molecular 1,8, determinado por cromatografía de permeación en gel (poliestireno estándares). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 13,1, 11,9, 10,2, 5,9, 3,3, 2,3, 1,6, 0,6, 0,4- -0,1. FT-IR (puro): ν (cm⁻¹) 2961, 1698, 1659, 1587, 1527, 1258, 1010, 780. SEC (THF, PS-estándares): P_M = 8,1 kD.

15

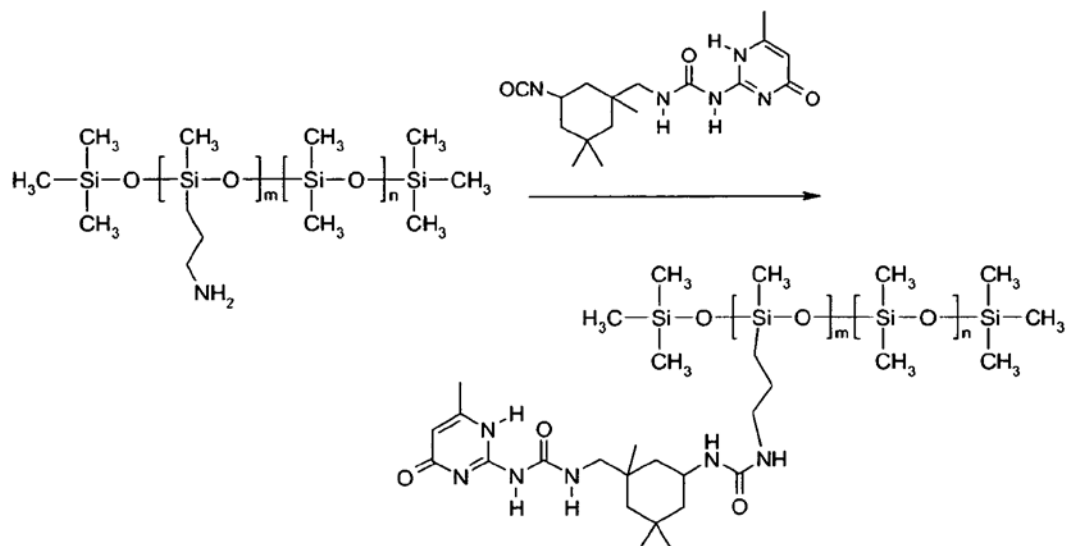
Síntesis de polisiloxano 3
[0052]



20 [0053] El polisiloxano inicial injertado con aminopropilo AMS 152 tiene una viscosidad de 150-260 cSt, m = 4-5, y se obtuvo de Gelest. La unidad estructural de metil isocitosina activada de carbo-imidazol 2 (2,1 g) se añadió a una solución de AMS 152 (15,2 g) en tetrahidrofurano (150 mL). Esta mezcla se calentó posteriormente a una temperatura de baño de aceite de 80 °C y se agitó a esta temperatura durante 16 h bajo una atmósfera de argón. Tras el enfriamiento, cloroformo (150 mL) se añadió a la mezcla reactiva que posteriormente se filtró sobre sílice. El filtrado claro se lavó dos veces con solución de cloruro sódico saturada en el agua. La fracción orgánica se secó sobre Na₂SO₄, se filtró y se secó al vacío para obtener un material elástico blanquecino claro. La masa molecular (M_n) es 6,3 kg/mol; la distribución de peso molecular 1,9, determinado por cromatografía de permeación en gel (poliestireno estándares). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 13,1, 11,9, 10,2, 5,9, 3,3, 2,3, 1,6, 0,6, 0,4- -0,1. FT-IR (puro): ν (cm⁻¹) 2961, 1698, 1659, 1587, 1527, 1258, 1010, 780. SEC (THF, PS-estándares): P_M = 12 kD.

25

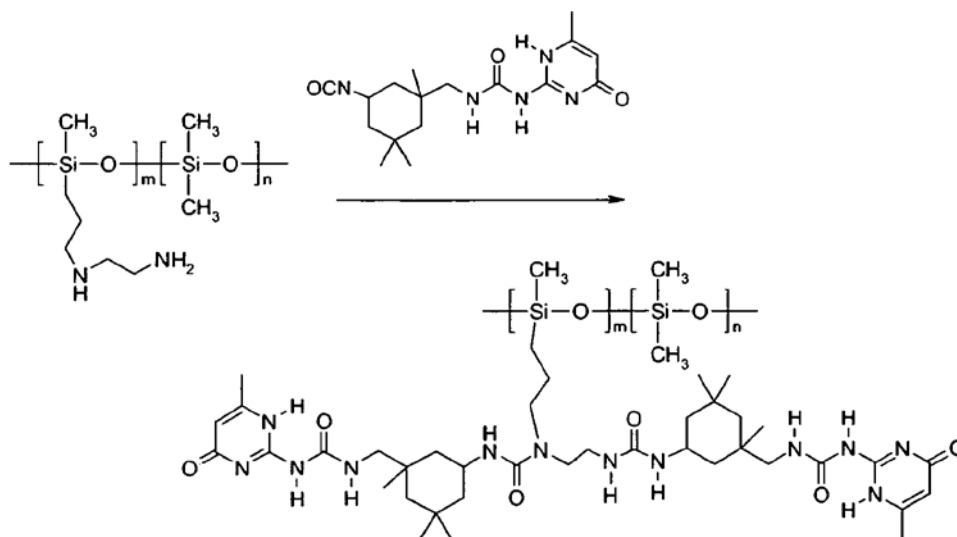
Síntesis de polisiloxano 4
[0054]



5 [0055] El polisiloxano inicial injertado con aminopropilo AMS 162 t tiene una viscosidad de 8 0-120 cSt, $m = 3-4$, y se obtuvo de Gelest. La unidad estructural de metil isocitosina funcionalizado de isocianato 3 (2,5 g) se añadió a una solución de AMS 162 (15,1 g) en tetrahidrofurano (150 mL). Esta mezcla se agitó posteriormente a temperatura ambiente durante 6 h bajo una atmósfera de argón. Cloroformo (100 mL) se añadió a la mezcla reactiva que posteriormente se filtró sobre sílice. El filtrado claro se secó al vacío para obtener un material incoloro y claro. $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 13,2, 11,9, 10,0, 5,9, 4,2-3,8, 3,4-2,5, 2,2, 2,0-0,8, 0,6, 0,4-0,1. FT-IR (puro): ν (cm^{-1}) 2961, 1643, 1571, 1258, 1010, 780. SEC (THF, PS- estándares): $P_M = 33$ kD.

10

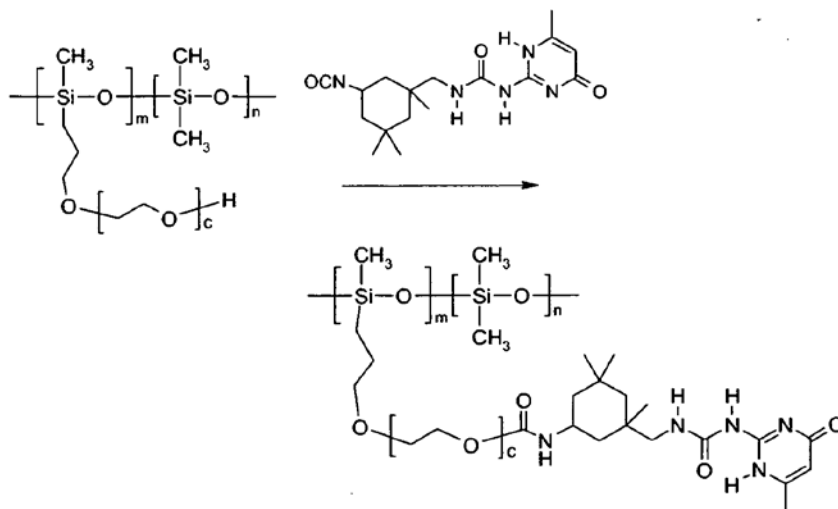
Síntesis de polisiloxano 5
[0056]



15 [0057] El polisiloxano inicial injertado con aminoetilpropilamina se conoce también como amidometicona, vendido, por ejemplo, por GE Bayer Silicones como SF1708 (viscosidad = $1250-2500 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$, equivalente de amina es 0,8 meq/g, m y n son propiedad de GE Bayer Silicones). La unidad estructural de metil isocitosina funcionalizada de isocianato 3 (5,9 g) se añadió a una solución del polisiloxano injertado con aminoetilpropilamina (19,8 g) en tetrahidrofurano (500 mL). Esta mezcla se agitó posteriormente a temperatura ambiente durante 2 h bajo una atmósfera de argón. La mezcla de reacción viscosa se diluyó con etanol (100 mL) y se precipitó en el metanol. El precipitado se secó al vacío para obtener un vidrio blanco transparente. $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, $\text{DMSO}/\text{CDCl}_3$): δ 8,4-8,2, 6,1, 4,0-3,8, 3,4-2,8, 2,3, 1,8-1,4, 1,3-0,7, 0,4, 0,3-0,1. FT-IR (puro): ν (cm^{-1}) 2962, 1663; 1614, 1573, 1258, 1010, 790. SEC (THF, PS-estándares): $P_M = 28$ kD.

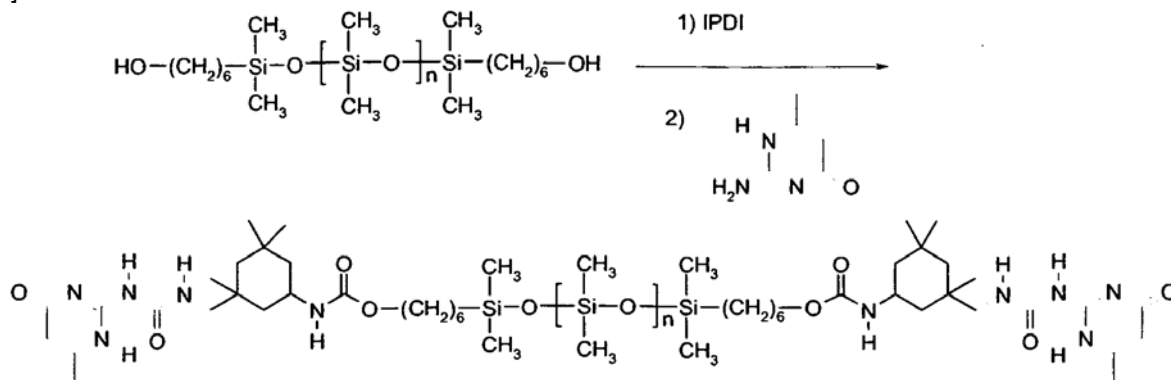
20

Síntesis de polisiloxano 6
[0058]



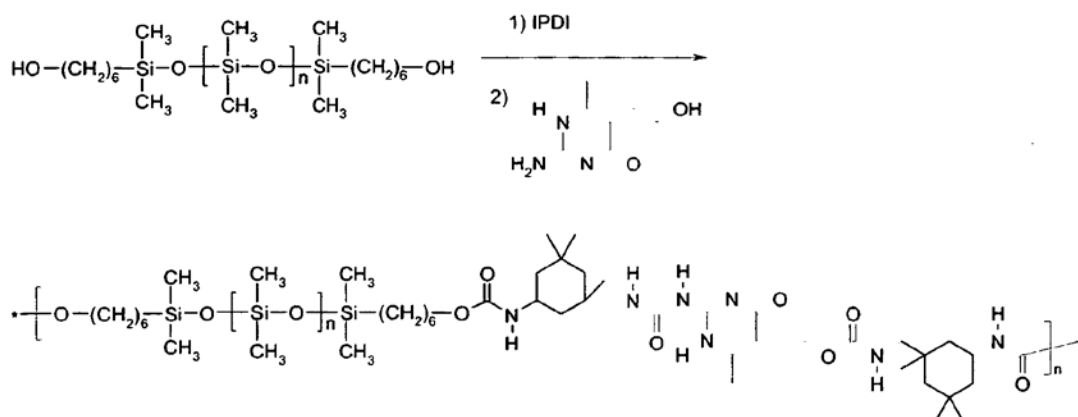
[0059] El polisiloxano inicial injertado con oligoglicol se conoce también como copoliol de dimeticona, vendido, por ejemplo, por Dow Corning como DC 193 (viscosidad = 465 cSt, m, n y c son propiedad de Dow Corning). La unidad estructural de metil isocitosina funcionalizada de isocianato 3 (2,2 g) se añadió a una solución del polisiloxano injertado con oligoglicol seco (6,13 g) en el tolueno (100 mL). Esta mezcla se agitó posteriormente a 80 °C durante 16 h bajo una atmósfera de argón en presencia de unas gotas de catalizador de dibutilestano dilaurato. La mezcla reactiva se concentró a un tercio de su volumen original, seguido de precipitación en dietiléter. El polímero resultante se obtuvo como una goma blanca. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 13,1, 11,8, 10,0, 5,9, 4,2, 4,0-2,8, 2,2, 2,0-1,5, 1,4-0,7, 0,5, 0,3-0,1. FT-IR (puro): ν (cm⁻¹) 2868, 1698, 1662, 1579, 1526, 1256, 1091, 1020, 773. SEC (THF, PS-estándares): P_M = 5,5 kD.

Síntesis de polisiloxano 7
[0060]



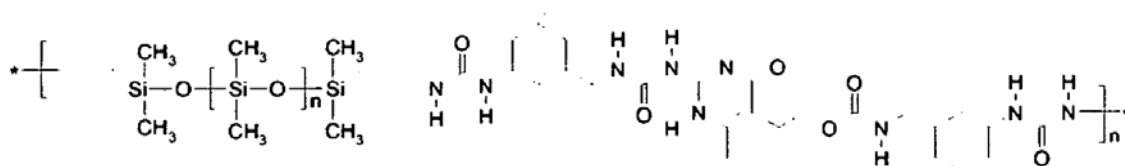
[0061] El polisiloxano terminado con bishidroalquilo inicial TEGO IS4181 tiene una viscosidad de 60-80 MPa.s y se obtiene de Goldschmidt. Polímero TEGO IS4181 (10.5 g) se disolvió en tolueno (50 mL) y la solución resultante se añadió gota a gota sobre un periodo de dos horas para IPDI (7 g) y dibutilestano dilaurato (8 gotas) se disolvieron en tolueno (100 mL). La mezcla se agitó posteriormente a temperatura ambiente durante 48 h bajo una atmósfera de argón, seguido de agitación a 40 °C durante 2 h. Luego, piridina (15 mL) y metilisocitosina (3,6 g) se añadieron a esta mezcla, que se hirvió luego durante 16 h. FT-IR confirmó que los NCO-grupos habían reaccionado y los volátiles se quitaron de la mezcla reactiva por evaporación. La mezcla se disolvió en cloroformo, los sólidos restantes se quitaron por filtración y el filtrado se añadió gota a gota en hexanos. El polímero se precipitó y se aisló como un vidrio transparente tras el secado. La masa molecular fue 1,4 kg/mol; la distribución de peso molecular 1,3, determinado por cromatografía de permeación en gel (poliestireno estándares). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 13,1, 12,0, 10,0, 5,8, 4,5, 4,2-3,6, 3,2-2,8, 2,3, 1,8-1,5, 1,4-0,8, 0,5, 0,2-0,1. FT-IR (puro): ν (cm⁻¹) 2958, 2924, 2852, 1694, 1663, 1613, 1574, 1526, 1462, 1257, 1018. SEC (THF, PS- estándares): P_M = 12 kD.

Síntesis de polisiloxano 8
[0062]



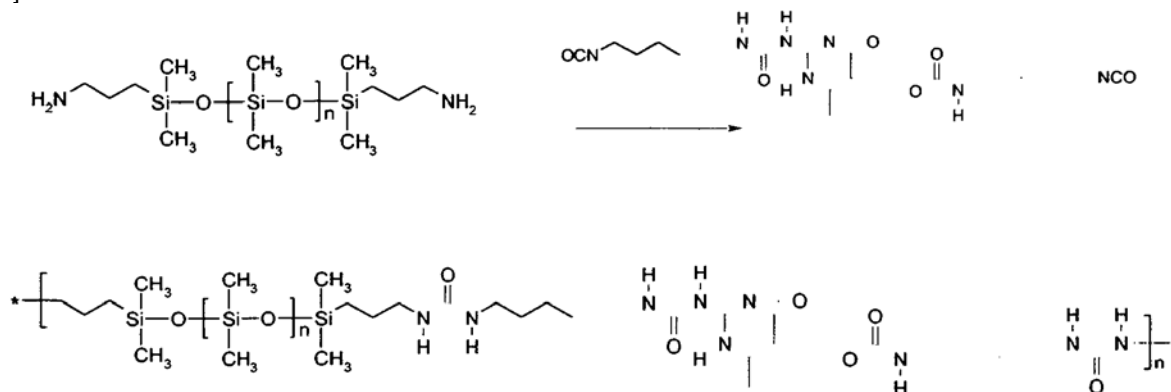
5 [0063] Polisiloxano terminado con bishidroxialquilo TEGO IS4181 de Goldschmidt (9,8 g) se separó con tolueno, se disolvió en cloroformo (20 mL) y se añadió gota a gota sobre un periodo de 2 horas a una solución con IPDI (4,75 g), cloroformo (6 mL) y unas gotas de dibutilestearato de laurato. La mezcla se agitó durante toda la noche a temperatura ambiente. El solvente se quitó luego por evaporación y piridina (40 mL) y unidad estructural 5 (1,8 g) se añadieron. La suspensión se agitó durante toda la noche a 90 °C, de modo que una solución clara viscosa se obtuvo. Análisis FT-IR confirmó completitud de la reacción, ya que la NCO-banda había desaparecido. La piridina se quitó por evaporación y el polímero se disolvió en el cloroformo con 10% de etanol. Esta solución se goteó en metanol produciendo polímero precipitado, que se aisló y secó al vacío. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃ /CD₃OD): δ 4,8-4,5, 4,3-3,6, 3,3-2,6, 2,3, 2,0-0,8, 0,5, 0,2 - -0,1. FT-IR (puro): ν (cm⁻¹) 3238, 2958, 1714, 1661, 1635, 1580, 1536, 1437, 1257, 1019, 794. SEC (THF, PS-estándares): M_n = 7,0 kD, D = 1,9.

15 Síntesis de polisiloxano 9
[0064]



20 [0065] Unidad estructural 7 (1,17 g) en cloroformo (100 mL) se añadió gota a gota a polisiloxano terminado con bis(aminopropilo) DMS-A32 (51,5 g; este polímero tiene una viscosidad de 2000 cSt y se obtiene de Gelest; M_n = 27 kD) en cloroformo (400 mL). La solución se agitó a temperatura ambiente y, después de adición del diisocianato, la mezcla se calentó durante toda la noche a 50 °C bajo una atmósfera de argón. Un gel que se había desarrollado se rompió por adición de 300 mL de cloroformo y 50 mL de piridina. La solución se agitó durante otra hora, los volátiles se evaporaron, la mezcla fue co-evaporada con tolueno y, finalmente, el producto se aisló por precipitación en metanol de una solución de diclorometano/metanol (4/1). El producto se secó al vacío. El producto es un material elastomérico transparente incoloro que puede arrancarse por acción mecánica. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃ /CD₃OD): δ 4,2-4,0, 3,8-3,6, 3,2-3,0, 2,9-2,6, 2,2, 1,7-1,5, 1,5-1,4, 1,1-0,7, 0,5, 0,3 - -0,5. SEC (THF, PS-estándares): M_n = 70,5 kD, D = 2,7.

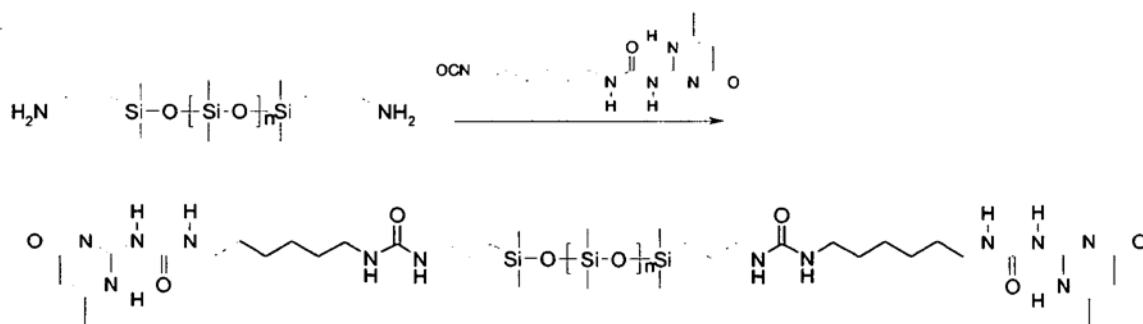
Síntesis de polisiloxano 10
[0066]



[0067] La unidad estructural de diisocianato 6 (0,126 g) en cloroformo (6 mL) se añadió po lisiloxano bl oqueado finalmente co n bis(aminopropilo) DMS A32 (6,71 g; este polímero tiene una viscosidad de 200 0 cSt y se o btiene de Gelest) en cloroformo (20 mL). La solución se agitó a temperatura ambiente dando una solución viscosa y luego un gel. El gel se eluyó con cloroformo y etanol. Precipitación en el metanol dio un polímero que se aisló y se secó al vacío. El polímero incoloro tiene un toque blando, es un tanto elástico y se separa por fuerza mecánica. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃ /CD₃OD): δ 4,2, 3,3, 3,2, 2,8, 2,3, 1,7-1,2, 0,5, 0,3 - -0,1. FT-IR (puro): ν (cm⁻¹) 2963, 1725, 1695, 1665, 1607, 1582, 1447, 1413, 1258, 1079, 1009. SEC (THF, PS-estándares): M_n = 129 kD, D = 1,8.

Síntesis de polisiloxano 11

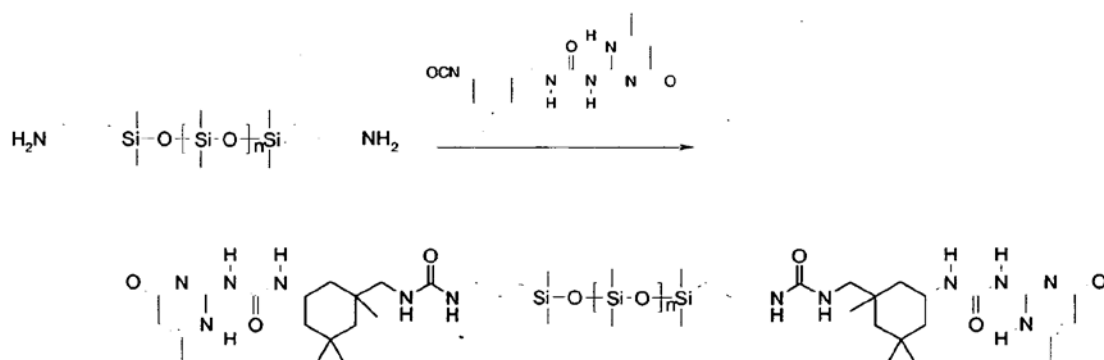
[0068]



[0069] La unidad estructural de isocianato 4 (0,107 g) en cloroformo (10 mL) se añadió gota a gota al polisiloxano bloqueado finalmente co n bis(aminopropilo) DMS A32 (4,93 g) e n c loroformo (20 m L). L a so lución se agitó a temperatura a mbiente d ando una so lución viscosa. D espués de u na hora, an álisis ¹H RMN y FT-IR co nfirmaron l a desaparición de las aminas y los isocianatos. La mezcla reactiva se goteó en metanol para dar un polímero que se aisló y se secó al vacío. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃ /CD₃OD): δ 5,8 3,1, 3,0, 2,2, 1,6-1,2, 0,5, 0,2 - -0,2. FT-IR (puro): ν (cm⁻¹) 2963, 1706, 1662, 1626, 1595, 1447, 1413, 1258, 1080, 1009. SEC (THF, PS-estándares): P_M = 45 kD.

Síntesis de polisiloxano 12

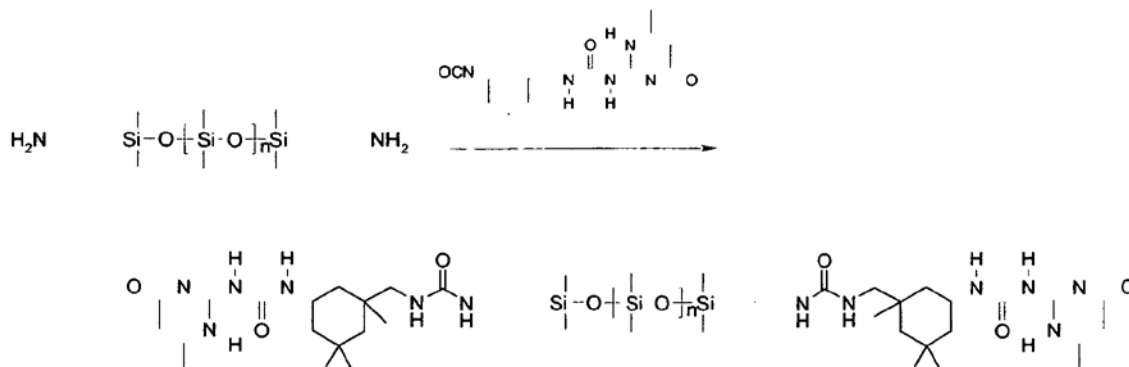
[0070]



[0071] El polisiloxano inicial bloqueado finalmente con bis(aminopropilo) DMS A21 tiene una viscosidad de 100-120 cSt, y se obtuvo de Gelest. La unidad estructural de metil isocitosina funcionalizada por isocianato 3 (2,1 g) se añadió a una solución de DMS A21 (14,3 g) en tetrahidrofurano (150 mL). Esta mezcla se agitó posteriormente a temperatura ambiente durante 6 h bajo una atmósfera de argón. Cloroformo (100 mL) se añadió a la mezcla reactiva que se filtró posteriormente sobre sílice. El filtrado claro se secó al vacío para obtener un material incoloro y claro. La masa molecular es 3,3 kg/mol; la distribución de peso molecular 2,2, determinado por cromatografía de permeación en gel (poliestireno estándares). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 13,2, 11,9, 10,0, 6,1, 4,2-3,8, 3,4-2,8, 2,6-2,2, 2,1, 2,0-0,8, 0,6, 0,4- -0,1. FT-IR (puro): ν (cm⁻¹) 2961, 1643, 1571, 1258, 1010, 780. SEC (THF, PS-estándares): P_M = 9,1 kD.

Síntesis de polisiloxano 13

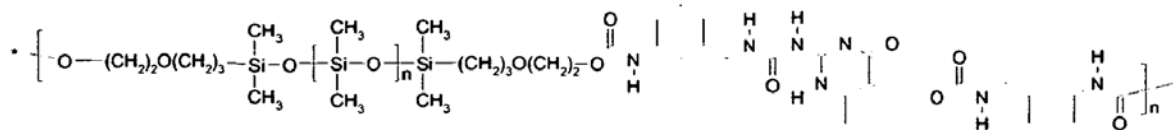
[0072]



5 [0073] El polisiloxano inicial bloqueado finalmente con bis(aminopropilo) DMS A32 tiene una viscosidad de 2000 cSt, y se obtuvo de Gelest. La unidad estructural de metil isocitosina funcionalizada por isocianato 3 (0,57 g) se añadió a una solución de DMS A 32 (21,2 g) en tetrahidrofurano (150 mL). Esta mezcla se agitó posteriormente a temperatura ambiente durante 6 h bajo una atmósfera de argón. Cloroformo (100 mL) se añadió a la mezcla reactiva que posteriormente se filtró sobre sílice. El filtrado claro se secó al vacío para obtener un material incoloro y claro. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 13,2, 11,9, 10,0, 6,1, 4,2-3,8, 3,4-2,8, 2,6-2,2, 2,1, 2,0-0,8, 0,6, 0,4-0,1. FT-IR (puro): ν (cm⁻¹) 2961, 1643, 1571, 1258, 1010, 780. SEC (THF, PS-estándares): P_M = 43 kD.

Síntesis de polisiloxano 14

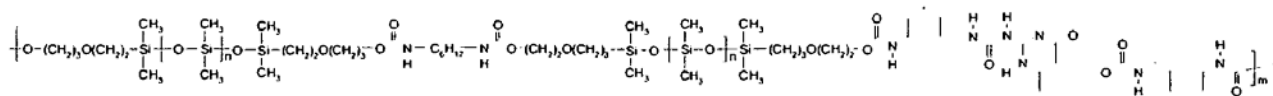
[0074]



15 [0075] Unidad estructural 7 (0,41 g), polidimetilsiloxano terminado con alcohol telequérico KF-6003 (3,53 g, M_n = 5,0 kD; obtenido de Shin Etsu, Japón) y unas gotas de dibutilestano dilaurato se agitaron durante toda la noche en tolueno (10 mL) bajo una atmósfera de argón y a una temperatura de baño de aceite de 120 °C. El polímero se aisló por precipitación en metanol y recogida posterior y secado del sólido. El polímero es incoloro, transparente y blando. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD): δ 4,0, 3,5, 3,3, 2,9, 2,8, 2,2, 1,5, 1,1-0,7, 0,4, 0,3 -0,2. SEC (THF, PS-estándares): P_M = 66 kD, D = 2,0.

Síntesis de polisiloxano 15

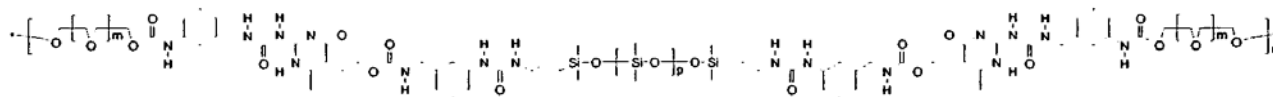
[0076]



25 [0077] Polidimetilsiloxano terminado con alcohol telequérico KF-6003 (12,14 g), 1,6-hexildiisocianato (0,28 g) y una gota de dibutilestano dilaurato se agitaron durante toda la noche en cloroformo (35 mL) a 40 °C bajo una atmósfera de argón. La mezcla se evaporó hacia abajo produciendo un prepolímero de polisiloxano con un peso molecular medio de 15 kD. Parte de este producto intermedio (2,11 g), unidad estructural 7 (86 mg), una gota de dibutilestano dilaurato y tolueno (10 mL) se calentaron durante toda la noche bajo una atmósfera de argón y a una temperatura de baño de aceite de 120 °C. El polímero se aisló por precipitación en metanol, y recogida posterior y secado del sólido. El polímero es un material incoloro transparente, un tanto pegajoso. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 4,8, 4,2, 3,8-3,0 (señales múltiples), 2,3, 1,8-0,9 (señales múltiples), 0,5, 0,2 -0. SEC (THF; PS-estándares): M_n = 37 kD, D = 2,8.

Síntesis de polisiloxano 16

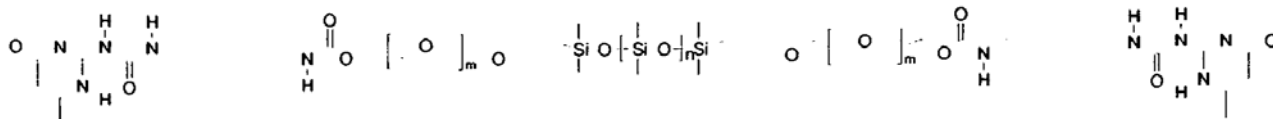
[0078]



40 [0079] Alcohol telequérico terminado PEO-1500 (0,72 g) se separó tres veces con tolueno antes este se mezcló con unidad estructural 7 (0,59 g), dos gotas de dibutilestano dilaurato y cloroformo (10 mL). La solución se agitó a reflujo bajo argón durante 20 horas. Polidimetilsiloxano terminado con bis(aminopropil) DMS-A21 (2,40 g; este polímero tiene

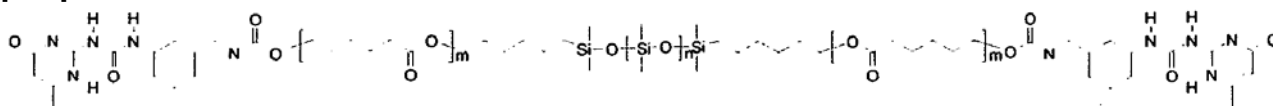
una viscosidad de 100-120 cSt, un peso molecular de 5,0 kD y se obtiene de Gelest) en tolueno y unos mL de piridina se añadieron a la solución y se agitó a una temperatura de baño de aceite de 80 °C se mantuvo durante otras 20 horas). Precipitación en el agua y secado dio el producto polimérico. El material es ligeramente amarillo, blando y deshace por fuerza mecánica. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃/CD₃OD): δ 4,0, 3,6, 3,2-2,5 (señales múltiples), 2,2, 1,6-0,6 (señales múltiples), 0,4, 0,1 - -0,1. SEC (THF, PS-estándares): P_M = 10 kD.

Síntesis de polisiloxano 17
[0080]



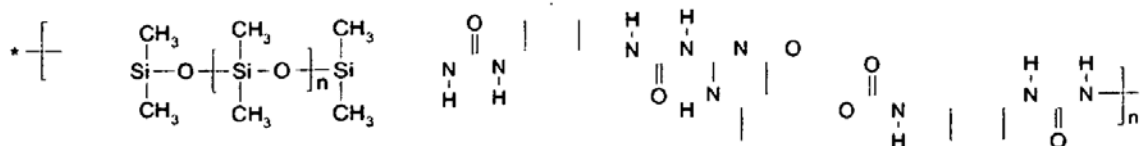
[0081] El poli(etileno óxido)-polisiloxano-poli(etileno óxido) terminado con hidroxilo copolímero de tribloque DBE C25 tiene una viscosidad de 400-450 cSt y se obtuvo de Gelest. DBE C25 (30,9 g) se separó tres veces con tolueno, antes este se mezcló con unidad estructural 4 (6,1 g), cuatro gotas de dibutilestano dilaurato y cloroformo (300 mL). La solución se agitó a reflujo bajo argón durante 20 horas. Posteriormente, 150 mL de THF se añadió y la solución viscosa se filtró sobre celita, se concentró a 30% de su volumen original y se precipitó en el hexano. El material blanquecino es blando y un tanto frágil. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 13,2, 11,9, 10,2, 5,9, 4,3, 4,0-3,0, 2,3, 2,0, 1,8-1,2, 0,5, 0,4 - -0,1. SEC (THF, PS-estándares): P_M = 5,9 kD.

Síntesis de polisiloxano 18
[0082]



[0083] El copolímero tribloque de policaprolactono-polisiloxano-polycaprolactona terminado con hidroxilo inicial tiene peso molecular de 6800 y se obtuvo de Goldschmidt, Alemania (TEGO IS 4480 P). TEGO IS 4480 P (5,8 g) se separó tres veces con tolueno antes este se mezcló con bloque de construcción 3 (0,71 g), dos gotas de dibutilestano dilaurato y tolueno (30 mL). La solución se agitó a reflujo bajo argón durante 16 horas. Posteriormente, la solución viscosa se filtró sobre celita, se concentró a 30% de su volumen original y se precipitó en metanol, dando como resultado un material blanco, semi-blando. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 13,1, 12,0, 10,0, 5,8, 4,6, 4,4-3,6, 3,2-2,8, 2,4-2,0, 1,8-0,8, 0,5, 0,2 - -0,1. SEC (THF, PS-estándares): P_M = 15 kD.

Síntesis de polisiloxano 19
[0084]



[0085] Unidad estructural 7 (0,58 g) en tolueno (4 mL) se añadió gota a gota al polisiloxano terminado con bis(aminopropil) DMS-A21 (4,68 g; este polímero tiene una viscosidad de 100-120 cSt y se obtiene de Gelest; M_n = 5 kD) en tolueno (16 mL). La solución se agitó a temperatura ambiente dando una solución viscosa y luego un gel. Calefacción del baño de aceite a 120 °C y adición de piridina (2 mL) dio una solución otra vez que se agitó durante toda la noche bajo una atmósfera de argón. Precipitación en metanol dio un polímero que se aisló y se secó al vacío. El producto es un material un tanto duro transparente incoloro que se deshace por acción mecánica. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃/CD₃OD): δ 4,2-4,0, 3,8-3,6, 3,2-2,9, 2,8-2,6, 2,2, 1,7-1,5, 1,4, 1,1-0,6, 0,4, 0,2 - -0,2.

40 **(iii) Propiedades de los materiales**

[0086] Los polisiloxanos con interacciones supramoleculares entre las unidades 4H que muestran propiedades de materiales únicas cuando se considera que estos polímeros están esencialmente en peso molecular bajo. Esto se ilustra por las características reológicas medidas para polisiloxano 4. Las curvas principales a 40 °C del almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G''), y la viscosidad dinámica (η*) obtenidas con mediciones de corte dinámicas oscilatorias mostraron comportamiento típico viscoelástico: flujo viscoso por debajo de 0,05 rad/s con una viscosidad de corte cero de 0,9x10⁶ Pa·s, y comportamiento elastomérico a frecuencias sobre 1 rad/s con un módulo de almacenamiento de 1,2x10⁶ Pa. Por otra parte, la viscosidad compleja de polisiloxano 4 se reduce fuertemente a frecuencias más altas. Este comportamiento es único y se debe a la presencia de las unidades 4H en el polímero. En cambio, el polisiloxano progenitor no funcional muestra propiedades de material muy pobres: ninguna transición viscoelástica, una viscosidad que es 5 décadas inferior, y variación de G'' superior a 4 décadas hacia frecuencias más altas.

(iv) Experimentos de gelificación*Procedimiento típico:*

5 [0087] La cantidad apropiada de polisiloxano modificado (el gelificante) se añade a una solución de ciclometicona seguido de calefacción a 90 °C mientras agitación mecánica. Cuando todos los gelificantes se disuelven el agitador mecánico se quita y la mezcla se enfría a temperatura ambiente, dando como resultado un gel claro. La tabla 1 enumera diferentes geles que se pueden obtener con los polisiloxanos descritos en esta invención.

Tabla 1: Geles obtenidos mediante mezcla de polisiloxanos modificados con decametilciclopentasiloxano (D5)

Polisiloxano modificado	gelificante % en peso	D5 % en peso	observación
polisiloxano 3	20	80	gel
polisiloxano 4	10	90	gel blando
polisiloxano 4	12	88	gel
polisiloxano 4	20	80	gel duro
polisiloxano 10	2	98	gel elástico
polisiloxano 11	4	96	gel elástico
polisiloxano 12	5	95	gel
polisiloxano 4/polisiloxano 12 (1/3 p/p)	8	92	gel

10

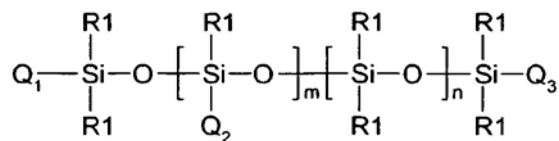
Ejemplos cosméticos

15 [0088] Un desodorante en barra se obtuvo mezclando los ingredientes siguientes (las cantidades se dan en porcentajes por la base en peso en el peso total de la composición): 4% de polisiloxano 10 y 95% de decametilciclopentasiloxano se calentaron a 90 °C mientras agitación hasta que una solución homogénea se obtuvo. La mezcla se enfrió posteriormente a 70 °C y 1% de un aroma desodorante activo se añadió mientras la agitación se continuó. La reacción se vertió posteriormente en el recipiente deseado y se enfrió hasta temperatura ambiente.

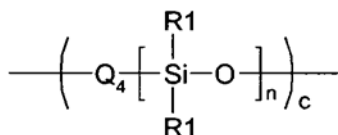
20 [0089] Un antitranspirante en barra se obtuvo mediante la mezcla de 6% de polisiloxano 13, 53% de decametilciclopentasiloxano y 1% de DC 193 (dimeticona polioliol) se calentaron a 90 °C mientras agitación hasta que una solución homogénea se obtuvo. Para esta mezcla una solución calentada (90 °C) con 39% de clorhidrato de aluminio (50% de solución acuosa) y 1% de DC193 se añadió lentamente, mientras la mezcla se agitó enérgicamente. La agitación se continuó mientras la mezcla se enfrió a 75 °C dentro de 15 minutos. Opcionalmente aroma se añade, seguido de vertido de la mezcla caliente en el recipiente deseado y enfriamiento hasta temperatura ambiente.

REIVINDICACIONES

1. Polisiloxano con las siguientes fórmulas generales (3a) o (3b):



(3a)



(3b)

5

10

15

20

en la que los radicales R1, que pueden ser idénticos o diferentes, se seleccionan de radicales de hidrocarburo C₁-C₂₀ monovalentes no aromáticos etilénicamente libres sustituidos y no sustituidos, o se seleccionan de radicales aromáticos;

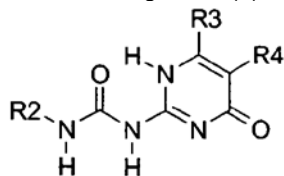
(a) Q₁ y Q₂ y Q₃ son iguales e indican uno o más elementos estructurales que son capaces de formar al menos cuatro puentes de hidrógeno (también referidos como unidad 4H) y que se fijan por medio de un enlazador a través de un enlace de silicio-carbono al polímero; o

(b) Q₁ y Q₃ son iguales e indican una o más unidades 4H unidas por medio de un enlazador a través de un enlace de silicio-carbono al polímero y Q₂ se define como R1 o

(c) Q₁ denota una o más unidades 4H unidas por medio de un enlazador a través de un enlace de silicio-carbono al polímero y Q₂ y Q₃ se definen como R1; o

(d) Q₂ denota una o más unidades 4H unidas por medio de un enlazador a través de un enlace de silicio-carbono al polímero y Q₁ y Q₃ son iguales y se definen como R1;

Q₄ es una unidad 4H con dos enlaces que se fijan a través de un enlace de silicio-carbono a la cadena polimérica; m, n y c son números enteros de manera que el peso molecular medio del polisiloxano varía de 500 a 250000; donde los elementos estructurales Q₁ - Q₄ tienen la fórmula general (4) o un tautómero de esta:



(4)

25

30

donde R2, R3 o R4 representan una fracción de unión a través de la cual la unidad 4H según la fórmula (4) o un tautómero de ésta se une al polisiloxano con los otros grupos R que representan una cadena lateral aleatoria o son átomos de hidrógeno; y

(ii) donde R2 es la fracción de unión, y donde R3 y R4 son una cadena lateral aleatoria o son átomos de hidrógeno; o

(iii) donde R2 y R3, o R2 y R4 representan fracciones de unión a través de las cuales la unidad 4H según la fórmula (4) se une al polisiloxano con el otro grupo R representando una cadena lateral aleatoria o un átomo de hidrógeno.

2. Polisiloxano según la reivindicación 1, donde R1 se selecciona de radicales alquilo, preferiblemente radicales alquilo C₁-C₂₀, radicales cicloalquilo, preferiblemente radicales cicloalquilo C₁-C₂₀, radicales arilo, preferiblemente radicales arilo C₁-C₂₀, y radicales arilalquilo, preferiblemente radicales arilalquilo C₁-C₂₀.

35

3. Polisiloxano según la reivindicación 1 o reivindicación 2, donde R3 es una cadena lateral aleatoria y donde R4 es un átomo de hidrógeno.

40

4. Polisiloxano según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, donde la cadena lateral aleatoria es un grupo alquilo u oligoetilenglicol.

5. Polisiloxano según la reivindicación 1 o reivindicación 2, donde R2 y R4 son las fracciones de unión, mientras que R3 es una cadena lateral aleatoria o un átomo de hidrógeno.

6. Uso de un polisiloxano según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5 como agente gelificante o espesante para fluidos de silicona.
- 5 7. Uso de un polisiloxano según cualquiera de las reivindicaciones de 1 - 5 en aplicaciones de cuidado personal.
8. Uso según la reivindicación 7, donde las aplicaciones de cuidado personal son composiciones cosméticas o dermatológicas.
- 10 9. Fluido de silicona comprendiendo de 1 - 40% en peso de un polisiloxano según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5.