

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 434 333**

51 Int. Cl.:

C07F 7/08 (2006.01)

C08G 77/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2006 E 06749904 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 1871779**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un oligómero de siloxano con una funcionalidad Si-H**

30 Prioridad:

20.04.2005 PL 37451905

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.12.2013

73 Titular/es:

**MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC
(100.0%)
260 Hudson River Road
Waterford, 12188, US**

72 Inventor/es:

**RUBINSZTAJN, SLAWOMIR;
FORTUNIAK, WITOLD;
CHOJNOWSKI, JULIAN y
KURJATA, JAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 434 333 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 de fabricación de un oligómero de siloxano con una funcionalidad Si-H

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de oligómeros de siloxano con una funcionalidad Si-H a partir de la reacción entre un compuesto de hidruro de silicio y un oligómero de siloxano cíclico en presencia de un ácido de Lewis que es capaz de interactuar con el hidrógeno del hidruro de silicio para promover una apertura del anillo del oligómero de siloxano cíclico facilitando de ese modo la inserción de un segmento de oligómero de siloxano entre los átomos de Si e H para formar el oligómero de siloxano con una funcionalidad Si-H.

Antecedentes de la invención

10 Los oligómeros de siloxano con una funcionalidad Si-H son una clase importante de compuestos intermedios de siloxano que tienen una amplia gama de aplicaciones industriales incluyendo, pero sin limitarse a, precursores para la preparación de oligómeros de siloxano organofuncionales, extendedores de cadena y reticulantes. Los oligómeros son generalmente una molécula de polímero de cadena corta que consiste sólo en una pequeña pluralidad de unidades de monómero, por ejemplo, dímero, trímero, e incluso dodecámero. Los procedimientos típicos para fabricar tales oligómeros de siloxano con una funcionalidad Si-H incluyen cohidrólisis de clorosilanos, heterocondensación de silanos organofuncionales, polimerización catiónica de ciclosiloxanos en presencia de tetrametildisiloxano como un tapón de cadena o por protección terminal de oligosiloxanos terminados con silanol con dimetilclorosilano. Tales procedimientos actuales para fabricar oligómeros de siloxano con una funcionalidad Si-H producen oligómeros de siloxano con alta polidispersidad. Hasta la fecha ha sido difícil de preparar oligómeros de siloxano con monofuncionalidad Si-H o con una funcionalidad Si-H teléutica u oligómeros de siloxano con una polidispersidad estrecha.

20 El documento EP-0 933 387 A1 divulga un procedimiento para la preparación de compuestos con funcionalidad Si-H a partir de un disiloxano y un ciclotrisiloxano en una reacción catalizada por ácido.

25 Un procedimiento para producir oligómeros de siloxano con una funcionalidad Si-H con polidispersidad estrecha es una polimerización por apertura de anillo aniónica de hexametilciclotrisiloxanos y posterior inactivación de silanolato de litio con clordimetilsilano. Sin embargo, este procedimiento es muy difícil de llevar a cabo a escala industrial.

El documento de la técnica anterior JP 08-113577 A2 (Ikeda, Kyoshi y col.: "Estructura de cristal líquido que contiene siloxano para la composición de cristal líquido ferroeléctrico y visualización") divulga un procedimiento para la preparación de oligómeros de siloxano con una funcionalidad Si-H. Los ácidos de Lewis, en general, se proponen como catalizador.

30 A pesar de los desarrollos anteriores, hay una búsqueda continua de una nueva reacción para la preparación de oligómeros de siloxano con una funcionalidad Si-H que mejoren la polidispersidad de la reacción.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento como se define en la reivindicación 1. Realizaciones preferidas de la invención se exponen en las reivindicaciones dependientes.

35 Por lo tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para la fabricación de oligómeros de siloxano con una funcionalidad Si-H mediante una reacción de telomerización. El procedimiento de reacción de telomerización incluye proporcionar: (a) un hidruro de silicio o siloxano con una funcionalidad Si-H, (b) un oligómero de siloxano cíclico y (c) un ácido de Lewis. El ácido de Lewis es capaz de interactuar con el H del hidruro de silicio para promover la apertura del anillo del oligómero de siloxano cíclico facilitando de ese modo la inserción de un segmento de oligómero de siloxano entre los átomos de Si e H para formar el oligómero de siloxano con una funcionalidad Si-H. El segmento de oligómero de siloxano es generalmente una molécula de polímero de cadena corta incluyendo una pequeña pluralidad de unidades de monómero, por ejemplo, dímero, trímero, tetramero e incluso hasta dodecámero.

45 Además, los procedimientos para preparar oligómeros de siloxano con una funcionalidad Si-H de la presente invención se pueden usar en o para la producción de composiciones tales como, por ejemplo, espumas de siloxano, revestimiento de siloxano, polímeros de silicona hiperramificados, redes de siloxano reticuladas y geles, así como otras moléculas de silicona y siloxano ilustradas en la presente memoria.

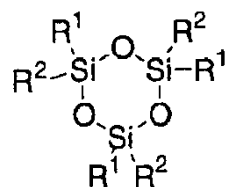
Descripción detallada de la invención

50 La presente invención representa el descubrimiento de un nuevo tipo de reacción de moléculas portadoras de hidruro de silicio para producir un oligómero de siloxano con una funcionalidad Si-H.

En general, la reacción se caracteriza como entre un resto de hidruro de silicio con un compuesto oligómero de siloxano cíclico. Esta reacción es una reacción de telomerización.

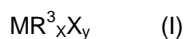
Compuestos de hidruro de silicio útiles para la presente invención incluyen, pero no se limitan a trialquilsilanos, dialquilarilsilanos, alquildiarilsilanos, triarilsilanos, dialquilsilanos, alquilarilsilanos, diarilsilanos, alquilsilanos, arilsilanos y mezclas de los mismos, tales como, por ejemplo, trimetilsilano (Me_3SiH), trietilsilano (Et_3SiH), difenilmetilsilano (Ph_2MeSiH), fenildimetilsilano (PhMe_2SiH), dimetilsilano (Me_2SiH_2), dietilsilano (Et_2SiH_2), difenilsilano (Ph_2SiH_2), metilsilano (MeSiH_3), fenilsilano (PhSiH_3) y mezclas de los mismos. Siloxanos útiles para la presente invención incluyen, pero no se limitan a, alquilpolisiloxanos lineales y/o ramificados, arilpolisiloxanos, alquilarilpolisiloxanos y mezclas de los mismos, tales como, por ejemplo, 1,1,3,3-tetrametildisiloxano ($\text{HSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$), 1,1,3,3-tetrafenildisiloxano ($\text{HSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{H}$), 1,1,5,5-tetrametil-3,3-difenil-trisiloxano ($\text{HSiMe}_2\text{OSiPh}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$), pentametildisiloxano ($\text{SiMe}_3\text{OSiMe}_2\text{H}$), tris(dimetilsiloxi)metilsilano ($\text{MeSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$), tris(dimetilsiloxi)fenilsilano ($\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$), tetraquis(dimetilsiloxi)silano ($\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_4$) y mezclas de los mismos.

Ejemplos de compuestos cíclicos oligómero de siloxano son, por ejemplo, hexametilciclotrisiloxano, trimetilciclotrisiloxano, trifenil-trimetilciclotrisiloxano, hexafenilciclotrisiloxano y trimetil-tris(trifluoropropil)ciclotrisiloxano. Oligómeros de siloxano cíclicos utilizados en el procedimiento de la presente invención se representan como

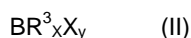


en la que R^1 y R^2 se selecciona independientemente de hidrógeno, un grupo de radicales de hidrocarburo monovalentes con uno a doce átomos de carbono, un grupo de radicales de hidrocarburo monovalentes con uno a doce átomos de carbono sustituidos con uno o más halógenos (siendo el halógeno F, Cl, Br y I), y combinaciones de los mismos, por ejemplo, siendo ejemplos no limitativos fluoroalquilo sustituido o cloroalquilo sustituido.

Las reacciones anteriores se llevan a cabo en presencia de un catalizador ácido de Lewis que es muy soluble en el medio de reacción. Para los propósitos de la presente memoria, un "ácido de Lewis" es cualquier sustancia que va a aceptar hasta un par de electrones para formar un enlace covalente (es decir, "aceptor de pares de electrones"), siendo dicho ácido de Lewis muy soluble en el medio de reacción y capaz de interactuar con el hidrógeno del hidruro de silicio para promover la apertura del anillo del oligómero de siloxano cíclico facilitando de ese modo la inserción del segmento de polisiloxano entre los átomos de Si e H para formar el oligómero de siloxano con funcionalidad Si-H. Este concepto de acidez también incluye el concepto "donante de protones" de la definición de Lowry-Bronsted de ácidos. Un ácido de Lewis típico es trifluoruro de boro (BF_3), ya que contiene sólo seis electrones en su capa más externa de orbitales electrónicos. La capacidad de cualquier ácido de Lewis particular para catalizar la nueva reacción de la presente invención será una función de la fuerza del ácido, el impedimento estérico tanto del ácido como del sustrato, la estabilidad química en el medio de reacción y la solubilidad del ácido de Lewis y el sustrato en el medio de reacción. Generalmente los siguientes ácidos de Lewis: FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , ZnBr_2 y BF_3 son sólo poco solubles en disolventes siloxano y esta baja solubilidad tiende a interferir con la capacidad de estos catalizadores ácidos de Lewis particulares para catalizar la reacción deseada. Catalizadores ácidos de Lewis que tienen una mayor solubilidad en los medios de siloxano son más útiles e incluyen catalizadores ácidos de Lewis de fórmula (I)



en la que M es B, Al, Ga, In o Tl, cada R^3 es independientemente el mismo (idéntico) o diferentes y representan un radical hidrocarburo aromático monovalente que tiene de 6 a 14 átomos de carbono, dichos radicales de hidrocarburo aromáticos monovalentes pueden tener al menos un elemento o grupo aceptor de electrones o un grupo tal como, por ejemplo, $-\text{CF}_3$, $-\text{NO}_2$ o $-\text{CN}$, o está sustituido con al menos dos átomos de halógeno, X es un átomo de halógeno; x es 1, 2, o 3; e y es 0, 1 o 2; con la condición de que $x + y = 3$. Catalizadores ácidos de Lewis particularmente útiles incluyen catalizadores de ácido de Lewis de la fórmula (II)



en la que cada R^3 son independientemente el mismo (idéntico) o diferentes y representan un radical de hidrocarburo aromático monovalente que tiene de 6 a 14 átomos de carbono, teniendo tales radicales de hidrocarburo aromáticos monovalentes preferiblemente al menos un elemento o grupo aceptor de electrones tal como $-\text{CF}_3$, $-\text{NO}_2$ o $-\text{CN}$, o está sustituido con al menos dos átomos de halógeno, X es un átomo de halógeno; x es 1, 2, o 3; e y es 0, 1 o 2; con la condición de que $x + y = 3$. Finalmente, los solicitantes han descubierto que $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ es un catalizador adecuado.

5 El procedimiento de la presente invención utiliza una concentración de catalizador ácido de Lewis que varía de aproximadamente 1 parte por millón en peso (ppm en peso) hasta aproximadamente 10 por ciento en peso (basado en el peso total de siloxanos que van a reaccionar y que es igual a 100.000 ppm en peso). Por lo tanto, un intervalo de concentración de catalizador ácido de Lewis adecuado es de aproximadamente 10 partes por millón en peso (ppm en peso) a aproximadamente 5 por ciento en peso (50.000 ppm en peso). Otro intervalo de concentración de catalizador ácido de Lewis adecuado es de aproximadamente 50 ppm en peso a alrededor de 10.000 ppm en peso. Sin embargo, otro intervalo de concentración de catalizador ácido de Lewis adecuado es de aproximadamente 50 ppm en peso a alrededor de 5.000 ppm en peso.

10 La reacción de telomerización se puede realizar sin disolvente o en presencia de disolventes. La presencia de disolventes puede ser beneficiosa debido a la mayor capacidad para controlar la viscosidad, velocidad de la reacción y exotermicidad del procedimiento. Disolventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados, así como diorganosiloxanos oligoméricos, tales como hexametildisiloxano y octametilciclotetrasiloxano.

15 La reacción de telomerización entre el resto (\equiv Si-H) y el resto siloxano cíclico se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o a una temperatura elevada dependiendo de las estructuras químicas de los reactivos y catalizadores, concentración del catalizador y del disolvente utilizado.

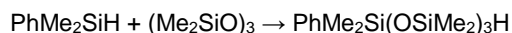
20 Esta reacción de telomerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido de Lewis, tales como los descritos en la presente memoria. Los solicitantes han descubierto que $B(C_6F_5)_3$ es un catalizador adecuado. Este procedimiento puede realizarse a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas. La concentración del catalizador es la descrita previamente.

El oligómero de siloxano con funcionalidad Si-H producido de acuerdo con el método o procedimiento de esta invención es un intermedio útil en el campo de los elastómeros de siloxano, revestimientos de siloxano, materiales aislantes y productos cosméticos.

25 Hay que señalar que el silicio es un elemento tetravalente y para los propósitos de la comodidad descriptiva de la presente invención, no se han descrito los cuatro enlaces del átomo de silicio en algunos de los escenarios de reacción química abreviada usados para explicar la química de la reacción implicada en la formación de enlaces no hidrolíticos entre el sílice y el oxígeno. Si el sílice es hipovalente o hipervalente en términos de su estereoquímica habitual, se ha indicado la estructura completa.

30 Lo siguiente es una descripción general de la telomerización de los productos reactantes de la presente invención. La reacción entre hidrosilanos y hexametilciclotrisiloxano transcurre como un procedimiento de telomerización complejo. La reacción de Et_3SiH transcurre lentamente y eventualmente conduce a muchos productos porque el primer telómero se forma lentamente y las siguientes reacciones del primer telómero dominan el patrón del procedimiento.

35 En el caso del $PhMe_2SiH$ más reactivo, la reacción con hexametilciclotrisiloxano conduce a la formación del primer telómero en una concentración relativamente alta



El primer telómero puede reaccionar adicionalmente con hexametilciclotrisiloxano dando un segundo telómero



Parte experimental

40 Procedimiento experimental: las reacciones de los siguientes ejemplos se realizaron en un reactor de vidrio de 10 ml equipado con agitador magnético y una llave de paso de vidrio de tres vías conectado a un sistema circulante de gas nitrógeno equipado con un burbujeador. El reactor se termostatóizó en un baño de aceite de silicona. El reactor se purgó con nitrógeno y se introdujeron cantidades conocidas de sustratos y patrón de cromatografía de gases mediante jeringas de Hamilton de alta precisión usando la llave de tres vías a través de la cual circulaba el nitrógeno.

45 La muestra cero se extrajo mediante una jeringa Hamilton y se introdujo en la mezcla de reacción una cantidad conocida de la solución de $B(C_6F_5)_3$ en tolueno. Las muestras se extrajeron a intervalos de tiempo y se introdujeron en vasos de Eppendorf que contenían 4-etilpiridina usada para inactivar la reacción. El tiempo de introducción de la muestra en la amina se consideró como el tiempo de reacción. La composición química de la mezcla de reacción se estableció mediante análisis de cromatografía de gases.

50 **Ejemplo 1.** Reacción de hexametilciclotrisiloxano (D_3) con $PhMe_2SiH$. Esta reacción se llevó a cabo sustancialmente de acuerdo con el Procedimiento experimental descrito anteriormente. Se sublimaron 1,60 g de D_3 en una línea de

alto vacío en el reactor al cual se añadieron 2,93 g de reactivo PhMe₂SiH. Se introdujo 0,0517 g de solución de tolueno que contenía $1,01 \times 10^{-4}$ mol de catalizador B(C₆F₅)₃, de tal modo que [B(C₆F₅)₃] era $1,87 \times 10^{-2}$ molkg⁻¹, mediante una jeringa Hamilton de precisión. La temperatura de la reacción fue 24,2 °C. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

5

Tabla 1 – Resultados del Ejemplo 1

	Tiempo (s)	D ₃ Rel Int	D ₃ % conv	PhMe ₂ SiH Rel Int	PhMe ₂ SiH % conv	1 ^{er} telómero PhMe ₂ Si(OSi) ₃ H Rel int
1	0	3,21	0	6,92	0	0
2	20	3,12	3	6,36	8	0,064
3	90	2,78	13,5	6,15	11	0,140
4	210	2,36	26,5	6,12	11,5	0,38
5	360	1,83	43	5,72	17,5	0,64
6	640	1,18	63	5,11	26	0,92
7	1200	0,451	86	4,29	38	0,84
8	2400	0,180	94,5	3,56	48,5	0,62
9	5000	0,045	98,6	3,49	49,0	0,397
10	22700	minor	>99,5	3,53	49,5	0,333
11	29500	minor	>99,5	3,14	55	0,315

Ejemplo 2. Reacción de hexametildiclorotrisiloxano (D₃) con PhMe₂SiH. Esta reacción se llevó a cabo sustancialmente de acuerdo con el Procedimiento experimental descrito anteriormente. Se sublimaron 1,19 g de D₃ en una línea de alto vacío en el reactor al cual se añadieron 0,796 g de reactivo PhMe₂SiH y $2,42 \times 10^{-2}$ molkg⁻¹ de B(C₆F₅)₃. La temperatura de la reacción fue 25 °C. La reacción se monitorizó por CG y los resultados se muestran en la Tabla 2.

10

Tabla 2 – Resultados del Ejemplo 2

	Tiempo (s)	D ₃ Rel Int	D ₃ % conv	PhMe ₂ SiH Rel Int	PhMe ₂ SiH % conv	1 ^{er} telómero PhMe ₂ Si(OSi) ₃ H Rel int	2 ^o telómero PhMe ₂ Si(OSi) ₃ H Rel int
1	0	3,08	0	2,53	0	0	0
2	29	2,86	7,1	2,13	15,9	0,041	0
3	110	2,67	13,4	2,02	20	0,111	0
4	200	2,44	20,6	1,96	22,4	0,204	0
5	320	2,33	24,4	1,72	32,1	0,345	0
6	540	1,98	35,8	1,53	39,5	0,501	minor
7	1200	1,24	59,7	1,03	59,4	0,661	0,092
8	2400	0,565	81,7	0,653	74,3	0,540	0,149
9	3600	0,235	92,4	0,522	79,4	0,312	0,164
10	6700	0,046	98,5	0,498	80,3	0,099	0,078
11	10800	0,045	98,5	0,496	80,4	0,100	0,079
12	22500	0,032	99,0	0,395	84,4	0,059	0,047

Ejemplo 3. Reacción de hexametildiclorotrisiloxano (D₃) con 1,1,3,3-tetrametildisiloxano (^HMM^H). La reacción de D₃ con ^HMM^H se realizó en una solución de tolueno concentrada usando una relación equimolar de sustratos y usando un exceso de D₃. Las cantidades de los componentes específicos se presentan en la Tabla 3 para los Ejemplos 3a y 3b. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente bajo nitrógeno en un reactor termostático de 10 ml equipado con agitador magnético y una llave de paso de vidrio de tres vías conectado a un sistema circulante de gas nitrógeno equipado con un burbujeador. Una cantidad de D₃ se sublimó en una línea de alto vacío en el reactor, que se llenó de gas nitrógeno y se introdujo en el reactor una cantidad de ^HMM^H, de ABCR (97%) purificado manteniendo CaH₂ fresco, dodecano y tolueno prepurificado mediante jeringas de Hamilton a una presión positiva de nitrógeno.

15

Una cantidad de la solución madre del catalizador $B(C_6F_5)_3$ en tolueno se introdujo mediante una jeringa de precisión de Hamilton. El momento de introducción del catalizador se consideró como el tiempo cero de la reacción. Las muestras se extrajeron mediante una jeringa de Hamilton y se analizaron mediante cromatografía de gases (CG). Los resultados de los Ejemplos 3a y 3b se muestran en las Tablas 4 y 5.

5

Tabla 3 – Composición de reactantes para los Ejemplos 3a y 3b

Ejemplo	D ₃	^H MM ^H	C ₁₂ H ₂₆	Tolueno	B(C ₆ F ₅) ₃
3a	2,92 g	1,73 g	0,17 g	3,03 g	1,27x10 ⁻³ molkg ⁻¹
	1,67 molkg ⁻¹	1,64 molkg ⁻¹	1,27 molkg ⁻¹		
3b	1,884 g	0,389 g	0,221 g	1,73g	9,67x10 ⁻³ molkg ⁻¹
	1,904 molkg ⁻¹	0,651 molkg ⁻¹	0,292 molkg ⁻¹		

Tabla 4 – Resultados del Ejemplo 3a

	Tiempo (s)	[D ₃] molkg ⁻¹	[^H MM ^H] molkg ⁻¹	^H MDM ^H	^H MD ₂ M ^H	^H MD ₃ M ^H	cíclicos
1	0	1,635	1,668	-	-	-	-
2	26	0,678	1,454	0,375	0,197	0,1086	0,0147
3	52	0,412	-	0,435	0,241	0,1511	0,0243
4	102	0,241	1,319	0,518	0,292	0,190	0,0312
5	156	0,1285	1,180	0,515	0,304	0,199	0,0362
6	232	0,1073	-	0,507	0,309	0,2021	0,0667
7	317	0,0725	1,104	0,405	0,268	0,1907	0,0927
8	539	0,0527	0,983	0,387	0,2775	0,1611	0,1148
9	800	0,0413	0,925	0,345	0,2626	0,1548	0,0156
10	1130	0,0447	0,899	0,328	0,2624	0,1310	0,188
11	3560	0,0281	0,497	0,1374	0,1964	0,0271	0,250
12	6200	0,0053	0,245	0,0053	0,1277	0,0105	0,276
13	84000	-	-	0,0006	0,0241	-	-

Tabla 5 – Resultados del Ejemplo 3b

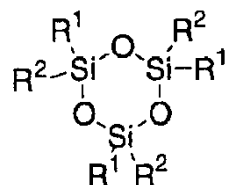
	Tiempo (s)	[^H MM ^H] molkg ⁻¹	[D ₃] molkg ⁻¹	^H MDM ^H	^H MD ₂ M ^H	^H MD ₃ M ^H	^H MD ₄ M ^H	^H MD ₅ M ^H	^H MD ₆ M ^H
1	0	0,651	1,904	-	-	-	-	-	-
2	21	0,335	1,742	0,0494	0,0406	0,0415	0,0074	-	-
3	77	0,144	1,612	0,1188	0,0806	0,1112	0,0107	-	-
4	160	0,0629	1,547	0,1235	0,0895	0,1327	0,0160	0,0056	0,0042
5	265	0,0288	1,561	0,1365	0,1081	0,1421	0,0222	0,0093	0,0072
6	372	0,0226	1,413	0,107	0,0964	0,1246	0,0246	0,0120	0,0096
7	487	0,0150	1,369	0,1028	0,1031	0,1144	0,0281	0,0154	0,0121
8	782	0,0119	1,358	0,0949	0,1074	0,0848	0,0332	0,0222	0,0161
9	1105	0,0099	1,252	0,0781	0,1028	0,0590	0,0384	0,0301	0,0185
10	2130	-	1,355	0,0825	0,1276	0,0170	0,0504	0,0502	0,0204
11	50000	-	1,252	0,0781	0,1028	0,059	0,0284	0,0301	0,0185

5 **Ejemplo comparativo 4.** Reacción de octametilciclotetrasiloxano (D_4) con PhMe_2SiH . Esta reacción se llevó a cabo sustancialmente de acuerdo con el Procedimiento experimental descrito anteriormente. 2,87 g de D_4 y 1,31 g de PhMe_2SiH se añadieron mediante jeringas de Hamilton a presión positiva de nitrógeno al reactor. A continuación, se añadió 0,0556g ($2,17 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$) de catalizador $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. La temperatura de la reacción fue 25 °C. La reacción se monitorizó por CG. Las conversiones de Si-H y D_4 , así como la formación de los oligómeros de siloxano esperados no se observaron incluso después de transcurridas 20 horas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de un oligómero de siloxano con una funcionalidad Si-H, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- 5 a) proporcionar un hidruro de silicio o siloxano con funcionalidad Si-H;
b) proporcionar un oligómero de siloxano cíclico que tiene la fórmula



- 10 en la que R¹ y R² se selecciona independientemente de hidrógeno, un grupo de radicales de hidrocarburo monovalentes con uno a doce átomos de carbono, un grupo de radicales de hidrocarburo monovalentes con uno a doce átomos de carbono sustituidos con uno o más halógenos y combinaciones de los mismos y
c) proporcionar un ácido de Lewis que muy soluble en el medio de reacción y es capaz de interactuar con el hidrógeno del hidruro de silicio para promover una apertura del anillo del oligómero de siloxano cíclico facilitando de ese modo la inserción de un segmento de polisiloxano entre los átomos de Si e H para formar el oligómero de siloxano con una funcionalidad Si-H

- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que, el catalizador ácido de Lewis comprende un compuesto de la fórmula



- 20 en la que cada R³ son independientemente idénticos o diferentes y representan un radical de hidrocarburo aromático monovalente que tiene de 6 a 14 átomos de carbono, teniendo tales radicales de hidrocarburo aromáticos monovalentes preferiblemente al menos un elemento o grupo aceptor de electrones, particularmente -CF₃, -NO₂ o -CN, o está sustituido con al menos dos átomos de halógeno, y en donde X es un átomo de halógeno; x es 1, 2, o 3; e y es 0, 1 o 2; con la condición de que x + y = 3.

3. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el hidruro de silicio de la etapa (a) se selecciona del grupo que consiste en trialquilsilanos, dialquilarilsilanos, alquildiarilsilanos, triarilsilanos, dialquilsilanos, alquilarilsilanos, diarilsilanos, alquilsilanos, arilsilanos y mezclas de los mismos.

- 25 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que, el catalizador ácido de Lewis comprende un compuesto de la fórmula



- 30 en la que M se selecciona del grupo que consiste en B, Al, Ga, In o Tl, cada R³ se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales de hidrocarburo aromáticos monovalentes que tienen de 6 a 14 átomos de carbono; X es un átomo de halógeno seleccionado del grupo que consiste en F, Cl, Br y I; x es 1, 2, o 3; e y es 0, 1 o 2; con la condición de que x + y = 3.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador ácido de Lewis es tri(pentafluorofenil)boro.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la concentración del catalizador ácido de Lewis oscila entre 10 ppm en peso a 50.000 ppm en peso.

- 35 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho oligómero de siloxano cíclico se selecciona entre el grupo de oligómeros de trisiloxano cíclicos.

8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho oligómero de siloxano cíclico se selecciona del grupo que consiste en hexametilciclotrisiloxano, trifeniltrimetilciclotrisiloxano y trimetil-tris(trifluoropropil)ciclotrisiloxano, hexafenilciclotrisiloxano y trimetilciclotrisiloxano.

- 40 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho segmento de polisiloxano es un segmento de trisiloxano.

10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho procedimiento se activa por el calor.

11. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que
- (a) M es boro; o
 - (b) cada R^3 es C_6F_5 y $x = 3$.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho segmento de polisiloxano es un segmento de trisiloxano.
- 5 13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las etapas (a) - (c) forman un telómero y que comprende la etapa adicional de
- d) hacer reaccionar además el primer telómero con funcionalidad Si-H de la etapa a) con el oligómero de siloxano cíclico de la etapa (b).
- 10 14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el siloxano con funcionalidad Si-H comprende uno o más grupos alquilpolisiloxano, arilpolisiloxano o alquilarilpolisiloxano.
15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que uno o ambos del hidruro de silicio o siloxano con funcionalidad Si-H comprende uno o más trialquilsilano, dialquilarilsilano, alquildiarilsilano, triarilsilano, dialquilsilano, alquilarilsilano, diarilsilano, alquilsilano o arilsilano.