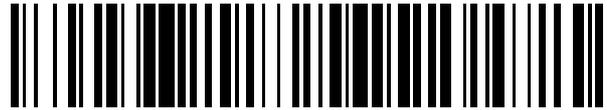


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 200**

51 Int. Cl.:

C07F 7/21 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2008 E 08825973 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2155761**

54 Título: **Silsesquioxanos multifuncionales para nuevas aplicaciones de recubrimiento**

30 Prioridad:

15.06.2007 US 944115 P

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

16.12.2013

73 Titular/es:

**MAYATERIALS, INC. (100.0%)
1375 FOLKSTONE CT.
ANN ARBOR, MI 48105, US**

72 Inventor/es:

**LAINÉ, RICHARD, M.;
POPOVA-GUEORGUIEVA, VERA, N.;
BARTZ, DANIEL, W.;
ASUNCION, MICHAEL, Z. y
KRUG, DAVID, J.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 435 200 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

Silsesquioxanos multifuncionales para nuevas aplicaciones de recubrimiento

Referencia cruzada a solicitudes de patente relacionadas

5 La presente solicitud de patente reivindica beneficio sobre la solicitud de patente provisional de Estados Unidos Nº 60/944.115 presentada el 15 de junio de 2007, que se incorpora en el presente documento por referencia para todo fin.

Derechos del gobierno

10 La presente invención se realizó en parte con financiación del Gobierno de Estados Unidos de América de conformidad con el contrato de la Fuerza Aérea de Estados Unidos FA8650-05-C-5046. El Gobierno de Estados Unidos tiene determinados derechos en la presente invención,

Campo de la invención

La presente invención pertenece a silsesquioxanos y, más particularmente, a silsesquioxanos multifuncionales, tales como los derivados usando sílice de la ceniza de la cáscara de arroz.

Antecedentes de la invención

15 Los silsesquioxanos (SQ) son moléculas únicas que pueden ofrecer simetría cúbica (cubos) de un modo tal que cada grupo funcional ocupe un octante diferente en el espacio cartesiano con diámetros típicos de aproximadamente 1 nm. Como tales, ofrecen la oportunidad de construir materiales de nanocompuestos/híbridos en 1, 2 o 3 dimensiones, eficazmente de un nanómetro en uno. Además, el núcleo añade la rigidez y la capacidad térmica del sílice, lo que hace que estos compuestos sean bastante sólidos. En principio, la capacidad de juntar "cubos" sobre la base de un nanómetro por nanómetro ofrece el potencial de adaptar (p. ej., adaptar las propiedades de los materiales) a escalas de longitud en nanómetros. La adaptación a dichas escalas de longitud debería permitir la optimización completa de las propiedades globales aplicación por aplicación y a un coste relativamente bajo. También puede ayudar a obtener una elevada reproducibilidad, predictabilidad y, por tanto, diseño eficaz de los materiales. La información sobre lo anterior se puede deducir de una o más de las siguientes referencias, todas las cuales se incorporan en el presente documento por referencia para todo fin.

1. S. Sulaiman, C.M. Brick, C.M. De Sana, J.M. Katzenstein, R.M. Laine, R.A. Basheer, "Tailoring the Global Properties of Nanocomposites. Epoxy Resins with Very Low Coefficients of Thermal Expansion," *Macromolecules* 39 5167-9 (2006);
2. M. Z. Asuncion, R.M. Laine, "Silsesquioxane Barrier Materials," *Macromolecules* in press Jan (2007);
- 30 3. <http://www.mayaterials.com/html/coatings.html> (acceso 15 de junio de 2007);
4. C. Brick, E. R. Chan, S.C. Glotzer, D.C. Martin, R.M. Laine, "Self-lubricating nano ball bearings," *Adv. Mater.* 19 82-9 (2007);
5. R. M. Laine, J. Choi, I. Lee, "Organic-Inorganic Nanocomposites with Completely Defined Interfacial Interactions," *Adv. Mater.* 13, 800-3 (2001);
- 35 6. C. Zhang, T.J. Bunning, R.M. Laine, "Synthesis and Characterization of Liquid Crystalline (LC) Silsesquioxanes," *Chem. of Mater.*; 13; 3653-62 (2001);
7. J. Choi, J. Harcup, A.F. Yee, Q. Zhu, R.M. Laine, "Organic/inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanes," *J. Am. Chem. Soc.* 123, 11420-30 (2001);
- 40 8. R. Tamaki, Y. Tanaka, M. Z. Asuncion, J. Choi, R.M. Laine, "Octa(aminophenyl)silsesquioxane as a Nanoconstruction Site," *J. Am. Chem. Soc.* 123, 12416-7 (2001);
9. R. Tamaki, J. Choi, R.M. Laine "A Polyimide Nanocomposite from Octa(aminophenyl)-silsesquioxane" *Chem. Materials* 15, 793-7 (2003);
- 10, J. Choi, R. Tamaki, S.G. Kim, R.M. Laine, "Organic/Inorganic Imide Nanocomposites from Aminophenylsilsesquioxanes," *Chem. Mater.* 15 3365 - 3375 (2003);
- 45 11. Jiwon Choi, Albert F. Yee, and Richard M. Laine, "Organic/Inorganic Hybrid Composites from Cubic Silsesquioxanes. Epoxy Resins of Octa(dimethylsiloxy-ethylcyclohexylepoxide) Silsesquioxane," *Macromolecules* 15, 5666 - 82 (2003);
12. J. Choi, A.F. Yee, R.M. Laine, "Toughening of cubic silsesquioxane epoxy nanocomposites using core shell rubber particles; a three component hybrid system," *Macromol.* 37 3267-76 (2004);

13. M.Z. Asuncion, I. Hasegawa, J. Kampf, R.M. Laine, "The selective dissolution of rice hull ash to form $[\text{OSiO}_2, 1.5]_8[\text{R}_4\text{N}]_8$ (R = Me, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) octasilicates. Basic nanobuilding blocks and possible models of intermediates formed during biosilification processes," *Materials Chemistry* 15, 2114-21 (2005);
- 5 14. R.M. Laine, "Nano-building blocks based on the $[\text{OSiO}_2, 1.5]_8$ silsesquioxanes," *J. Mater. Chem.*, 15, 3725-44 (2005);
15. N. Takamura, L. Viculis, R.M. Laine "A completely discontinuous organic/inorganic hybrid nanocomposite based on reactions of $[\text{HMe}_2\text{SiOSiO}_2, 1.5]_8$ with vinylcyclohexene," *International Polymers Journal* web published 16 April (2007);
- 10 16. A.R. Bassindale, H. Chen, Z. Liu, I. A. MacKinnon, D. J. Parker, P. G. Taylor, Y. Yang, M. E. Light, P. N. Norton, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.* 2004, 689, 3287;
17. a. A. Sellinger, R.M. Laine, "Silsesquioxanes as Synthetic Platforms. Thermally and Photo Curable Inorganic/Organic Hybrids," *Macromol.* 29, 2327-30 (1996). b. A. Sellinger, R.M. Laine, "Silsesquioxanes as Synthetic Platforms. III. Photocurable, Liquid Epoxides as Inorganic/Organic Hybrid Precursors," *Chem. Mater.* 8, 1592-3 (1996);
- 15 18. H.W. Ro, K. Char, E-C. Jeon, H-J. Kim, K. Kwon, H-J. Lee, J-K. Lee, H-W Rhee, C.L. Soles, D.Y. Yoon, "High Modulus Spin-On Organosilicates for Nanoporous Glasses," *Adv. Mater.* 19 705-710 (2007);
19. Controlled Interphases in Composite Materials, H. Ishida Ed., Elsevier Press, New York, 1990, a. D.E. Leyden, Ed. Silanes, Surfaces and Interfaces; Gordon and Breach: New York, 1986. b. E.P Plueddemann; Silane Coupling Agents; Plenum: New York, 1982;
- 20 20. J. Chojnowski, W. Fortuniak, P. Ros' cizewski, W. Werel, J. Lukasiak, W. Kamysz, R. Halasa, Biocidal Polysilsesquioxanes: "Polysilsesquioxanes and Oligosilsesquioxanes Substituted by Alkylammonium Salts as Antibacterial Biocides" *J. Inorganic and Organometallic Poly. and Mater.*, 16, 219 (2006);
21. S.P. Denyer, "Mechanisms of Action of Antibacterial Biocides *International Biodeterioration & Biodegradation* (1995) 221-245;
- 25 22. T. Tashiro, "Antibacterial and Bacterium Adsorbing Macromolecules," *Macromol. Mater. Eng.* 286, 63-87 (2001);
23. Patente de EE.UU. N° 6.927.301 (Laine y col.);
24. Solicitud de EE.UU. publicada N° 20060083925 (Laine y col.);
25. Solicitud de EE.UU. publicada N° 20050142054 (Hasegawa y col.);
- 30 26.0, Shchegolikhina, Y. Pozdniakova, M. Antipin, D. Katsoulis, N. Auner, B. Herrschaft, "Synthesis and Structure of Sodium Phenylsiloxanates," *Organometallics*, 19, 1077-82 (2000);y
27. K.A. Andrianov, V.S. Tikhonov, G.P. Makhneva, G.S. Chemov, "Synthesis of Polycyclic Tetramethyltetraphenylcyclooctasilsesquioxane," *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, 4, 956-957 (1973).
- 35 "Solicitud de patente de EE.UU. US 2007/0045619 A1 se refiere a compuestos de silsesquioxano y divulga compuestos de octasilsesquioxano con sustituyentes R1 a R1 (véase la fórmula 1 en el capítulo del documento US 2007/0045619 A1).

En este campo en crecimiento sigue existiendo la necesidad para varios materiales que pueden ofrecer atractivas y únicas propiedades. También sigue existiendo la necesidad de proporcionar soluciones alternativas para diseñar de forma selectiva mejores materiales nanométricos funcionales. Además, sigue existiendo la necesidad de desarrollar nuevos materiales alternativos a partir de recursos renovables o sostenibles.

Sumario de la invención

En este campo en crecimiento sigue existiendo la necesidad para varios materiales que pueden ofrecer atractivas y únicas propiedades. También sigue existiendo la necesidad de proporcionar soluciones alternativas para diseñar de forma selectiva mejores materiales nanométricos funcionales. Además, sigue existiendo la necesidad de desarrollar nuevos materiales alternativos a partir de recursos renovables o sostenibles.

La invención cumple las necesidades anteriores proporcionando silsesquioxanos multifuncionales que tienen nuevas propiedades, nuevos procedimientos para producir estos materiales y procedimientos para usar estos materiales. Un aspecto de la invención está dirigido a un silsesquioxano multifuncional, que comprende: a. un silsesquioxano poliédrico que incluye al menos una primera cara y al menos una segunda cara que está separada de la al menos una primera cara, b. al menos una primera funcionalidad unida a la al menos una primera cara y c. al menos una

segunda funcionalidad diferente de la primera funcionalidad y que está unida a la al menos una segunda cara, estando la al menos una primera funcionalidad adaptada para unirse a una superficie, otro silsesquioxano, un grupo funcional orgánico o cualquier combinación de los mismos.

5 Este aspecto de la invención se puede caracterizar por una o cualquier combinación de las siguientes características: la sílice del silsesquioxano deriva de ceniza de cáscara de arroz a través de un octa(tetrametilamonio)silsesquioxano octaanión; el silsesquioxano poliédrico es, generalmente , cúbico, generalmente octahédrico, o una combinación de los mismos; el silicio está colocado en cada esquina de la estructura generalmente cúbica; cada silicio de las esquinas de la estructura generalmente cúbica está unido por al menos un oxígeno; la al menos una primera funcionalidad es una funcionalidad silanada; la al menos una segunda funcionalidad se selecciona de un compuesto que contiene azufre, un compuesto que contiene nitrógeno, un lumíforo, un grupo catiónico, un grupo aniónico, un catalizador, un precursor de catalizador, un medicamento, un bactericida, un antifúngico, un antiviral, un tensioactivo, un hidrófobo, un hidrófilo, un oligómero de cadena ramificada, un oligómero de cadena lineal, un grupo funcional mixto, un conjunto adicional de grupos funcionales o cualquier combinación de los mismos; el silsesquioxano multifuncional se selecciona de TTSE, TCTSE, TCPTSE, TOETSE, TGTSE, o cualquier combinación de los mismos; el silsesquioxano multifuncional está unido a una superficie seleccionada de un plástico, metal, cerámica, carbono, un compuesto de cualquiera de los anteriores o cualquier combinación de los mismos; el silsesquioxano multifuncional está unido a la superficie mediante un grupo Si-OH; la al menos una primera funcionalidad está unida a un sustrato seleccionado de metal, cerámica, carbono, un compuesto de cualquiera de los anteriores o cualquier combinación de los mismos; la al menos una segunda funcionalidad está unida a un sustrato seleccionado de metal, cerámica, carbono, un compuesto de cualquiera de los anteriores o cualquier combinación de los mismos; el silsesquioxano multifuncional es una estructura porosa; silsesquioxano multifuncional incluye una pluralidad de poros generalmente dispersos de forma uniforme en la estructura porosa y opcionalmente incluye al menos una de la primera o la segunda funcionalidad dentro de los poros resultantes de la estructura porosa; la porosidad de la estructura porosa varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 % en volumen; la porosidad de la estructura porosa varía de aproximadamente 15 a aproximadamente 30 % en volumen; el silsesquioxano multifuncional tiene una constante dieléctrica de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 medida mediante ASTM D150; el silsesquioxano multifuncional tiene una constante dieléctrica de aproximadamente 2 aproximadamente 3 medida mediante ASTM D150; el silsesquioxano multifuncional tiene un índice de refracción de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 medido mediante ASTM D542; el silsesquioxano multifuncional tiene un índice de refracción de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 1,6 medido mediante ASTM D542; el silsesquioxano multifuncional incluye una estructura en capas de núcleo-cubierta; los silsesquioxanos multifuncionales del primer aspecto de la invención se usan para fabricar una película dieléctrica; o cualquier combinación de los mismos.

35 En otro aspecto de la invención, los silsesquioxanos multifuncionales del primer aspecto de la invención se pueden usar en o, de otro modo para, un recubrimiento.

Este aspecto de la invención se puede caracterizar por una o cualquier combinación de las siguientes características: el recubrimiento exhibe un ángulo de mojado de agua de al menos aproximadamente 60° medido mediante ASTM D5946; el recubrimiento exhibe un ángulo de mojado de agua de al menos aproximadamente 75° medido mediante ASTM D5946; el recubrimiento exhibe un ángulo de mojado de agua de al menos aproximadamente 90° medido mediante ASTM D5946; el recubrimiento exhibe un ángulo de mojado de agua de al menos aproximadamente 105° medido mediante ASTM D5946; el recubrimiento exhibe un ángulo de mojado de agua de al menos aproximadamente 120° medido mediante ASTM D5946 ; el recubrimiento exhibe una dureza del lápiz de al menos aproximadamente 5H medida mediante ASTM D3363, o el recubrimiento exhibe una dureza de al menos aproximadamente F medida mediante ASTM D3363.

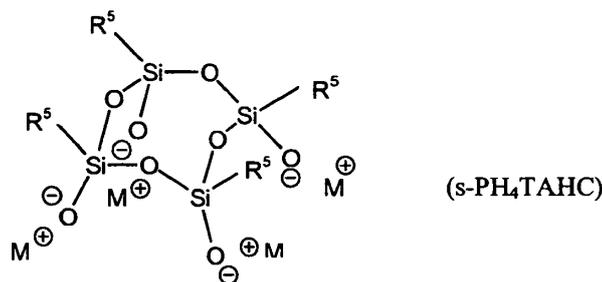
45 En otro aspecto de la invención, los silsesquioxanos multifuncionales del primer aspecto de la invención pueden usarse en un artículo.

Este aspecto de la invención se puede caracterizar por una o cualquier combinación de las siguientes características: el silsesquioxano multifuncional está unido a un sustrato seleccionado de metal, cerámica, carbono, un compuesto de cualquiera de los anteriores o cualquier combinación de los mismos, mediante la al menos una primera funcionalidad; el silsesquioxano multifuncional está unido a un sustrato seleccionado de metal, cerámica, carbono, un compuesto de cualquiera de los anteriores o cualquier combinación de los mismos, mediante al menos dos grupos SiOH de la al menos primera funcionalidad; que además incluye al menos una capa externa que está unida al silsesquioxano multifuncional mediante la al menos segunda funcionalidad; la al menos una capa externa incluye un componente seleccionado de un compuesto que contiene azufre, un compuesto que contiene nitrógeno, un lumíforo, un grupo catiónico, un grupo aniónico, un catalizador, un precursor de catalizador, un medicamento, un bactericida, un antifúngico, un antiviral un tensioactivo, un hidrófobo, un hidrófilo, un oligómero de cadena ramificada, un oligómero de cadena lineal, un grupo funcional mixto, un conjunto adicional de grupos funcionales o cualquier combinación de los mismos; dentro del espacio definido entre uno o los dos del sustrato y el silsesquioxano multifuncional o el silsesquioxano multifuncional y la al menos una capa externa; la al menos una capa externa incluye una pluralidad de capas; la al menos una capa externa incluye un nucleófilo; la al menos una capa externa incluye un grupo mercapto, un grupo amino, o una combinación de los mismos; la al menos una capa externa es una capa antibacteriana que incluye al menos una sal de alquilamonio.

Otro aspecto de la invención está dirigido a un procedimiento para fabricar un recubrimiento de silsesquioxano multifuncional, que comprende las etapas de: a. proporcionar al menos una fuente de sílice; b. hacer reaccionar al menos una porción de la sílice para formar una jaula poliédrica que incluye silicio en sus esquinas y para definir al menos una primera cara y al menos una segunda cara separada de la al menos una primera cara, c. unir al menos un primer grupo funcional a la al menos una primera cara, d. unir al menos un segundo grupo funcional a la al menos una segunda cara; y e. unir el primer grupo funcional a un sustrato a través de la funcionalidad Si-OH para definir un primer recubrimiento de silsesquioxano multifuncional sobre el sustrato.

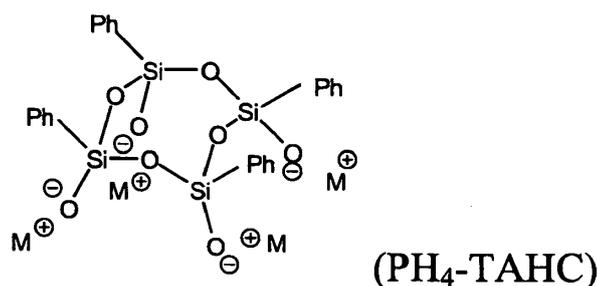
Este aspecto de la invención se puede caracterizar además por una o cualquier combinación de las siguientes: la al menos una fuente de sílice deriva de ceniza de cáscara de arroz, y la jaula poliédrica se basa en un octa(tetrametilamonio)silsesquioxano octaanión; la jaula poliédrica es, generalmente, cúbica; la al menos una primera cara está colocada generalmente opuesta a la al menos una segunda cara; la etapa de unión (c) incluye unir al menos tres del primer grupo funcional a la al menos una primera cara; la etapa de unión (d) incluye la unión de al menos tres del segundo grupo funcional a la al menos una segunda cara; el primer grupo funcional se selecciona de una funcionalidad silanada, el segundo grupo funcional se selecciona de un compuesto que contiene azufre, un compuesto que contiene nitrógeno, un lumiforo, un grupo catiónico, un grupo aniónico, un catalizador, un precursor de catalizador, un medicamento, un bactericida, un antifúngico, un antiviral, un tensioactivo, un hidrófobo, un hidrófilo, un oligómero de cadena ramificada, un oligómero de cadena lineal, un grupo funcional mixto, un conjunto adicional de grupos funcionales o cualquier combinación de los mismos; al menos uno del primer grupo funcional o el segundo grupo funcional incluye una funcionalidad glicídilo; que además comprende una etapa de unir el al menos un Segundo grupo funcional al menos un segundo silsesquioxano multifuncional que es igual o deferente del primer silsesquioxano multifuncional; una o las dos etapas de unión (c) o (d) incluye una etapa de reacción en presencia de un catalizador; una o las dos etapas de unión (c) o (d) incluye una etapa de reacción que se monitoriza mediante espectroscopia de infrarrojos con transformada de fourier y progresa hasta que desaparece el pico $\nu\text{Si-H}$ a 2200 cm^{-1} ; una o las dos etapas de unión (c) o (d) incluye una etapa de reacción que incluye agitar una mezcla de reactantes a reflujo en presencia de un catalizador; una o las dos etapas de unión (c) o (d) incluye una etapa de reacción que incluye disolver los reactantes en un disolvente, mezclar los reactantes con un catalizador, recuperar el catalizador que se mezcla con los reactantes, evaporar el disolvente o cualquier combinación de los mismos; el catalizador incluye Pt/C, la etapa de reacción tiene lugar a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 60 a aproximadamente 110° , o a ambas; el primer recubrimiento de silsesquioxano multifuncional se hidroliza formando una estructura de silicato mesoporoso con al menos uno del primero o segundo grupo funcional sobre las superficies y dentro de los poros de la estructura resultante; el recubrimiento se aplica a un sustrato a través de un disolvente; el recubrimiento se aplica al sustrato en presencia de un agente funcional amina; el disolvente se selecciona de acetona, etanol o THF; el agente funcional amina se selecciona de EA, DEA, TEA, MAE, DDM, OAPS o cualquier combinación de los mismos; o la unión de al menos un primer grupo funcional a la al menos una primera cara se realice mediante una estructura núcleo-cubierta.

Otro aspecto de la invención está dirigido a estructuras en semicubo tetraaniónico (TAHC) (p. ej. estructuras en semicubo SQ) y a un procedimiento para preparar un silsesquioxano multifuncional, que comprende las etapas de: a. proporcionar un octa(fenilsustituido)octasilsesquioxano, b. hacer reaccionar el octa(fenilsustituido) octasilsesquioxano en una solución que comprende un catión y un primer alcohol para producir un semicubo tetraaniónico que tiene la estructura (s- PH_4TAHC):



En la que R^5 es un grupo fenilo sustituido que se puede seleccionar del grupo que consiste en un grupo fenilo, alquilo, alquilfenilo, un alifeno, un éter fenilo, una aminafenilo, un tioéterfenilo y cualquier combinación de los mismos, y en la que M^+ es un catión y se puede seleccionar del grupo que consiste en un catión de metal alcalino, un catión de metal alcalino térreo, un catión de tetraalquilamonio, un catión de tetrafonio y cualquier combinación de los mismos.

Este aspecto de la invención se puede caracterizar además por una o más de las siguientes: el R^5 es un grupo fenilo, de modo que el octa(fenilsustituido)octasilsesquioxano es octafeniloctasilsesquioxano, y el semicubo tetraaniónico tiene la estructura ($\text{PH}_4\text{-TAHC}$), en la que Ph es fenilo;



el primer alcohol es un alcohol que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; el primer alcohol se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, alcohol isoamílico, n-pentanol, n-hexanol, etilenglicol y cualquier combinación de los mismos; el catión es un catión de sodio; el aspecto además comprende la etapa de hacer reaccionar el s-PH₄TAHC) con un triclorosilano; el triclorosilano se selecciona del grupo que consiste en triclorosilano de alquilo, un triclorosilano de arilo, un triclorosilano heteroaromático, un triclorosilano de cloroalquilo, un triclorosilano de alquilepoxi, un triclorosilano de alquenido, un alquinitriclorosilano que tiene un éter terminal o interno, y cualquier combinación de los mismos; el triclorosilano es un triclorosilano de alquilo que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono; el aspecto además comprende la etapa de hacer reaccionar el (s-PH₄TAHC) con un primer dímero que tiene la estructura: R⁶SiCl₂-O-SiCl₂R⁷, en la que R⁶ y R⁷ se seleccionan del grupo que consiste en un alquilo, un arilo, un heteroaromático, un cloroalquilo, un alquilepoxi, un alquenido, un alquinitilo que tiene un éter terminal o interno, y cualquier combinación de los mismos, en la que R⁶ y R⁷ son idénticos, en la que R⁶ y R⁷ son diferentes o cualquier combinación de los mismos; el aspecto además comprende hacer reaccionar el s-PH₄TAHC con un segundo dímero que tiene la estructura: R⁸SiCl₂-O-SiCl₂R⁸ en la que R⁶ y R⁸ son diferentes; la etapa de hacer reaccionar el (s-PH₄TAHC) con un primer dímero comprende además hacer reaccionar e s-PH₄TAHC con un segundo dímero que tiene la estructura: R⁸SiCl₂-O-SiCl₂R⁸ en la que R⁸ es diferente de R⁶ y R⁷; la etapa de hacer reaccionar el (s-PH₄TAHC) con un primer dímero comprende además hacer reaccionar e s-PH₄TAHC con un segundo dímero que tiene la estructura: R⁸SiCl₂-O-SiCl₂R⁸ en la que R⁸ es igual a R⁶ o R⁷; el aspecto además comprende una etapa de hacer reaccionar un segundo alcohol con un átomo de cloro restante del triclorosilano unido a s-PH₄TAHC, en la que el segundo alcohol tiene una estructura química de R⁹-OH, de modo que el átomo de cloro se sustituye con el segundo alcohol mediante alcoholisis para formar un grupo Si-O-R⁹, el segundo alcohol comprende un alcohol primario, un alcohol secundario o un alcohol terciario, el segundo alcohol es un alcohol secundario o un alcohol terciario; el aspecto comprende además una etapa de hidrolizar el s-PH₄TAHC tras la etapa de alcoholisis; o cualquier combinación de los mismos. Los productos de reacción de cualquiera de las reacciones indicadas anteriormente de este aspecto de la invención también se contemplan dentro del alcance de la invención.

Breve descripción de las figuras

FIG. 1 ilustra un ejemplo de la estructura molecular de un silsesquioxano que tiene un grupo funcional unido a algunos o todos los átomos de silicio del silsesquioxano (p.ej., la estructura cristalina sencilla de [octilsio_{1.5}]₈ determinada mediante espectroscopia de rayos x).

FIG. 2 ilustra un ejemplo de una reacción para producir un silsesquioxano sustituido (p.ej. octa(dimetilsililoxi)silsesquioxano (OHS)) de sílice (p.ej. ceniza de arroz), según la cual la reacción puede formar un anión intermedio (p. ej., un octaanión tal como octa(tetrametilamonio) silsesquioxano).

FIG. 3 ilustra un ejemplo de una reacción de un vinilsilano con un silsesquioxano sustituido de acuerdo con la presente invención y más específicamente una reacción de trietoxivinilsilano y OHS para producir octa(trietoxisililmetilsiloxi) silsesquioxano (OTSE).

FIG. 4 ilustra otro ejemplo de una reacción de un vinilsilano con un silsesquioxano sustituido en la que la concentración del vinilsilano es inferior a la cantidad estequiométrica (p.ej. una reacción de trietoxivinilsilano y OHS en una proporción molar de aproximadamente 4:1 para producir un SQ que tiene aproximadamente 4 grupos de trietoxisilano, tales como tetra(trietoxisililmetilsiloxi)(tetrahidridodimetilsiloxi)octasilsesquioxano (TTSE)).

FIG. 5 ilustra un ejemplo de la reacción de hidrólisis de un silsesquioxano (p. ej., que tiene una funcionalidad trialcóxisililo tal como TTSE u OTSE).

FIG. 6 ilustra un ejemplo de una reacción adicional del producto de hidrólisis de la **FIG. 5** (p. ej., una reacción de condensación, tal como una reacción de condensación que combina dos grupos Si-OH, tal como en una molécula sencilla, para producir un enlace Si-O-Si).

FIG. 7 ilustra otra reacción del producto de la hidrólisis de las **FIGS. 5 y 6** (p. ej., una reacción de condensación, tal como una reacción de condensación que combina dos grupos Si-OH, tal como en una molécula sencilla, para producir un enlace Si-O y, más específicamente, un enlace Si-O-Si).

FIG. 8 ilustra un ejemplo de la reacción de un silsesquioxano con una superficie funcionalizada, más

específicamente que tiene uno o más grupos Si-OH funcionales (p.ej. octa(trihidroxisililetilmethylsiloxi)silsesquioxano o tetra(trihidroxisililetildimetilsiloxi)(tetrahidridodimetilsiloxi)octa silsesquioxano) con un sustrato que tiene grupos OH en la superficie (es decir, SUR-OH) para formar uno o más enlaces Si-O-SUR.

5 **FIG. 9** ilustra un ejemplo de la adición de una funcionalidad epóxido a un SQ (p.ej. a un SQ multifuncional tal como TTSE)

FIG. 10 ilustra un ejemplo de la adición de un SQ (p.ej. un SQ multifuncional) que tiene una funcionalidad epóxido sobre un sustrato (p. ej., sobre un sustrato que tiene grupos SUR-OH) en la que la funcionalidad de la superficie puede cambiar (p.ej. de SUR-OH a SUR-epoxi).

10 **FIG. 11** ilustra un ejemplo de un material de múltiples capas hecho de diferentes SQ en el que una o más capas pueden proporcionar al materia una característica o rasgo único (p. ej, potencia, adhesión, resistencia química, capacidad parra ser raspado y e incluso reaplicado, dureza, control del coeficiente de expansión térmica, capacidad para ser modificado químicamente y similares); esta figura también ilustra la reacción de un SQ que tiene una funcionalidad epoxi con un SQ que tiene una funcionalidad amina (p. ej. OAPS).

15 **FIG. 12** ilustra un ejemplo de un SQ de estructura de múltiples capas (p.ej. múltiples capas peliculares de diferentes SQ monofuncionales y/o SQ multifuncionales que se pueden basar en OTSE y TTSE) que incluye una intercapa relativamente dura (p. ej., OAPS).

FIG. 13 ilustra un ejemplo de la reacción de hidrosilación de un SQ multifuncional (p.ej. TTSE) con varias moléculas de vinilo que tiene un grupo funcional deseado para formar un SQ multifuncional que tenga el grupo funcional deseado (p.ej. TRTSE).

20 **FIG. 14** ilustra un ejemplo de la preparación de un SQ multifuncional (p.ej. un SQ con hexano funcional tal como cubo de tetraciclohexeniltetratrietoxisililetanisilsesquioxano (TTSE) haciendo reaccionar un vinilo funcional (p. ej., 1-vinil-4-ciclohexeno) con un SQ multifuncional tal como TTSE.

FIG. 15 ilustra un ejemplo de un SQ (p.ej. un SQ bifuncional tal como cubo de tetraoxietanoltetratrietoxisililetano (TOETSE)) que tiene una funcionalidad alcohol (p.ej. funcionalidad oxietanol).

25 **FIG. 16** ilustra un ejemplo de la reflectividad en rayos x de una película de SQ (p.ej. películas de OTSE) medidas a 25° C, 75° C, 125° C, y 175° C, y demuestra que una estructura de capa lisa que tiene un orden logarítmico se puede conseguir de acuerdo con las presentes enseñanzas.

30 **FIG. 17** ilustra un ejemplo de la reflectividad en rayos x de una película de SQ multifuncional (p.ej. TGTSE u OTSE en los que algunos, y más específicamente aproximadamente la mitad, de los grupos trietoxisililetilo se sustituyen con un epoxi u otro grupo orgánico).

FIG. 18a ilustra la humidificación de gotas de líquido sobre una superficie sin recubrir (p. ej., agua sobre una superficie de aluminio sin recubrir).

35 **FIG. 18b** ilustra la humidificación de gotas de líquido esperadas para una superficie recubierta (p. ej., aluminio recubierto con TCTSE), y en comparación con la referencia a la FIG. 18a se demuestra que es posible alterar la respuesta de mojado de una superficie aplicando materiales de acuerdo con las presentes enseñanzas.

FIG. 19 ilustra un ejemplo de una reacción de un SQ multifuncional que tiene una funcionalidad Si-OH en una cara (p. ej., un cubo de silsesquioxano con cuatro grupos funcionales trialcóxisililo y otros cuatro grupos funcionales tales como un grupo que contiene cloro) con una superficie funcionalizada, es decir una superficie que tiene una funcionalidad OH.

40 **FIG. 20** ilustra un mojado representativo sobre una superficie recubierta con un SQ que tiene un único grupo funcional nucleofílico orgánico o inorgánico (p. ej., aminas, tioles, carboxilatos y similares).

FIG. 21 ilustra la reacción de un SQ que tiene un grupo funcional nucleofílico (p. ej., un SQ con grupos amina funcionales, tales como AOPS) a una capa de SQ que tiene funcionalidad expuesta que reacciona con el grupo nucleofílico (p. ej., que tiene una funcionalidad cloro expuesta).

45 **FIG. 22** ilustra el mojado de una superficie recubierta con un SQ que tiene un grupo nucleofílico en el que el ángulo de mojado es inferior a 75° (p. ej., una superficie recubierta primero con TCPTSE y después con OAPS).

FIG. 23 ilustra el mojado de una superficie recubierta con un SQ que tiene un grupo nucleofílico en el que el ángulo de mojado es superior a 75° (p. ej., una superficie recubierta primero con TCPTSE y después con diaminofenilmetano).

50 **FIG. 24** ilustra un ejemplo de una reacción de un nucleófilo difuncional (p. ej., una diamina tal como un diaminodifenilmetano (DDM)) a una capa de SQ que tiene funcionalidad expuesta que reacciona con el grupo nucleofílico (p. ej., que tiene una funcionalidad cloro expuesta).

FIG. 25 ilustra el mojado de una superficie recubierta con un SQ que tiene un grupo nucleofílico (p. ej., una superficie recubierta primero con TCPTSE y después con 2-metilaminoetanol).

FIG. 26 ilustra un ejemplo de una reacción de una molécula que tiene un grupo nucleofílico y un grupo reactivo adicional (p. ej., 2-metilaminoetanol (MAE)) a un SQ o una capa de SQ que tiene funcionalidad expuesta que reacciona con el grupo nucleofílico (p. ej., que tiene una funcionalidad cloro expuesta).

FIG. 27 ilustra la reacción de un SQ monofuncional o multifuncional (p. ej., TCPTSE) sobre una superficie de SQ de múltiples capas (p. ej., una estructura de múltiples capas que tiene AOPS en la capa superior) para formar una estructura que tenga al menos tres capas de diferentes SQ.

FIG. 28 ilustra un ejemplo de una reacción con una capa de superficie de SQ que tiene una funcionalidad cloro en la que el nuevo grupo funcional sobre la superficie SQ puede tener uno o más de un bactericida, tensioactivo, grupo hidrófobo, grupo hidrófilo, grupo multifuncional, oligómero ramificado, oligómero de cadena lineal, grupos funcionales mixtos, antiviral, catalizador, precursor del catalizador, grupo aniónico, grupo catiónico, fármaco, R'SH, grupo NH-alquilo, anión carboxilato, lumíforo o cualquier combinación.

FIG. 29 ilustra que el ángulo de contacto de una gota de líquido varía de forma selectiva (p. ej., aumenta o disminuye), cada capa de SQ distinta añadida a la superficie.

FIG. 30 ilustra los ángulos de contacto que se creen posibles en función de la selección de un agente amina para recubrimientos.

FIG. 31a ilustra un ejemplo de una reacción de un SQ (p.ej. un cubo de octa(fenilsustituido)octasilsesquioxano (s- Ph_8SQ) para formar dos semicubos de SQ (p.ej. semicubos de silsesquioxano tetra sustituido-feniltetraaniónico (s- PH_4TAHC)).

FIG. 31b ilustra un ejemplo de una reacción de un SQ (p.ej. un cubo de octafeniloctasilsesquioxano (OPS) para formar dos semicubos de SQ (p.ej. semicubos de silsesquioxano tetraheniltetraaniónico (PH_4TAHC)).

FIG. 31c ilustra un ejemplo de una reacción de un SQ (p.ej. un cubo de octa(yodofenil)octasilsesquioxano) para formar dos semicubos de SQ (p.ej. semicubos de silsesquioxano tetrayodofeniltetraaniónico).

FIG. 31d y **FIG. 31e** ilustran ejemplos de cubos de octa(fenilsustituido)octa silsesquioxano (s- Ph_8SQ) que contienen bromo (p.ej. Br_{16}OPS y Br_{24}OPS)

FIG. 32a ilustra un ejemplo de una reacción entre un triclorosilano y un semicubo de SQ (p.ej. un s- PH_4TAHC) para formar el semicubo intermedio I. (HCl-I) que contiene grupos Si-Cl.

FIG. 32b ilustra un ejemplo de una reacción entre un triclorosilano y un semicubo de SQ (p.ej. un s- PH_4TAHC) para formar el semicubo intermedio I. (HCl-II) que contiene grupos Si-Cl.

FIG. 33 ilustra un ejemplo de una reacción de alcoholisis de un semicubo intermedio que contiene grupos Si-Cl (p.ej. HCl-I) para sustituir los átomos de cloro y formar un semicubo intermedio que contiene grupos de Si-O-R (p.ej. HCl-III)

FIG. 34 ilustra un ejemplo de una reacción para convertir un semicubo intermedio (p.ej. HCl-III) en un cubo de SQ que tiene una cara con un primer grupo funcional (R^5) y una cara opuesta que tiene un segundo grupo funcional (R^4) en cada esquina.

FIG. 35 ilustra un ejemplo de una reacción de un semicubo de SQ (p.ej. un s- PH_4TAHC o un PH_4TAHC) co dos dímeros de silano difuncionales diferentes para formar un SQ cúbico que tenga un primer grupo de función (p. ej., un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido) en una cara en cada una de las esquinas y dos grupos funcionales diferentes en la cara opuesta del cubo.

FIG. 36a ilustra un ejemplo de una curva termogravimétrica de un SQ cúbico bifuncional (p. ej., $\text{Me}_4\text{Ph}_4[\text{Si}_8\text{O}_{12}]$) e ilustra la medición de la concentración en % en peso del Si_8O_{12} .

FIG. 36b ilustra un ejemplo de los espectros FTIR para un SQ cúbico bifuncional (p. ej., $\text{Me}_4\text{Ph}_4[\text{Si}_8\text{O}_{12}]$) que muestran los grupos funcionales sobre la molécula de SQ.

FIG. 37a ilustra un ejemplo de los espectros FTIR de un SQ cúbico con $\text{Vinil}_4\text{Ph}_4$ que muestran los grupos funcionales sobre la molécula de SQ.

FIG. 37b ilustra un ejemplo de los espectros MALDI de un SQ cúbico con $\text{Vinil}_4\text{Ph}_4$ para determinar el peso molecular y de la molécula de SQ.

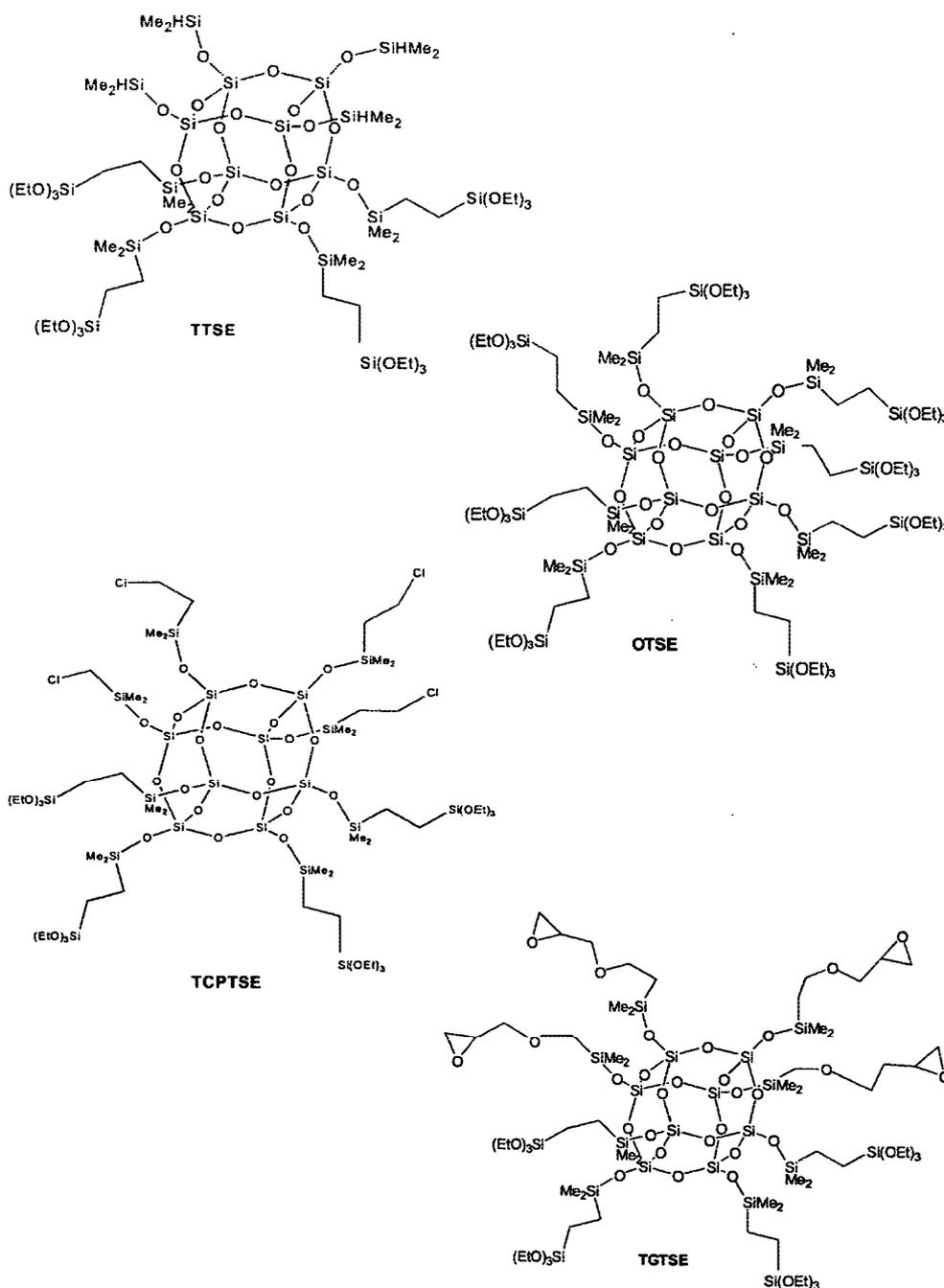
FIG. 38 ilustra un ejemplo de los espectros MALDI para determinar el peso molecular de i- $\text{Butil}_4\text{Ph}_4[\text{Si}_8\text{O}_{12}]$, tal como el fabricado a partir de HCl-II.

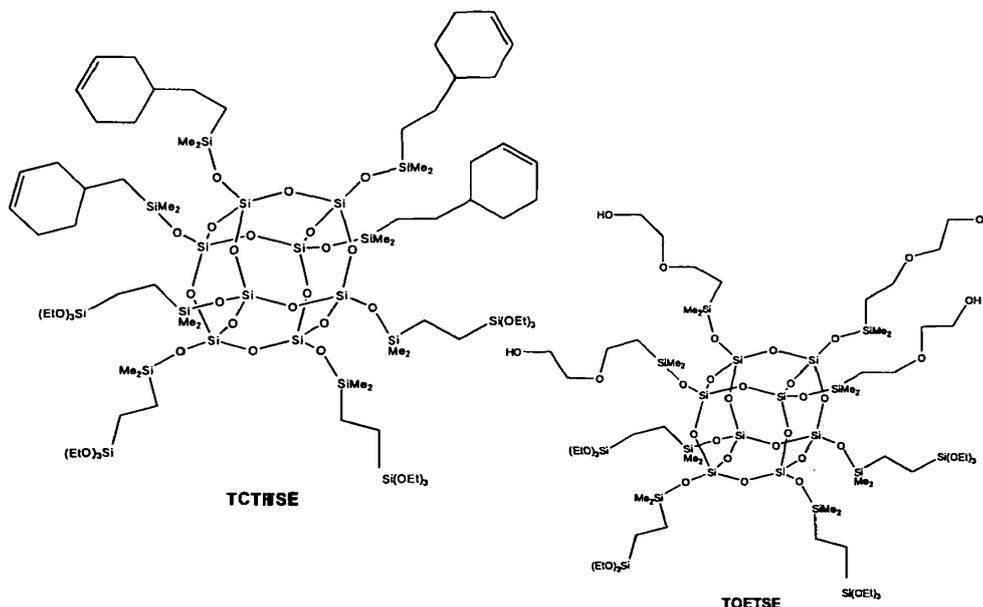
FIG. 39 ilustra un ejemplo de los espectros MALDI para determinar el peso molecular de i -Octil₄Ph₄[Si₈O₁₂], tal como el fabricado a partir de HCl-II.

FIG. 40 ilustra un ejemplo de los espectros MALDI para determinar el peso molecular de $(\text{ClCH}_2)_4\text{Ph}_4[\text{Si}_8\text{O}_{12}]$, tal como el fabricado a partir de HCl-II.

5 **Descripción detallada**

Para los fines del presente documento, "OPAS" hará referencia a octaaminofenilsilsesquioxano. "MAE" se refiere a *N*-metilaminoetanol. "DDM" hará referencia a 4,4'-Diaminodifenilmetano. "EA" hace referencia a etanolamina. "DEA" hace referencia a dietanolamina. "TEA" hace referencia a trietanolamina. "OTSE" hará referencia a octa(trietoxisililetil metilsiloxi)silsesquioxano. "TTSE" hará referencia a (tetratrietoxisililetil dimetil siloxi) (tetrahidridodimetilsiloxi) octasilsesquioxano. "TCTSE" hará referencia a tetraclohexeniltetratrietoxisililetilsilsesquioxano. TOETSE hará referencia a (Tetraoxietanoletildimetilsiloxil) tetratrietoxisililetilsilsesquioxano. "TGTSE" hará referencia a (tetratrietoxisililetil dimetil siloxi) (tetraglicidildimetilsiloxi) octasilsesquioxano. "TCPTSE" hará referencia a (tetratrietoxisililetil dimetil siloxi) (tetra-3-cloropropildimetilsiloxi) octasilsesquioxano. "OCPSE" hará referencia a octa-3-cloropropil-dimetilsiloxi)octasilsesquioxano. Las fórmulas para lo anterior que se muestran a continuación.





La presente invención se refiere a nuevas estructuras de silsesquioxano (SQ) multifuncional y al procedimientos de fabricar los mismos. En un aspecto general, la invención usa un enfoque a la síntesis de silsesquioxanos (SQ) bi y/o trifuncionales desconocidos hasta ahora, en los que los grupos funcionales se añaden (p. ej., dirigidos más o menos estadísticamente) mediante fuerzas de atracción o de repulsión entre los propios grupos reactivos en y fuera del SQ, mediante cualquier catalizador, o una combinación de los mismos. Las estructuras resultantes obtenibles serán, en general, tales que al menos una funcionalidad en el SQ resultante tendrá propiedades lo bastante diferentes de otra funcionalidad sobre el SQ resultante. Por tanto, es posible La segregación parcial (es decir, tres de las cuatro posiciones en un lado) o completa (es decir, las cuatro posiciones en un lado) permitida mediante un procedimiento de adición estadística, de un modo tal que (por ejemplo, una primera cara de un octa (es decir, un octasilsesquioxano), una o dos caras para un deca (es decir, un decasilsesquioxano) o, posiblemente, incluso una o dos caras de un dodeca SQ (es decir, un dodecasilsesquioxano) están enriquecidas en un primer tipo de grupo funcional, mientras que otra cara (normalmente una cara que es la opuesta a la primera cara) está enriquecida en un segundo, tercero u otro tipo de grupo funcional. Por tanto, se hace posible que una cara pueda tener una reactividad diferente a la de la otra cara o caras para permitir uno o los dos de a) una reacción con uno o más de otras moléculas multifuncionales (p. ej., moléculas bi o trifuncionales); o b) una reacción con superficies con reactividad complementaria que permite la funcionalización selectiva de la superficie o enriquecimiento de la superficie con grupos funcionales específicos para modificar el comportamiento de la superficie en uno o más aspectos, tal como la resistencia al raspado, las constantes dieléctricas, la dureza, la transparencia, la conductividad de iones, la unión de iones, la unión de partículas de óxidos metálicos, el comportamiento de luminiscencia, la propiedad bactericida, cualquier combinación de los mismos etc. Dichas moléculas de SQ multifuncionales también se pueden producir a partir de un SQ o un SQ funcionalizados que se divide en semicubos de SQ y, después, la adición de silicio funcionalizado también se pueden usar en la reforma de una estructura de SQ completa.

A un respecto, la presente invención hace uso del reconocimiento de que los silsesquioxanos (SQ) poliédricos funcionalizados con diferentes grupos funcionales plurales, en los que los grupos tienen diferencias en sus propiedades se organizarán (p. ej., en solución, en el estado de fusión, en la fase líquida o en el estado sólido) de modo que al menos un primer tipo de grupo funcional tiende a agrupar en una cara del poliedro, una cara cúbica de SQ, por ejemplo, mientras que el otro grupo o grupos (p. ej., al menos un segundo tipo de grupo funcional) se agrupará lejos de (p. ej., a aproximadamente 180°) el al menos un grupo del primer tipo, creando de forma eficaz una Janus molecular o una molécula de dos caras. Por tanto, como se puede apreciar, dicho diseño permite que un lado tenga propiedades diferentes y en ocasiones bastante diferentes a las del otro lado.

Por ejemplo, su un conjunto de grupos funcionales se hidroliza para formar especies que contienen Si-OH y el otro conjunto de grupos funcionales permanece no afectado (es decir, el otro conjunto de grupos funcionales no es susceptible a la hidrólisis), el lado que contiene Si-OH se puede usar para recubrir madera, metal, cerámica, vidrio y algunas superficies de plástico que tienen grupos Sur-OH, en los que "Sur" se refiere a una superficie material, tal como una superficie de un polímero, cerámica, carbono o cualquier combinación de los mismos. Estos grupos Sur-OH pueden, por tanto, ser capaces de unirse a los grupos Si-OH haciendo que la molécula se adhiera fuertemente a la superficie; lo que tiene como resultado una fuerza del enlace que es mucho más fuerte (p. ej., mayor que al menos 10% y, más preferentemente, mayor que al menos 25% o incluso 50%) que la fuerza de los enlaces formados mediante simple silanización con un único grupo silano como se usa en los agentes silanzantes

tradicionales. La formación de estos enlaces coloca a los grupos restantes sobre la superficie de este recubrimiento. Estos segundos tipos de grupo funcional se puede hacer reaccionar con un segundo conjunto de SQ con dos caras o monofuncionales, o con otras especies funcionales orgánicas que cambian (p. ej., cambian completamente) una o más de las propiedades originales de la superficie o que proporcionan nuevas intercalas entre la capa superior y la superficie. Esto proporciona el potencial de diseñar nuevas propiedades que son significativamente diferentes de las propiedades originales de la superficie.

Es posible diseñar un conjunto superior de grupos funcionales para ser reactivos con otros tipos de reactantes y/o medios de recubrimiento, lo que proporciona modos de manipulación diversa de las propiedades de las nuevas superficies para una amplia variedad de aplicaciones que varían de hidrofobicidad/hidrofilicidad a la adherencia fuerte a raspados antimicrobianos o quimioluminiscentes y resistente a la abrasión para formar dieléctricas de intercala y/o superficies extraíbles duras.

La presente invención pertenece al desarrollo de silsesquioxanos cúbicos y poliédrico de otro tipo que se pueden usar para procesar películas finas orgánicas/nanocompuestas orgánicas y recubrimientos que usan SQ multifuncionales (p. ej., bi pero en ocasiones trifuncional es). Las formas de las películas finas, recubrimientos o ambos pueden ser como líneas, películas espesas, sistemas multicapas con una funcionalidad similar o diferente o cualquier combinación de los mismos. Puede cubrir todo o solo una porción de una superficie subyacente. Estas películas o recubrimientos pueden ser densos, granulados, porosos o cualquier combinación de ambos. La funcionalidad puede variar en la longitud en la escala de nanómetros (p. ej., del orden de aproximadamente 10^1 a aproximadamente 10^3 nm) con respecto a las propiedades mecánicas y térmicas, la conductividad (electrónica, iónica o térmica), las interacciones biológicas, la propagación de la luz (IR, visible UV, especular), otros fenómenos electromagnéticos o cualquier combinación de los mismos. Las películas se pueden preparar a temperatura ambiente o calentar hasta diversas temperaturas, incluyendo las que pueden degradar algunas partes de la funcionalidad pero no otras. Como se verá, las referencias a "capas" o "múltiples capas" en el presente documento generalmente se refieren a una localización en la que las propiedades o características de la molécula son sustancialmente similares i incluso generalmente homogéneas. Por tanto, las estructuras de múltiples capas hacen referencia a una única estructura molecular que tiene una variación controlada o consistente de las propiedades o características dentro de la estructura. Dichas estructuras pueden ser posibles a partir de síntesis molecular. También puede hacer referencia a estructuras resultantes del ensamblaje de varias capas pequeñas en etapas distintas (p. ej., distintas etapas de recubrimiento). En un aspecto, también es posible que las capas en el presente documento sean, efectivamente, las capas que serían el resultado de un tipo de estructura núcleo-cubierta. Por tanto, con capas o múltiples capas no se pretende limitar a únicamente organizaciones planares de las estructuras.

Por ejemplo, en un aspecto, la presente invención pertenece a las resinas de SQ (p. ej., resinas epoxi SQ, tales como octa[(3-propilglicidileter)dimetilsiloxi]octasilsesquioxano y octa[1,2-epoxi-4-etilciclohexenil]dimetilsiloxi) octasilsesquioxano) que ofrecen, entre otras características, al menos una o cualquier combinación de las siguientes propiedades o características:

1. coeficientes de expansión térmica (CET) adaptados sobre 25-250 ppm/° C;
2. propiedades de barrera al O₂ iguales a los materiales comerciales pero con una estabilidad más alta >100°C, medido usando la norma ASTM D3985;
3. bajas viscosidades a temperatura ambiente ((< 1000 MPa-s, medidas en el material neto, por ejemplo usando la norma ASTM D445);
4. potencial de aplicar con poco o nada de disolvente en las superficies;
5. buena adhesión al vidrio, carbono, cerámica, metal y algunas superficies plásticas;
6. mejor resistencia a la captación de humedad y a la degradación (p. ej., menos de 1 % en peso, preferentemente menos de 0,5% en peso de captación tras 7 días de inmersión),
7. resistencia a fluidos hidráulicos, combustible de aeronaves y otras soluciones orgánicas (p. ej., aumento de volumen de menos de aproximadamente un 50%, preferentemente inferior a aproximadamente un 30%);
8. una o una combinación de propiedades mecánicas tales como resistencia elevada (p. ej., módulo elástico elevado E=2.4 GPa o mayor), elevada resistencia a la fractura (k_{1c} =1,8 MPa/m o mayor, analizado, usando por ejemplo, la norma ASTM E399), dureza del lápiz (\geq 4H), elevada temperatura de transición vítrea (p.ej. T_v \geq 200° C);
9. transparente a la radiación UV;
10. hidrofobicidad;
11. alterabilidad a la intemperie;
12. características lubricantes a temperatura alta;

13. Control del índice de refracción (IRF); o

14. control de las constantes dieléctricas.

Volviendo con mayor detalle al concepto de cubos bifuncionales o de Janus, se ha observado que la estructura monocristalina a los rayos x de $[\text{octilSiO}_{1.5}]_8$ que se muestra en la **FIG. 1**, una de varios notificados por A.R. Bassindale, y col., *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3287 (incorporado por referencia) apunta a una característica común de grupos flexibles de cadena larga unidos a los cubos, las cadenas se alinean de forma uniforme a ambos lados de la jaula o núcleo de sílice.

Una de las ventajas beneficiosas de la presente invención es que se pueden formar materiales únicos que tengan características afinadas con precisión (en particular a escala nano) a partir de fuentes de materiales sostenibles o renovables, tales como la biomasa. Se pueden usar varias reacciones para preparar SQ multifuncionales a partir de una fuente de sílice (tal como un material de biomasa o subproducto del mismo, por ejemplo ceniza de cáscara de arroz). La **FIG. 2** ilustra una reacción con un octaanión (p. ej., octa(tetrametilamonio)silsesquioxano) para realizar un silsesquioxano preferido, tal como octa(dimetilsililoxi)silsesquioxano (OHS). La **FIG. 2** representa un silsesquioxano funcionalizado producido haciendo reaccionar el octaanión con clorodimetilsilano. En general, se pueden usar otros clorosilanos e incluso combinaciones de clorosilanos. Por ejemplo, se pueden usar concentraciones molares iguales de dos clorosilanos diferentes para obtener un silsesquioxano funcionalizado que tenga una media de cuatro grupos de un tipo y cuatro de otro. La **FIG. 3** ilustra una reacción para producir un SQ octafuncional, OTSE. Dicho SQ puede usarse después como, por ejemplo, "capa espaciadora" para construir estructuras de múltiples capas. Para una discusión adicional de la formación de compuestos de sílice de tipo jaula como los de la presente invención, véase la patente de EE.UU. n° 6.927.301, incorporada por referencia. Véase también la solicitud de EE.UU. publicada n° 20060083925 (Laine y col.), incorporada por referencia, y la solicitud de EE.UU. publicada n° 20050142054 (Hasegawa y col.), incorporada por referencia.

La **FIG. 3** representa una reacción en la que un silsesquioxano se hace reaccionar con un exceso de trialcoviniilsilano de un modo tal que el viniilsilano se añade a cada sitio funcional del silsesquioxano. Se pueden usar concentraciones menores del reactante, tiempos de reacción más cortos o ambos de modo tal que solo algunos (p. ej., la mitad) de los sitios funcionales reaccionen y, por tanto, la molécula de silsesquioxano puede tener múltiples grupos funcionales.

La **FIG. 4** ilustra otro ejemplo de una reacción adecuada en el presente documento por la cual es posible sintetizar SQ bifuncionales con una media muy cercada a cuatro de cada tipo de grupos funcionales mediante reacciones como la reacción que se muestra en la **FIG. 4**. Esto se describe con mayor detalle en, por ejemplo, A. Sellinger, y col., "Silsesquioxanes as Synthetic Platforms Thermally and Photo Curable Inorganic/Organic Hybrids," *Macromol.* **29**, 2327-30 (1996); y A. Sellinger, y col., "Silsesquioxanes as Synthetic Platforms. III. Photocurable, Liquid Epoxides as Inorganic/Organic Hybrid Precursors," *Chem. Mater.* **8**, 1592-3 (1996); ambos incorporados por referencia.

Generalmente, el número de grupos funcionales se indicará como una media porque la síntesis de oligómeros habitualmente puede proporcionar números estadísticos de adiciones (procedimientos para sintetizar cubos de Janus perfectos (p. ej., cubos que tienen un cada con exactamente 4 grupos funcionales de un primer tipo y una segunda cara opuesta que tiene exactamente 4 grupos funcionales de un segundo tipo) como se describe más adelante). No obstante, dado que los SQ a menudo tienen una simetría cúbica, existen seis caras y, por tanto, aunque los grupos se añadan de forma estadística de los vértices de la jaula, con frecuencia habrá una cara en la que se puedan encontrar tres, y posiblemente cuatro, del mismo grupo. De hecho, puede ser que se dirija la adición catalítica de un segundo grupo con más frecuencia en la misma cara que el primer grupo de dicho mismo tipo por su afinidad química con el primer grupo.

Si una funcionalidad es ligeramente más polar o hidrófoba que la otra, es posible que este conjunto de funcionalidades resida en un lado y el conjunto opuesto pueda ser "forzado" (o prefiera) la cara opuesta. Por tanto, estadísticamente, es razonable asumir que se formarán estructuras bifuncionales o de Janus basadas únicamente en la polaridad o la "fobicidad". Esto también proporciona una característica de la presente invención que facilitar fabricar nuevos recubrimientos de superficie (p. ej., películas) con estructuras capaces de adaptarse y controlarse de un modo predecible para características predeterminadas a distancias en nanómetros conocidas alejándose de la superficie.

Si estar anclado a teoría alguna, considérese que ocurre si se hidroliza un silsesquioxano que tiene algún grupo alcoviniilsilano funcional (p. ej., el producto de la reacción de la **FIG. 3**), tal como mediante la reacción de la **FIG. 5**. Suponiendo que es probable que una cara tenga más grupos $-\text{Si}(\text{OH})_3$ que otra cara, se cree posible que la unión de hidrógeno seguida por condensación conduzca a estructuras sugeridas pero no destinadas a ser limitantes, como se muestra en las **FIGS. 6 y 7**. El resultado de la reacción de la **FIG. 7** se asemeja a las estructuras observadas por "High Modulus Spin-On Organosilicates for Nanoporous Glasses," *Adv. Mater.*, **19**, 705-710 (2007), incorporado por referencia. A partir de esta reacción de hidrólisis, se cree posible hacer películas finas superduras y resistentes como las de un material de bajo coste (p. ej., de silicio derivado de ceniza de cáscara de arroz).

Se cree posible que las películas (p. ej., TFTSE) de acuerdo con la invención puedan exhibir uno o cualquiera de una combinación de un CTE del orden de aproximadamente 30 ppm/° C (p. ej., menos de aproximadamente 100

ppm° C, más preferentemente menos de aproximadamente 50 ppm° C) medido mediante la norma ASTM D-696, una constante dieléctrica de aproximadamente 2,33 (p. ej., menos de 5, más preferentemente de 0,5 a 5) medido mediante la norma ASTM D150, una porosidad de aproximadamente 10 % a aproximadamente 30 % (p. ej., de aproximadamente un 20 %) medido mediante la norma ASTM D6583-04, o un módulo elástico entre aproximadamente 5 y 20 GPa medido a partir de una curva de carga-desplazamiento usando un nanoindentador (p. ej., analizado de acuerdo con la norma ASTM D3363 usando un Nanoindenter II, de MTS Systems Corporation, Oak Ridge, TN). Además, la base de este producto (es decir, el producto tras la unión de hidrógeno seguida de condensación) puede incluir varios grupos Si-OH (p. ej., cuatro), de modo que ofrece el potencial de silanización haciendo posible formar uniones adhesivas mucho más fuertes a múltiples superficies muy superiores en términos de resistencia a descohesión (p. ej., el recubrimiento no se descama), hidrólisis y/o oxidación química a agentes de silanización que dependen de un único grupo funcional silano para formar uniones de superficie, por ejemplo R-Me₂SiCl (OR), R-MeSiCl₂ o (OR)₂, R-SiCl₃ o (OR)₃. Véase, *Controlled Interphases in Composite Materials*, H. Ishida Ed., Elsevier Press, New York, 1990; D.E. Leyden, Ed. *Silanes, Surfaces and Interfaces*; Gordon and Breach: New York, 1986; E.P. Plueddemann; *Silane Coupling Agents*; Plenum: New York, 1982; J. Chojnowski, y col., *Biocidal Polysilsesquioxanes and Oligosilsesquioxanes Substituted by Alkylammonium Salts as Antibacterial Biocides* *J. Inorganic and Organometallic Poly. y Mater.*, 16, 219 (2006); todos ellos incorporados por referencia.

Las técnicas para silanizar superficies se ponen en práctica comercialmente en muchas aplicaciones que varían desde recubrimientos en polvos de sílice usados en restauradores dentales a colas en fibras de carbono y de vidrio usados como medios de refuerzo para los recubrimientos aplicados a la lechada usada entre las baldosas de duchas y baños. Véase, por ejemplo, los ya citados anteriormente "High Modulus Spin-On Organosilicates for Nanoporous Glasses," *Adv. Mater.*, 19, 705-710, (2007); *Controlled Interphases in Composite Materials*, H. Ishida Ed., Elsevier Press, New York, 1990; D.E. Leyden, Ed. *Silanes, Surfaces and Interfaces*; Gordon and Breach: New York, 1986; and E.P. Plueddemann; *Silane Coupling Agents*; Plenum: New York, 1982, todos ellos incorporados en el presente documento por referencia.

En general, en el presente documento es posible silanizar una superficie haciendo reaccionar cloro o alcoxisilanos (p. ej., R'Me₂SiCl o R'Me₂SiOEt) con grupos hidroxilo de superficie, SUR-OH, para formar enlaces R'Me₂Si-O-SUR. R puede ser hidrófobo, hidrófilo o reactivo (propilamina, glicidilepoxi, metilmetacrilato etc.). No obstante, debe reconocerse que es posible que los enlaces SUR-O-Si sean susceptibles a la hidrólisis y, en última instancia, pueden eliminarse. Por tanto, las enseñanzas del presente documento también contemplan el uso de uno o más agentes silanizantes tales como R'MeSiCl₂, R'MeSi(OEt)₂, R'SiCl₃, o R'Si(OEt)₃. Por motivos estéricos, se cree que estos últimos agentes silanizantes forman dímeros y/o trímeros (como los silsesquioxanos) que se unen después a la superficie). Véase *Controlled Interphases in Composite Materials*, H. Ishida Ed., Elsevier Press, New York, 1990, incorporado en el presente documento por referencia. Con más de un enlace SUR-O, se cree que estos últimos sistemas son potencialmente más resistentes a la hidrólisis; no obstante, solo tienen un grupo R' en la superficie.

Haciendo un uso ventajoso de los SQ multifuncionales de la presente invención, se ve que los SQ (p. je., tales como el producto ilustrativo de la FIG. 7) pueden ser capaces de colocar varios (p. ej., 3-4) grupos Si-OH en posición para acoplarse con los grupos SUR-OH y cuatro grupos R' lejos de la superficie. Por tanto, es posible obtener una adhesión excelente más conjuntos de anclaje de tres a cuatro grupos funcionales con cada estructura. Estos grupos no tienen que ser iguales. Podrían ser mezclas de cualquier grupo funcional deseable. Además, para OTSE, a modo de ejemplo, los recubrimientos se pueden hacer similares a las superficies descritas en "High Modulus Spin-On Organosilicates for Nanoporous Glasses," *Adv. Mater.*, 19 705-710 (2007), incorporado por referencia, por ejemplo en on AI 2024 T3 como sugieren las **FIGS. 8 y 10**, también se creen posible los materiales que son bastante resistentes a la corrosión salina y que de todas formas siga ofreciendo potencial para modificar más la superficie.

A modo de ilustración adicional, es posible construir nuevas estructuras basadas en uno o más de los AQ multifuncionales de la invención. Por ejemplo, con referencia al recubrimiento basado en OTSE de la **FIG. 8** (teniendo en cuenta que otros SQ se pueden sustituir por OTSE), un enfoque es cubrir una primera capa de SQ con un TGTSE hidrolizado (en el que G= glicidilo) tal como mediante la reacción de las **FIGS. 9 y 10**, el TGTSE se puede preparar haciendo reaccionar TTSE con vinilepóxido como se ilustra en la **FIG. 9**. El TGTSE puede además sufrir una reacción de hidrólisis (como se ilustra en la **FIG. 9**) para proporcionar grupos Si-OH funcionales que pueden reaccionar con grupos SUR-OH (como se ilustra en la **FIG. 10**), por ejemplo mediante una reacción de condensación. De este modo se puede formar un recubrimiento de superficie muy adherente con una intercala adhesiva que después es capaz de unirse a una cubierta de polímero. Las reacciones de las **FIGS. 10 y 11** representan dicho ejemplo. Se cree que el compuesto octaamino (OAPS) de la reacción de la **FIG. 11** desempeña un papel potencialmente importante en las propiedades de resina beneficiosas resultantes, tales como una o más de las propiedades descritas en lo que antecede.

En otro posible enfoque, es posible aplicar las enseñanzas del presente documento para formar sistemas de recubrimiento compuestos según la **FIG. 11**, que es capaz de incluir una capa que tiene una fuerza de unión interfacial relativamente baja con respecto a la resistencia de unión interfacial de una capa opuesta, de modo que proporciona la capacidad de proporcionar una capa desprendible (p. ej., una capa de superficie desprendible). Un ejemplo de dicha estructura interfacial es consistente con la capa de dureza elevada y de módulo alto descrita en "High Modulus Spin-On Organosilicates for Nanoporous Glasses," *Adv. Mater.*, 19, 705-710 (2007), incorporado por

referencia.

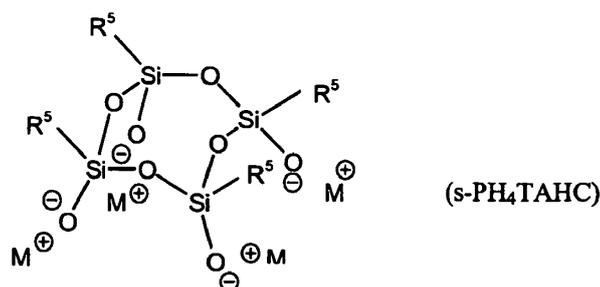
También es posible que algunas moléculas de SQ (p. ej., la molécula de TTSE) tenga varios (p. ej., cuatro) grupos Me_2SiH que puedan servir como puntos de unión mediante hidrosilación, tal como en la reacción de la **FIG. 9**. De este modo puede ser posible introducir múltiples grupos funcionales nuevos.

- 5 También es posible crear múltiples capas de SQ que puedan colocarse sobre cualquier superficie dependiendo de con qué SQ bifuncional se comenzó con el cual se determinaría la química de la superficie sustrato. Véanse las **FIGS. 11 y 12**.

La **FIG. 12** ilustra otro ejemplo de una estructura de película de SQ de múltiples capas que incluye una intercapa relativamente dura. Dicha estructura puede incluir una o más capas preparadas a partir de OTSE a modo de ejemplo.

Como se ha mencionado previamente, otro procedimiento para obtener un silsesquioxano multifuncional usa un semicubo de silsesquioxano tetraaniónico (p. ej., un semicubo de silsesquioxano tetraaniónico sustituido con fenilo)s. Un beneficio de este procedimiento es que puede proporcionar mejor control de la estructura molecular, de modo que la mayoría (p. ej., más de aproximadamente el 50%, preferentemente más de aproximadamente el 75%) de las moléculas tengan una estructura deseada. Por ejemplo, puede ser posible, usando los semicubos de SQ, preparar, y posiblemente aislar, "cubos de Janus perfectos", es decir SQ de dos caras en los que una cara contiene solo un primer grupo funcional y una segunda cara opuesta contiene solo un segundo grupo funcional. En otras palabras, este enfoque puede permitir la producción de moléculas Janus perfectas con rendimientos mayores que aproximadamente 20%, preferentemente mayores que aproximadamente 50% y, más preferentemente, mayores que aproximadamente 75%, por ejemplo mayores que aproximadamente 85%.

Los silsesquioxanos multifuncionales como se enseña en lo anterior, o estructuras que incorporan los mismos, también se pueden obtener usando un semicubo de silsesquioxano tetraaniónico tetra sustituido con fenilo (s- Ph_4TAHC) que tiene la estructura



25 en la que R^5 es un grupo fenilo sustituido y M^+ es el catión.

El grupo fenilo sustituido puede ser fenilo o un fenilo en el que uno o más de los átomos de hidrógeno están sustituidos, por ejemplo sustituidos por un alquilo, un alilo, un éter, una amina, un tioéter, un halógeno, un grupo hidroxilo y cualquier combinación de los mismos. Como tal, el grupo fenilo sustituido puede ser un alquilfenilo, un alilfenol, un éterfenilo, una aminafenilo, un tioéterfenilo, un halofenilo, un fenol, fenilo o cualquier combinación de los mismos. Puede ser preferible que los grupos de fenilo sustituidos, R^5 , sean idénticos, pero, en general, pueden variar. M^+ puede ser cualquier catión que tenga una carga positiva de 1 o 2. Preferentemente, el catión incluye un catión seleccionado del grupo que consiste en un catión de metal alcalino, un catión de metal alcalino térreo, un catión de tetraalquilamonio, un catión de tetrafosfonio y cualquier combinación de los mismos.

35 El semicubo de silsesquioxano (s- Ph_4TAHC) se puede obtener haciendo reaccionar un octa(fenilsustituido)octasilsesquioxano (s- Ph_8SQ), por ejemplo en presencia de un primer alcohol. La reacción se puede expresar mediante la reacción en la **FIG. 31a**. En un ejemplo más específico, el fenilo sustituido puede ser fenilo, en el que el octafenilocta silsesquioxano (OPS) se hace reaccionar para formar el semicubo de tetrafeniltetraanión (Ph_4TAHC). Un ejemplo de esta reacción se ilustra mediante la reacción representada en la **FIG 31 b**, en la que el semicubo resultante es un semicubo de sodio. El rendimiento del Ph_4TAHC puede ser superior a aproximadamente 20%, preferentemente superior a aproximadamente 50%, más preferentemente superior a 70% y más preferentemente superior a aproximadamente 80%. El s- Ph_4TAHC o la sal de s- Ph_4TAHC formada de este modo también puede contener aguas de hidratación.

El OPS puede ser un OPS yodado como se muestra en la **FIG. 31c**, en la que el semicubo resultante (es decir, s- Ph_4TAHC) es la sal de sodio del semicubo tetra(yodofenil)tetraaniónico.

45 Otros ejemplos no limitantes de los octafenilsilsesquioxanos halogenados que se pueden usar para producir un s- Ph_4TAHC incluyen Br_{16}OPS y Br_{24}OPS , como se muestra en las **FIGS. 31d y 31 e** respectivamente.

Una vez formado, el semicubo de silsesquioxano (s- Ph_4TAHC) puede sufrir una o más reacciones o etapas de

reacción con el fin de formar un silsesquioxano multifuncional. Por ejemplo, el s-Ph₄TAHC se puede hacer reaccionar con un triclorosilano que tenga la estructura R⁴-SiCl₃ en la que se elimina un átomo de cloro y se asocia con el catión metálico y se forma un enlace siloxi que conecta el silano con el semicubo de silsesquioxano. Esta reacción se muestra esquemáticamente en la **FIG 32a**, en la que el producto es un intermedio del semicubo designado HCl-I.

El triclorosilano puede ser un triclorosilano de alquilo, un triclorosilano de alilo, un triclorosilano heteroaromático, un triclorosilano de cloroalquilo, un triclorosilano de alquilepoxi, un triclorosilano de alqueniilo, un triclorosilano de alquinilo que tiene un éter terminal o interno, y cualquier combinación de los mismos. Ejemplos de triclorosilanos incluyen triclorosilanos de alquilo que contienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono. Por ejemplo, sin limitaciones, se pueden usar triclorosilano de metilo.

La proporción entre el triclorosilano y el s-Ph₄TAHC es, preferentemente, de al menos 4, más preferentemente de al menos 4,3 y más preferentemente de al menos 5.

Además de tener grupos de clorosilano, la molécula HCl-I puede también contener hidroxilclorosilanos que se pueden formar a partir de cualquier agua de hidratación presente en el s-Ph₄TAHC. Esto también se muestra en la **FIG. 32a**, en la que una media del HCl-I intermedio contiene x grupos de hidroxilclorosilano.

Un HCl-I de ejemplo, representado por HCl-II como se indica en la **FIG. 33.b**, se puede formar haciendo reaccionar Ph₄TAHC con un triclorosilano.

La presencia de enlaces Si-Cl en HCl-I y HCl-II puede tener como resultado la polimerización del intermedio por ejemplo mediante la formación de HCl. Un segundo alcohol se puede hacer reaccionar con el intermedio (p. ej., con HCl-I o HCl-II) para formar un compuesto que es más estable que el intermedio que contiene cloruro de silicio. El segundo alcohol puede tener una fórmula general de R³OH y puede ser un alcohol primario, un alcohol secundario, un alcohol terciario o cualquier combinación de los mismos. Preferentemente, el segundo alcohol comprende o consiste esencialmente en un alcohol voluminoso, por ejemplo un alcohol secundario, un alcohol terciario o una combinación. El segundo alcohol se puede añadir después de formar el intermedios el semicubo (p. ej., HCl-I o HCl-II). Preferentemente, el segundo alcohol está presente durante la reacción del triclorosilano y el s-Ph₄TAHC. La reacción del segundo alcohol con el intermedio del semicubo HCl-I se muestra en la **FIG. 33** y tiene como resultado los intermedios del semicubo III (HCl-III). Esta etapa de alcoholisis puede permitir el aislamiento y/o la purificación del compuesto HCl-III.

El procedimiento para sintetizar el silsesquioxano multifuncional puede incluir además una etapa de reaccionar el compuesto HCl-III en una solución ácida para eliminar el R³OH y formar enlaces Si-O y, más preferentemente, puentes Si-O-Si. Esta reacción se puede ilustrar mediante la **FIG. 34**, en la que HCl-III se hace reaccionar con 4-x moléculas de agua en una solución de HCl acuoso para producir 8-x moléculas de of R³OH y 4 puentes Si-O-Si, de modo que se forma un silsesquioxano multifuncional que tiene cuatro grupos funcionales R⁵ y cuatro grupos funcionales R⁴.

La etapa de hacer reaccionar el semicubo de silsesquioxano (s-Ph₄TAHC) con un triclorosilano se puede sustituir por una etapa de hacer reaccionar el Ph₄TAHC con uno o más dímeros de silano difuncionales que tienen la fórmula: R⁶SiCl₂-O-SiCl₂R⁷, en la que R⁶ y R⁷ son alquilo, arilo, heteroaromático, cloroalquilo, alquilepoxi, alqueniilo, alquinilo, éter y cualquier combinación de los mismos. El producto de reacción se puede describir mediante HCl-I, en la que los grupos funcionales son R⁶ y R⁷. R⁶ y R⁷ pueden ser iguales o diferentes. Si solo se usa un dímero de silano difuncional y R⁶ y R⁷ son idénticos, se puede formar un producto de la reacción que tenga cuatro grupos funcionales R⁶. Si solo se usa un dímero de silano difuncional y R⁶ y R⁷ son diferentes, se puede formar un producto de la reacción que tenga aproximadamente dos (p. ej., exactamente dos) grupos funcionales R⁶ y aproximadamente dos (p. ej., exactamente dos) grupos funcionales R⁷. También se pueden usar dos dímeros de silano difuncionales diferentes. Por ejemplo, un primer dímero puede tener una fórmula: R⁶SiCl₂-O-SiCl₂R⁷ y un segundo dímero puede tener una fórmula: R⁸SiCl₂-O-SiCl₂R⁸. R⁸ puede ser igual a R⁶ o R⁷ o puede ser diferente de R⁶ y R⁷. Seleccionando las concentraciones de los dos dímeros y eligiendo los grupos R⁶, R⁷ and R⁸ de modo que sean iguales o diferentes se puede ajustar la concentración de os grupos funcionales en la molécula de HCl-I. La **FIG. 35** muestra la reacción del semicubo de silsesquioxano con dos dímeros de silano difuncional diferentes.

Como ocurre con los triclorosilanos, los dímeros de silano difuncionales se hacen reaccionar además con un segundo alcohol, R³OH, en una etapa de alcoholisis que puede permitir el aislamiento, purificación o ambos de un compuesto intermedio y, después, hacer reaccionar este compuesto intermedio en solución ácida para eliminar el R³OH y formar puentes de Si-O-Si, de modo que se sintetiza el silsesquioxano multifuncional.

En lugar de usar un triclorosilano o un dímero de silano difuncional, puede ser posible usar también una mezcla que incluya uno o más triclorosilanos y uno o más dímeros de silano difuncional.

Los SQ se pueden hidrolizar de acuerdo con las enseñanzas del presente documento para formar estructuras mesoporosas funcionalizadas. Por ejemplo, TGTSE, TCPTSE u otro sistema TSE se puede hidrolizar usando catálisis ácida o básica con o sin Si(OEt)₄ añadido en presencia de una estructura dirigida orgánica tal como varias o

una de muchas sales de alquilamonio que se sabe que son estructuras dirigidas, después los productos pueden ser estructuras de silicato mesoporoso con los grupos funcionales sobre las superficies y dentro de los poros de las estructuras resultantes. Estos grupos funcionales están disponibles para modificación adicional usando las técnicas usadas en los ejemplos siguientes.

5 La presente invención se ilustra adicionalmente sin limitaciones con referencia a los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1. Síntesis de tetratrietoxisililetildimetilsiloxiocta silsesquioxano (TTSE).

OHS (50 g, 4,9 mmol) se disuelve en 350 ml de hexano. Después se añaden 42 ml (19 mmol) de viniiltrietoxisilano (VTE) y 0,3 g de Pt/C. La mezcla de reacción se agita a reflujo durante 10 días. El catalizador se recupera para reciclar y el disolvente se evapora en un evaporador rotatorio. El producto previsto es un líquido viscoso transparente. Se ilustra en la FIG. 4.

La FIG. 13 representa otros ejemplos de grupos funcionales que se pueden usar para preparar SQ multifuncionales. La FIG. 13 ilustra la modificación de TTSE mediante una reacción, tal como en presencia de un catalizador para añadir uno o cualquier combinación de los grupos funcionales representados en la FIG. 13. Dichos grupos funcionales también se pueden usar para los otros SQ divulgados. Además, los grupos funcionales mostrados en los diversos ejemplos (p. ej., los derivados mediante reacción en presencia de catalizador) se pueden usar con otros SQ.

Ejemplo 2. Síntesis del cubo de tetraciclohexeniltetratrietoxisililetano (TCTSE).

El TTSE (50 g, 28 mmol) se disuelve en 500 ml de hexano. Después se añade 1-vinil-4-ciclohexeno (16 ml, 113 mmol) y 0,3 g de Pt/C. La mezcla de reacción se agita a reflujo y se realiza FTIR hasta que desaparece el pico de ν Si-H a 2200 cm^{-1} . El producto se obtiene con un rendimiento del 92 %.

Ejemplo 3. Síntesis de TCPTSE como nuevo SQ bifuncional.

El TTSE (25 g, 14 mmol) se disuelve en 250 ml de disolvente. Después se añade cloruro de alilo (6 ml, 56 mmol) y 0,1 g de Pt/C. La mezcla de reacción se agita a reflujo durante 2 días y se realiza FTIR hasta que desaparece el pico de ν Si-H a 2200 cm^{-1} . El producto se aísla mediante filtración y se obtiene con un rendimiento del 85%. La FIG. 14 ilustra la reacción.

Ejemplo 4. Cubo de Tetraoxietanoliltetratrietoxisililetano(TOETSE).

TOETSE se prepara como se muestra en la FIG. 15 y es otro ejemplo de cubo bifuncional con mejores propiedades icéfólicas.

Para producir TOETSE, que es un promedio de cuatro unidades de trietoxisililetano altamente reticulable y cuatro unidades de propoxietanol, primero se produce TTSE, que se usa como material de partida para producir TOETSE. El TTSE (25 g, 14 mmol) se disuelve en 350 ml de hexano. Después se añade aliloxietanol (7 ml, 56 mmol) y 0,2 g de Pt/C. La mezcla de reacción se agita a reflujo durante 6 días y se realiza FTIR que no muestra pico de ν Si-H a 2200. El rendimiento de TOETSE es del 86 %.

Se prepara un recubrimiento. Una cantidad de 6 g del compuesto deseado se añade a 25 ml de la mezcla de disolventes metanol al 70% y acetona al 30%, y se agita durante 30 minutos. Después, se añade 1 ml de una solución de HCl/agua (1 ml de HCl al 37% hasta 99 ml de agua) y se deja agitar la solución durante aproximadamente 10 minutos. Después, la solución se aplica mediante recubrimiento por inmersión, moldeo por rotación, pulverización o cualquier combinación de los mismos ("Procedimiento A", cuyas técnicas también se pueden usar para cualquiera de los demás recubrimientos del presente documento). Por ejemplo, se puede pulverizar usando una pistola de Binks M1-G HVLP a través del sustrato a una presión hasta un espesor de 0,1 -0,5 mils (2,5 - 15 micrómetros). Una presión típica de atomización de la boquilla es 6 psi.

Un procedimiento alternativo ("Procedimiento B") de aplicar recubrimientos en el presente ejemplo o para cualquiera de los demás recubrimientos del presente documento es usar moldeo por rotación. Un ejemplo de dicho enfoque se describe en "High Modulus Spin-On Organosilicates for Nanoporous Glasses," Adv. Mater., 19, 705-710, (2007), incorporado en el presente documento por referencia.

Ejemplo 5. Películas dieléctricas finas de OTSE.

Las películas finas realizadas por recubrimiento con centrifugación se preparan usando OTSE como materiales de partida. Los materiales muestran excelentes propiedades, incluyendo planaridad y baja porosidad, tal como dentro de aproximadamente el 15% de los valores citados como se muestra en la tabla siguiente.

50

RI	\bar{N}_{seco} (g/cc)	\bar{N}_{pared} g/cc	Porosidad (%)	CTE (ppm/° C)	K dieléctrica
1,313	1,298	1,362	4,75	29	≈ 2,8

Además, estas películas son muy suaves, como demuestran las mediciones de reflectividad de rayos X, de acuerdo con las enseñanzas de "High Modulus Spin-On Organosilicates for Nanoporous Glasses," Adv. Mater. 19, 705-710, (2007), incorporado por referencia. Véase la **FIG. 16**, que representa la reflectividad de rayos X de las películas de OTSE con el calentamiento a diferentes temperaturas. Véase también, R.Q. Su, T.E. Müller, J. Procházka, J.A. Lercher, "A New Type of Low-k Dielectric Films Based on Polysilsesquioxanes," Adv. Mater. 14, 1369-73 (2002), incorporado por referencia.

Ejemplo 6. Películas de k dieléctricas bajas de TGTSE.

Reemplazando aproximadamente la mitad de los grupos $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ de OTSE por un epoxi u otro grupo orgánico, también se cree posible fabricar películas muy buenas. Las películas pueden incluir además uno o más porógenos previamente unidos (p. ej., un componente orgánico que se descompone dejando uno o más poros) que se distribuirá de forma uniforme en las películas y en la descomposición forma materiales que tienen propiedades mecánicas excelentes con porosidades mucho más altas y constantes dieléctricas considerablemente menores, tal como dentro de aproximadamente el 15% de los valores citados en la tabla siguiente.

RI	\bar{N}_{seco} (g/cc)	\bar{N}_{pared} g/cc	Porosidad (%)	CTE (ppm/° C)	K dieléctrica
1,368	1,07	1,378	22,0	--	≈ 2,3

Además, la longitud del grupo orgánico se puede modificar para incorporar más orgánicos para disminuir más la constante dieléctrica sin sacrificar las excelentes propiedades mecánicas. Por último, también se cree que la película es bastante suave y exhibiría características como las mostradas en los datos de reflectividad de rayos X de la FIG. 17.

Ejemplo 7. Un ejemplo de un recubrimiento realizado con CTSE usando el procedimiento A.

Las **FIGS. 18 a y b** ilustran cómo se cree que la humidificación se modifica mediante el recubrimiento con TCTSE usando el procedimiento A. Tres gotas de agua se colocan sobre cada una de las superficies de Al sin recubrir y recubiertas. Tras un análisis cercano, las gotas sobre el Al desnudo tienen un ángulo de mojado de aproximadamente $30 \pm 5^\circ$, mientras que las gotas sobre el sustrato recubierto con tienen un ángulo de mojado de aproximadamente $80 \pm 5^\circ$ medido mediante la norma ASTM D5946. Cabe esperar que la dureza del recubrimiento tras una semana a temperatura ambiente sea de 1 a 2H, que es muy duro para un material recubierto mediante pulverización. Se cree que esta es una mejora significativa y la posterior optimización del recubrimiento de TCTSE puede dar ángulos de mojado mayores que este.

Ejemplo 8. Dureza de los recubrimientos fabricados mediante el procedimiento estándar después de envejecer.

La tabla siguiente enumera durezas previstas de los recubrimientos mediante el procedimiento estándar de la norma ASTM D3363 y sus durezas tras 7 días de envejecimiento a temperatura ambiente.

Material de recubrimiento	Dureza
TCTSE	6H
TGTSE	F
TOETSE	5H
OTSE	5H
TCPTSE	2H

A excepción de los materiales terminados con epoxi, cabe esperar que todos los demás recubrimientos sean muy duros, siendo la de TCTSE 6H tras 7 días.

Ejemplo 9. Ángulos de contacto de películas de 7 días de edad.

La tabla siguiente enumera los ángulos de contacto previstos para los recubrimientos del ejemplo 8, preparados mediante el procedimiento A, medidos de acuerdo con la norma ASTM D5946.

Material de recubrimiento	Ángulos de contacto ($^{\circ} \pm 2^{\circ}$)
TCTSE	82
TGTSE	80
TOETSE	81
OTSE	79
TCPTSE	90

5 Ejemplo 10. Películas de múltiples capas

Las películas derivadas de TCPTSE fabricadas con los sustratos adecuados se pueden modificar del siguiente modo. Tras un procesamiento adecuado, las películas se pueden exponer a cualquier nucleófilo simple orgánico o inorgánico, incluidos, entre otros, aminas, tioles, carboxilatos o cualquier combinación de los mismos. Los materiales fuertemente básicos también son posibles, pero tendrán potencialmente menor éxito. Con una breve exposición a una temperatura diseñada para proporcionar una buena reactividad, la superficie se modifica como sugiere la reacción general de la **FIG. 19**. Los ángulos de contacto previstos aproximados (p. ej., dentro de aproximadamente 15°) para las gotas de agua sobre superficies recubiertas se muestran en la **FIG. 20**. Se cree que es particularmente beneficioso usa una reacción con N-metilaminoetanol para proporcionar un nivel relativamente alto de hidrofobicidad. Esto se ilustra, por ejemplo, por referencia a las **FIGS. 25 y 26**.

15 Otro posible enfoque es fabricar un recubrimiento que se antibacteriano. Las sales de alquilamonio, incluso sobre silsesquioxanos, ofrecen propiedades antibacterianas. Por tanto, es posible fabricar recubrimientos en los que la segunda capa u otra capa sea antibacteriana, pero la resistencia a la abrasión y a la corrosión se obtiene principalmente de una capa diferente.

Ejemplo 11. Fabricación de múltiples capas.

20 Otras estructuras de múltiples capas son posibles de acuerdo con las enseñanzas del presente documento, como se ilustra en las **FIGS. 21, 27 y 28**. Básicamente, la **FIG. 27** proporciona una modificación en la superficie con aminas o con cualquier otro nucleófilo suave que a su vez se puede modificar.

Ejemplo 12.

25 Las **FIGS. 22, 23 y 29** ilustran el efecto sobre el ángulo de contacto que se cree posible en función de la selección de la amina o de otro grupo funcional para recubrimientos. La superficie usada en el estudio de ángulo de contacto en la **FIG. 22** se prepara de acuerdo con una reacción como se ilustra en la **FIG. 21**.

Ejemplo 13. Recubrimientos de múltiples capas.

Los recubrimientos de múltiples capas se preparan como se describe en las **FIGS. 26-28**.

30 Además, como se ha indicado anteriormente, se pueden añadir una segunda o más capas mediante reacción química o mediante acumulación de capa a capa de especies iónicas. También es posible que las nanopartículas metálicas puedan quedar atrapadas dentro de las capas. Los complejos metálicos también pueden quedar atrapados o añadidos como grupos mixtos.

Ejemplo 14.

35 El efecto sobre la humidificación (ángulos de contacto) de la selección del disolvente para recubrimientos se ilustra en la tabla siguiente. Sustratos de aluminio se recubren con TCPTSE y se recubren por inmersión en solución que incluye la amina especificada (como se muestra en el ejemplo mediante las reacciones con TCPTSE ilustradas en la **FIG. 24** y la **FIG. 26** para DDM y MAE respectivamente y mediante los ángulos de mojado mostrados en las **FIG. 23** y **FIG. 25** para los disolventes DDM y MAE respectivamente) de la tabla. La **FIG. 30** ilustra TCPTSE + DDM en etanol (foto superior) y TCPTSE + DDM en THF (foto inferior). Las negritas y las cursivas indican hidrofiliidad. El asterisco (*) indica hidrofobicidad.

Por tanto, se ve que las enseñanzas en el presente documento (es decir, las enseñanzas en general y no limitadas a este ejemplo) pueden usar una etapa de tratar una superficie (p. ej., poniendo en contacto con un recubrimiento en

el presente documento, haciendo reaccionar al menos uno de los grupos funcionales del recubrimiento del presente documento con otro compuesto, o ambos), para hacer la superficie más hidrófila o más hidrófoba.

	Acetona	Etanol	THF
EA	90-110	98-105	90-105
DEA	50-57*	70-85	55-65*
TEA	83-90	82-85	75-80
MAE	110-130	110-125	105-125
DDM	78-87	85-95	50-60*
OAPS	72-75	65-85	75-90

Ejemplo 15. Semicubo de Ph₄ o sal de tetraanión sódico.

5 A un matraz de fondo redondo seco de 100 ml en N₂ y equipado con una barra de agitación magnética y un condensador a reflujo se añaden aproximadamente 20,00 g (19,36 mmol) de octafenilsilsesquioxano, aproximadamente 6,84 g (170,4 mmol) de NaOH, y aproximadamente 500 ml de n-butanol. La mezcla se calienta a un reflujo durante aproximadamente 24 a aproximadamente 48 horas. Los sólidos insolubles se filtran de la solución caliente y el filtrado se enfría hasta la temperatura ambiente y se introduce por la noche en un congelador para dar
10 un sólido cristalino blanco. El sólido se filtra y se seca al vacío a aproximadamente 65 °C durante aproximadamente 12 horas, dando aproximadamente 22,84 g (92 %) de la sal de tetraanión sódico.

Ejemplo 16. Me₄Ph₄ alcoxi y Me₄Ph₄[Si₈O₁₂].

A un matraz de fondo redondo seco de 500 ml en N₂ y equipado con una barra de agitación magnética se añade una suspensión de aproximadamente 5,00 g (8,2 mmol) del semicubo Ph₄ en aproximadamente 100 ml de metanol. Se
15 añaden aproximadamente 4,25 ml (36,2 mmol) de metiltriclorosilano en aproximadamente 100 ml de hexano mediante un embudo de adición durante aproximadamente 30 minutos con agitación energética. La mezcla heterogénea resultante se agita a aproximadamente 25 °C durante 24 horas. Los sólidos insolubles se filtran para separar la fase orgánica y después se secan sobre Na₂SO₄. La evaporación rotatoria da un aceite amarillo viscoso. El aceite se seca al vacío durante aproximadamente 5 horas, dando aproximadamente 6,92 g (87 %).
20 Aproximadamente 0,500 g (0,52 mmol) del derivado de Me₄Ph₄ se disuelven en aproximadamente 10 ml del hexano y se añaden hasta aproximadamente 1,5 ml de 37 % de HCl en aproximadamente 10 ml de H₂O. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 horas para dar un sólido pulverulento blanco. El sólido se filtra y se seca al vacío a aproximadamente 60 °C durante aproximadamente 8 horas, dando aproximadamente 0,284 g (70 %) de Me₄Ph₄[Si₈O₁₂]. El análisis termogravimétrico (TGA) de Me₄Ph₄[Si₈O₁₂] se realiza al aire, por ejemplo a una
25 velocidad de aproximadamente 10° C/min de aproximadamente 25° C a aproximadamente 980° C en aire para quemar el carbono, dejando SiO₂. Se mide un rendimiento de SiO₂ de 61,23 %. El rendimiento teórico es del 61,21 %. La curva de TGA de esta muestra de Me₄Ph₄[Si₈O₁₂] se proporciona en la **FIG. 36a** en la que la proporción del peso de la muestra con el peso inicial de la muestra se representa en función de la temperatura. La curva de FITR para esta muestra de Me₄Ph₄[Si₈O₁₂] se proporciona en la **FIG. 37b**.

30 Ejemplo 17. Derivado de Vinil₄Ph₄ alcoxi y Vinil₄Ph₄[Si₈O₁₂].

A un matraz de fondo redondo seco de 500 ml en N₂ y equipado con una barra de agitación magnética se añade una suspensión de aproximadamente 5,00 g (8,2 mmol) del semicubo Ph₄ en aproximadamente 100 ml de metanol. Se
añaden aproximadamente 4,60 ml (36,2 mmol) de viniltriclorosilano en aproximadamente 100 ml de hexano mediante un embudo de adición durante aproximadamente 30 minutos con agitación energética. La mezcla
35 heterogénea resultante se agita a una temperatura de aproximadamente 25 °C durante 24 horas. Los sólidos insolubles se filtran y a la separación de la capa de metanol le sigue secado sobre Na₂SO₄ y evaporación rotatoria. El producto es el derivado de vinil₄Ph₄ alcoxi, que es un sólido cristalino blanco. El sólido se seca al vacío durante aproximadamente 5 horas. El sólido secado de este modo pesa aproximadamente 7,33 g (un rendimiento de aproximadamente 88 %). Después, aproximadamente 0,500 g (0,49 mmol) del derivado de Vinil₄Ph₄ alcoxi se disuelven en aproximadamente 10 ml de metanol y se añaden hasta aproximadamente 1,5 ml de 37 % de HCl en
40 aproximadamente 10 ml de H₂O. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 horas para dar un sólido pulverulento blanco. El sólido se filtra y se seca al vacío a aproximadamente 60 °C durante aproximadamente 8 horas, dando aproximadamente 0,331 g (80 %) de Vinil₄Ph₄[Si₈O₁₂].

Los espectros de FITR de la muestra de Vinil₄Ph₄[Si₈O₁₂] se proporcionan en la **FIG. 37a**. El peso molecular del producto de la reacción se determina mediante MALDI, como se muestra en la **FIG. 37b**, en la que la muestra de Vinil₄Ph₄[Si₈O₁₂] tiene un peso molecular cercano al PM = 941 Da previsto.

45

Ejemplo 18. Derivado de $i\text{Bu}_4\text{Ph}_4$ alcoxi y $i\text{Bu}_4\text{Ph}_4[\text{Si}_8\text{O}_{12}]$.

A un matraz de fondo redondo seco de 500 ml en N_2 y equipado con una barra de agitación magnética se añade una suspensión de aproximadamente 5,00 g (8,2 mmol) de sal de tetraanión sódico en aproximadamente 100 ml de metanol. Después, se añaden aproximadamente 5,97 ml (36,2 mmol) de *i*-butiltriclorosilano en aproximadamente 100 ml de hexano mediante un embudo de adición durante aproximadamente 30 minutos con agitación enérgica. La mezcla heterogénea resultante se agita a aproximadamente 25 °C durante 24 horas. Los sólidos insolubles se filtran y a la separación de la fase orgánica le sigue secado sobre Na_2SO_4 y evaporación rotatoria. El procedimiento da un aceite amarillo viscoso que es el derivado alcoxi. El aceite se seca al vacío durante aproximadamente 5 horas y la masa es de aproximadamente 7,46 g (80 %). Después, aproximadamente 0,500 g (0,44 mmol) del derivado de $i\text{Bu}_4\text{Ph}_4(\text{OR})_x$ se disuelven en aproximadamente 10 ml de hexano y se añaden hasta aproximadamente 1,5 ml de 37 % de HCl en aproximadamente 10 ml de H_2O . La mezcla se agita a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 horas para dar un sólido pulverulento blanco. El sólido se filtra y se seca al vacío a aproximadamente 60 °C durante aproximadamente 8 horas, dando aproximadamente 0,335 g (80 %) de $i\text{Bu}_4\text{Ph}_4[\text{Si}_8\text{O}_{12}]$.

El peso molecular del producto de la reacción se determina mediante MALDI, como se muestra en la FIG. 38, en la que la muestra de $i\text{Bu}_4\text{Ph}_4[\text{Si}_8\text{O}_{12}]$ tiene un peso molecular cercano al PM = 1061 Da previsto.

Ejemplo 19. Derivado de $\text{Octil}_4\text{Ph}_4$ alcoxi y $\text{Octil}_4\text{Ph}_4[\text{Si}_8\text{O}_{12}]$.

A un matraz de fondo redondo seco de 500 ml en N_2 y equipado con una barra de agitación magnética se añade una suspensión de aproximadamente 5,00 g (8,2 mmol) del semicubo Ph_4 en aproximadamente 100 ml de metanol. Después, se añaden aproximadamente 8,34 ml (36,2 mmol) de *n*-octiltriclorosilano en aproximadamente 100 ml de hexano mediante un embudo de adición durante aproximadamente 30 minutos con agitación enérgica. La mezcla heterogénea resultante se agita a aproximadamente 25 °C durante 24 horas. Los sólidos insolubles se filtran y a la separación de la fase orgánica le sigue secado sobre Na_2SO_4 y evaporación rotatoria da un aceite amarillo viscoso, el derivado alcoxi. El aceite se seca al vacío durante aproximadamente 5 horas, dando aproximadamente 8,05 g (72 %). Aproximadamente 0,500 g (0,37 mmol) del derivado de $\text{Octil}_4\text{Ph}_4(\text{OR})_4$ (o el derivado $\text{Octil}_4\text{Ph}_4(\text{OR})_x\text{Cl}_{4-x}$ en el que x es 5 o menos y x puede ser menor que aproximadamente 1) se disuelven en aproximadamente 10 ml de hexano y se añaden hasta aproximadamente 1,5 ml de 37 % de HCl en aproximadamente 10 ml de H_2O . La mezcla se agita a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 horas para dar un sólido pulverulento blanco. El sólido se filtra y se seca al vacío a aproximadamente 60 °C durante aproximadamente 8 horas, dando aproximadamente 0,281 g (65 %) de $\text{Octil}_4\text{Ph}_4[\text{Si}_8\text{O}_{12}]$.

El peso molecular del producto de la reacción se determina mediante MALDI, como se muestra en la FIG. 39, en la que la muestra de $\text{Octil}_4\text{Ph}_4[\text{Si}_8\text{O}_{12}]$ tiene un peso molecular cercano al PM = 1285 Da previsto.

Ejemplo 20. Derivado de $(\text{ClCH}_2)_4\text{Ph}_4$ alcoxi y $(\text{ClCH}_2)_4\text{Ph}_4[\text{Si}_8\text{O}_{12}]$.

A un matraz de fondo redondo seco de 500 ml en N_2 y equipado con una barra de agitación magnética se añade una suspensión de aproximadamente 5,00 g (8,2 mmol) del semicubo Ph_4 en aproximadamente 100 ml de metanol. Se añaden aproximadamente 4,54 ml (36,2 mmol) de clorometiltriclorosilano en aproximadamente 100 ml de hexano mediante un embudo de adición durante aproximadamente 30 minutos con agitación enérgica. La mezcla heterogénea resultante se agita a aproximadamente 25 °C durante 24 horas. Los sólidos insolubles se eliminan mediante filtración y la fase orgánica se separa y se seca sobre Na_2SO_4 . Tras la evaporación rotatoria, se obtiene un aceite amarillo viscoso del derivado alcoxi. El aceite se seca al vacío durante aproximadamente 5 horas, dando aproximadamente 6,81 g (75 %). Después, aproximadamente 0,500 g (0,45 mmol) del derivado de $(\text{ClCH}_2)_4\text{Ph}_4$ alcoxi se disuelven en aproximadamente 10 ml de hexano y se añaden hasta aproximadamente 1,5 ml de 37 % de HCl en aproximadamente 10 ml de H_2O . La mezcla se agita a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 horas para dar un sólido pulverulento blanco. El sólido se filtra y se seca al vacío a aproximadamente 60 °C durante aproximadamente 8 horas, dando aproximadamente 0,317 g (76 %) de $(\text{ClCH}_2)_4\text{Ph}_4[\text{Si}_8\text{O}_{12}]$.

El peso molecular del producto de la reacción se determina mediante MALDI, como se muestra en la FIG. 40, en la que la muestra de $(\text{ClCH}_2)_4\text{Ph}_4[\text{Si}_8\text{O}_{12}]$ tiene un peso molecular cercano al PM) 1031 Da previsto.

Las mediciones se pueden realizar usando técnicas divulgadas en la materia. Por ejemplo, a menos que se indique lo contrario, las mediciones del ángulo de contacto se realizan según la ASTM D5946, la dureza mediante la prueba de la dureza del lápiz (según la norma ASTM D3363), el índice de refracción según la norma ASTM D542 y la constante dieléctrica según la norma ASTM D150, La porosidad se puede medir según la norma ASTM D6583-04. El CTE se puede medir mediante la norma ASTM D-696

Todos los valores numéricos citados en el presente documento incluyen todos los valores desde el valor inferior al valor superior en incrementos de una unidad siempre que exista una separación de al menos 2 unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si se indica que la cantidad de un componente o un valor de una variable del proceso tal como, por ejemplo, la temperatura, la presión, el tiempo y similares, es, por ejemplo, de 1 a 90, preferentemente de 20 a 80, más preferentemente de 30 a 70, se pretende que valores tales como de 15 a 85, de 22 a 68, de 43 a 51, de 30 a 32 etc. se enumeren expresamente en esta memoria. Para los valores inferiores a uno, se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según sea adecuado. Estos son

solo ejemplos de lo que se pretende específicamente y todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerados se deben considerar expresamente indicados en la presente solicitud de un modo similar. Como se puede ver, la enseñanza de las cantidades expresadas como “partes en peso” en el presente documento también contempla los mismos intervalos expresados en términos de porcentaje en peso. 5 Por tanto, una expresión en la Descripción detallada de la invención de un intervalo en términos de en “x” partes en peso de la composición de mezcla polimérica resultante” también contempla una enseñanza de intervalos de la misma cantidad citada de “x” en porcentaje en peso de la composición de mezcla polimérica resultante.

A menos que se indique lo contrario, todos los intervalos incluyen ambos puntos finales y todos los números entre los puntos finales. El uso de “aproximadamente” o “alrededor de” en relación con un intervalo se aplica a ambos 10 extremos del intervalo. Por tanto, “de aproximadamente 20 a 30” quiere decir que cubre de “aproximadamente 20 a aproximadamente 30”, incluidos al menos los puntos finales especificados.

Las divulgaciones de todos los artículos y referencias, incluyendo las solicitudes y publicaciones de patentes, se incorporan por referencia para todos los fines. La expresión “que consiste esencialmente en” para describir una combinación incluirá los elementos, ingredientes, componentes o etapas identificadas, y dichos otros elementos, 15 ingredientes, componentes o etapas que no afectan materialmente a las características básicas y nuevas de la combinación. El uso de los términos “que comprende” o “que incluye” para describir combinaciones de elementos, ingredientes, componentes o etapas en el presente documento también contempla realizaciones que consisten esencialmente en elementos, ingredientes, componentes o etapas.

Se pueden proporcionar diversos elementos, ingredientes, componentes o etapas mediante un único elemento 20 integrado, ingrediente, componente o etapa. Como alternativa, el único elemento, ingrediente, componente o etapa integrado podría dividirse en distintos elementos, ingredientes, componentes o etapas. La divulgación de “un” o “uno/una” para describir un elemento, ingrediente, componente o etapa no se pretende que ejecute elementos, ingredientes, componentes o etapas adicionales. Todas las referencias en el presente documento a elementos o 25 metales pertenecientes a un determinado grupo hacen referencia a la Tabla Periódica de los Elementos publicada y con derechos de autor por CRC Press, Inc., 1989. Cualquier referencia al Grupo o Grupos deberá ser al Grupo o Grupos tal como se refleja en la Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema IUPAC para la numeración de los grupos.

Debe entenderse que con la descripción anterior se pretende ser ilustrativo y no restrictivo. Muchas realizaciones además de muchas aplicaciones además de los ejemplos proporcionados serán evidentes para los expertos en la 30 técnica a la luz de la lectura de la descripción anterior. Por tanto, el alcance de la invención deberá determinarse, no con referencia a la descripción anterior, sino, en su lugar, determinarse con referencia a las reivindicaciones adjuntas, junto con el alcance completo de equivalentes a los que tienen derecho dichas reivindicaciones. Las divulgaciones de todos los artículos y referencias, incluyendo las solicitudes y publicaciones de patentes, se incorporan por referencia para todos los fines. La omisión en las reivindicaciones siguientes de cualquier aspecto de 35 la materia objeto que se divulga en el presente documento no es una renuncia de dicha materia objeto, ni debe considerarse que los inventores no han considerado dicha materia objeto como parte de la materia objeto de la invención divulgada. Por tanto, el alcance de la invención deberá determinarse, no con referencia a la descripción anterior, sino, en su lugar, determinarse con referencia a las reivindicaciones adjuntas, junto con el alcance completo de equivalentes a los que tienen derecho dichas reivindicaciones. Las propiedades citadas en el presente objeto 40 para los ejemplos son aproximadas y las cantidades citadas pueden variar (p. ej., en \pm aproximadamente el 20 % de los valores indicados). La mención en los ejemplos de un SQ específico no se pretende que evite el uso de otros SQ. Por tanto, es posible usar TTSE, TCTSE, TCPTSE, TOETSE, OTSE, TGTSE, OCPTSE, o cualquier combinación de los mismos, en lugar de o además del SQ citado en los ejemplos.

45

REIVINDICACIONES

1. Un silsesquioxano multifuncional, que comprende:
 - a. un silsesquioxano poliédrico que incluye al menos una primera cara y al menos una segunda cara que está separada de la al menos una primera cara;
 - 5 b. al menos una primera funcionalidad unida a la al menos una primera cara; y
 - c. al menos una segunda funcionalidad diferente de la primera funcionalidad y que está unida a la al menos una segunda cara, estando la al menos una primera funcionalidad adaptada para unirse a una superficie, otro silsesquioxano, un grupo funcional orgánico o cualquier combinación de los mismos, en el que
- 10 el silsesquioxano multifuncional está seleccionado de TTSE, TCTSE, TCPTSE, TOETSE, TGTSE, o cualquier combinación de los mismos.
2. Un silsesquioxano multifuncional de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el silsesquioxano multifuncional tiene un índice de refracción de 1 a 2.
3. Un artículo que comprende un silsesquioxano multifuncional de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 unido a un sustrato seleccionado de metal, cerámica, carbón, un compuesto de cualquiera de los anteriores, cristal o cualquier combinación de los mismos, mediante al menos dos grupos SiOH de la al menos una primera funcionalidad.
- 15 4. El artículo de la reivindicación 3, en el que el silsesquioxano multifuncional está incluido en un recubrimiento, en el que el recubrimiento exhibe una dureza del lápiz de al menos 5H.
- 20 5. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 3 o la reivindicación 4, en el que el artículo incluye además al menos una capa externa que está unida al silsesquioxano multifuncional mediante al menos una segunda funcionalidad.
6. El artículo de la reivindicación 5, en el que la al menos una capa externa incluye un componente seleccionado de un compuesto que contiene azufre, un compuesto que contiene nitrógeno, un lumíforo, un grupo catiónico, un grupo aniónico, un catalizador, un precursor de catalizador, un medicamento, un bactericida, un antifúngico, un antiviral, un tensioactivo, un hidrófobo, un hidrófilo, un oligómero de cadena ramificada, un oligómero de cadena lineal, un grupo funcional mixto, un conjunto adicional de grupos funcionales o cualquier combinación de los mismos.
- 25 7. artículo de la reivindicación 5 o 6, en el que el artículo comprende además nanopartículas atrapadas dentro del espacio definido en uno o ambos de entre el sustrato y el silsesquioxano multifuncional o el silsesquioxano multifuncional y la al menos una capa externa.
- 30 8. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que la al menos una capa externa incluye un nucleófilo.
9. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el que la al menos una capa externa del artículo tiene una superficie que es más hidrófila o más hidrófoba que una superficie sin la capa externa.
- 35 10. El artículo de la reivindicación 8 o 9, en el que la al menos una capa externa es una capa antibacteriana que incluye al menos una sal de alquilamonio.

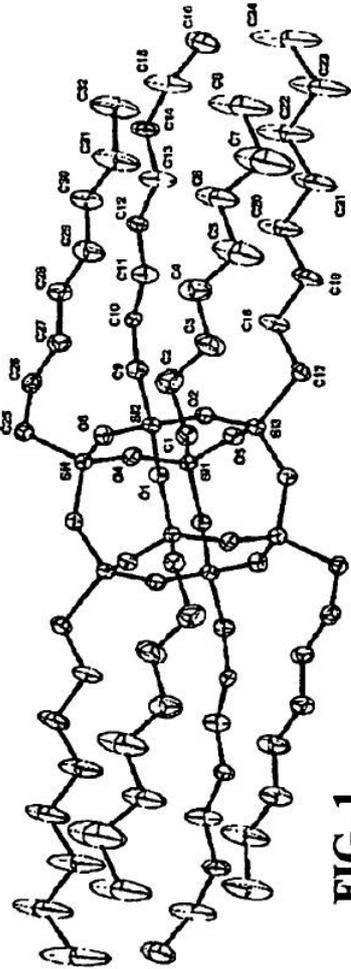


FIG. 1

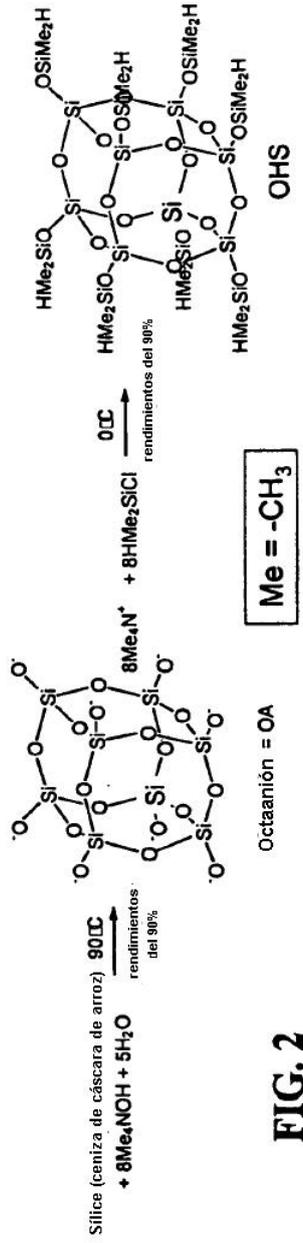


FIG. 2

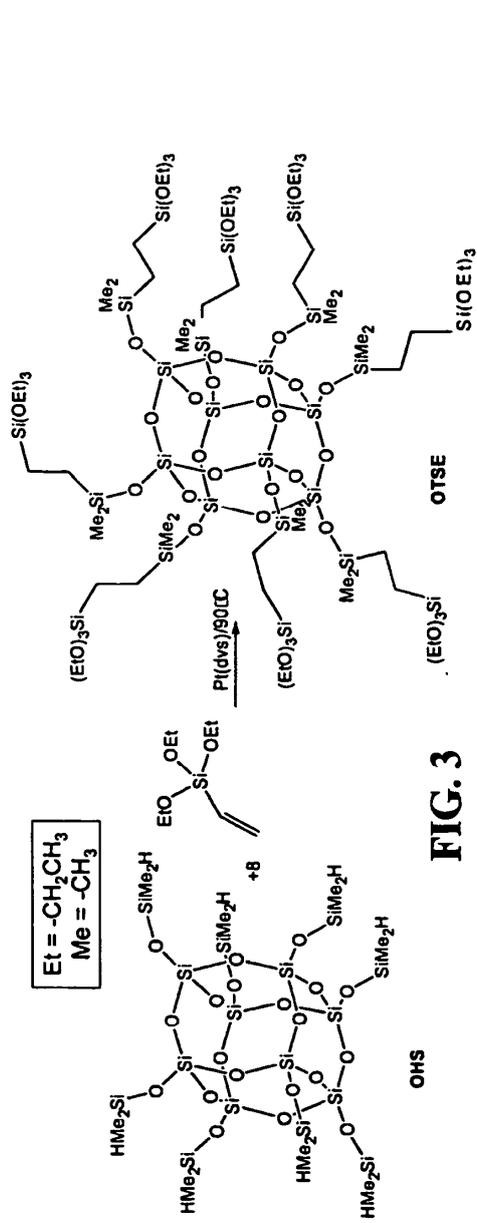


FIG. 3

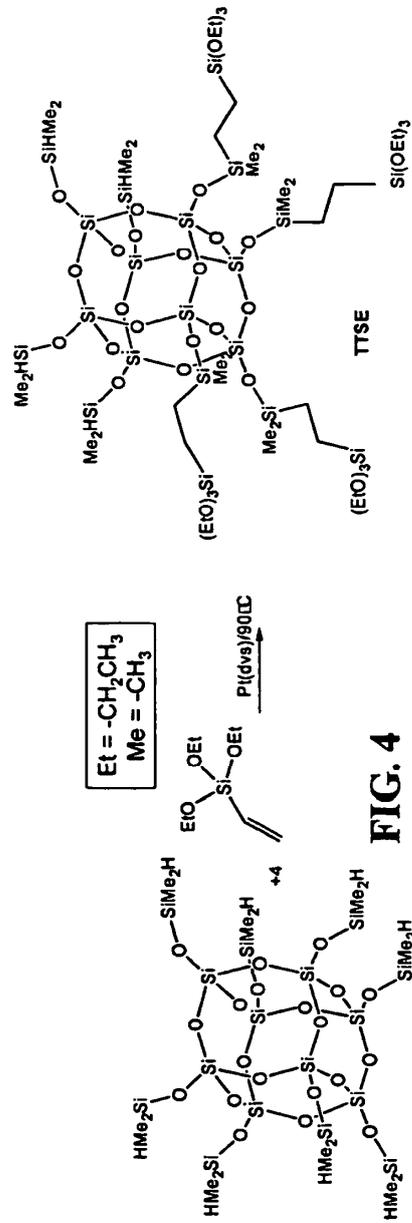


FIG. 4

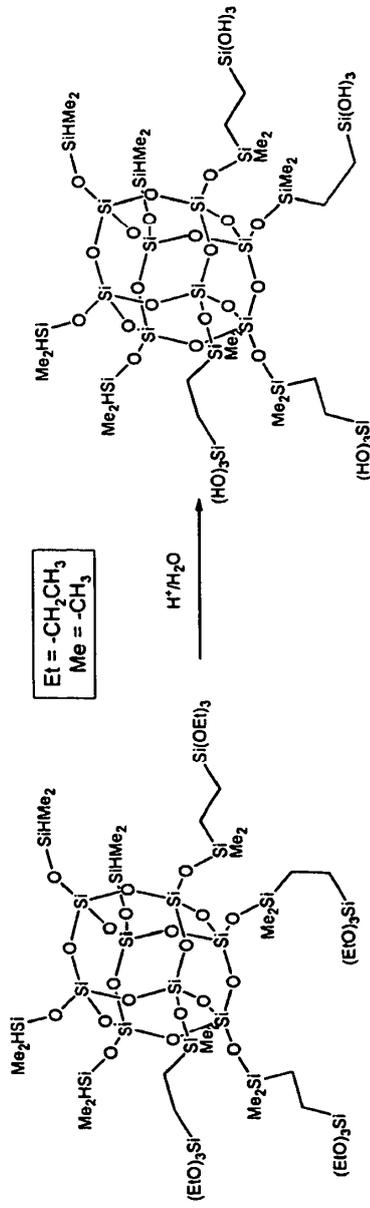


FIG. 5

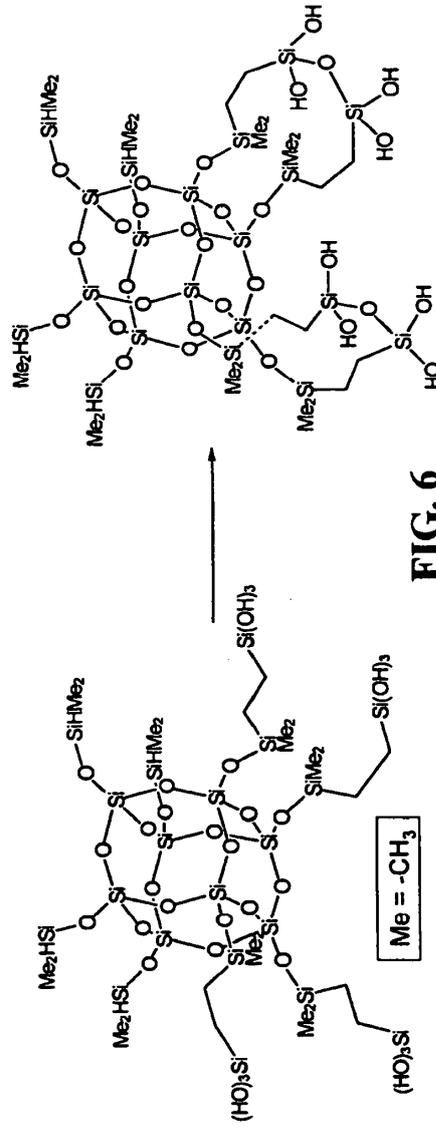


FIG. 6

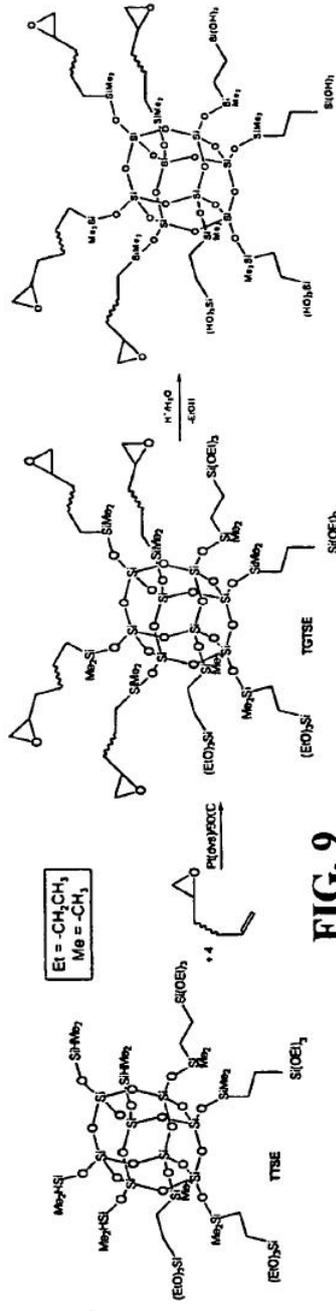


FIG. 9

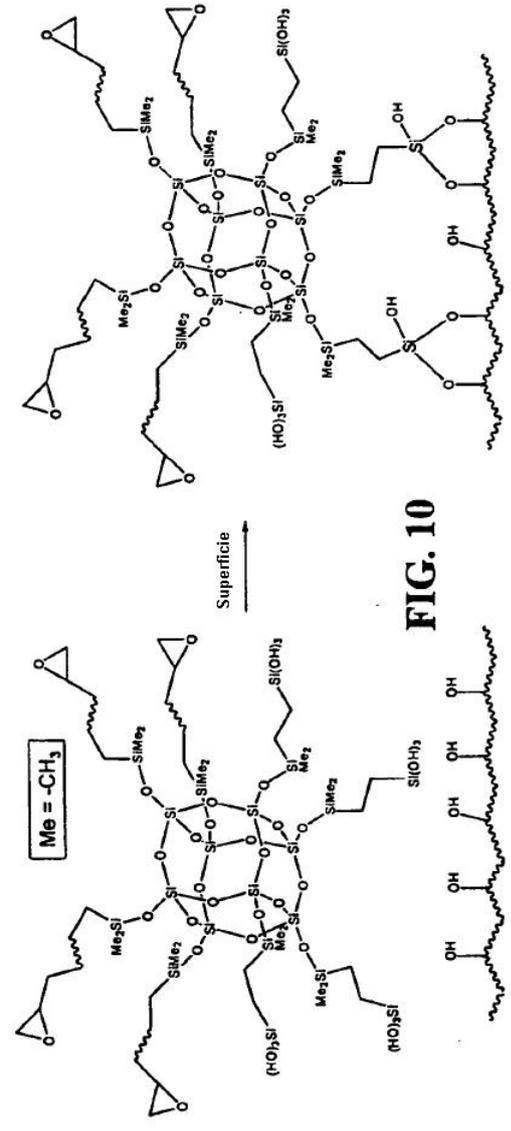


FIG. 10

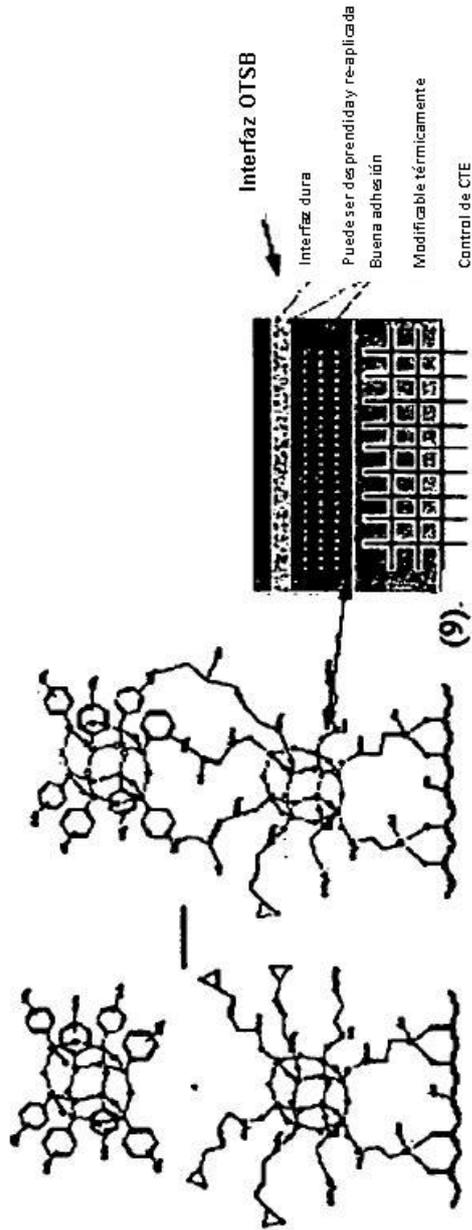
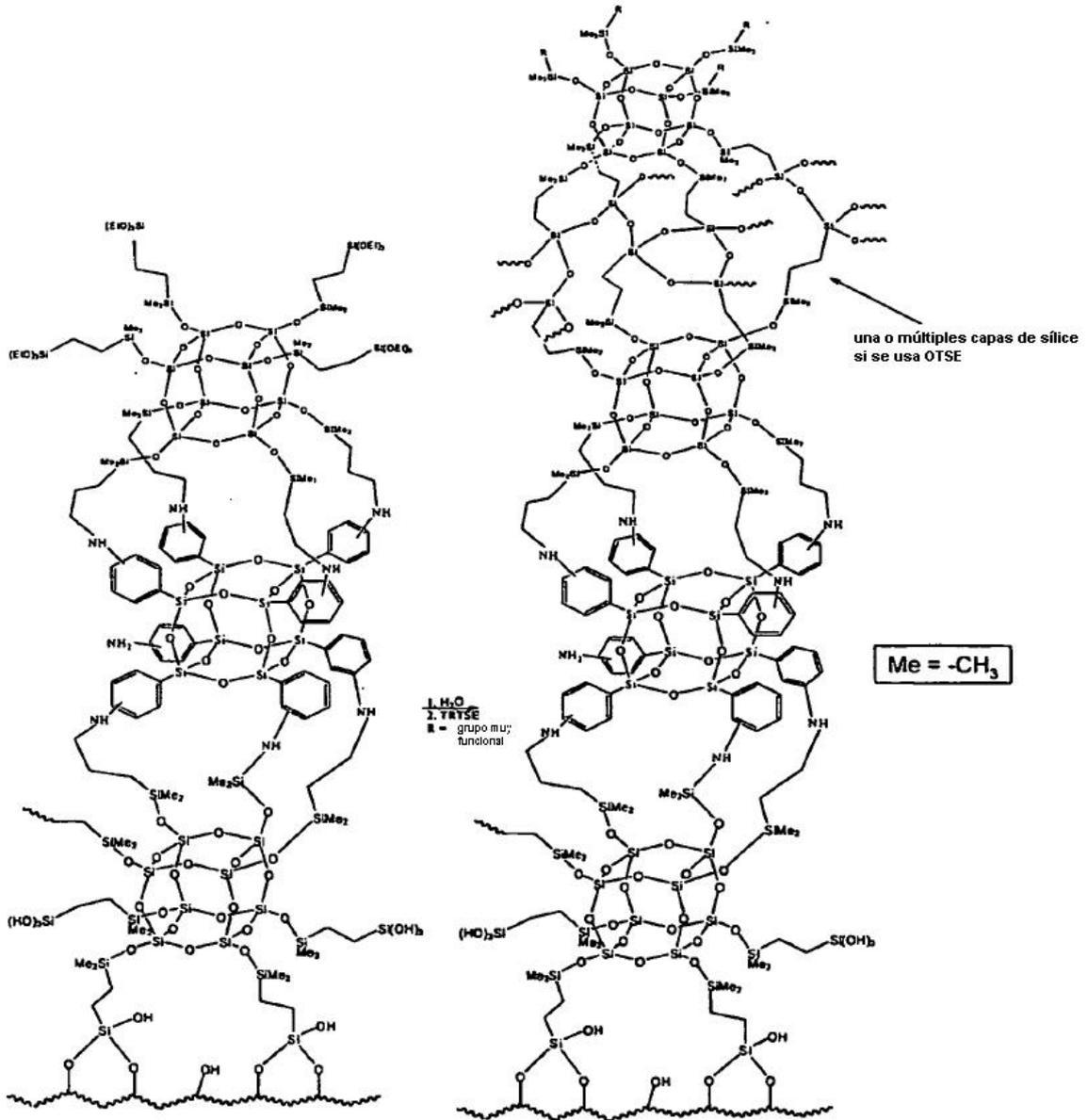


FIG. 11

FIG. 12



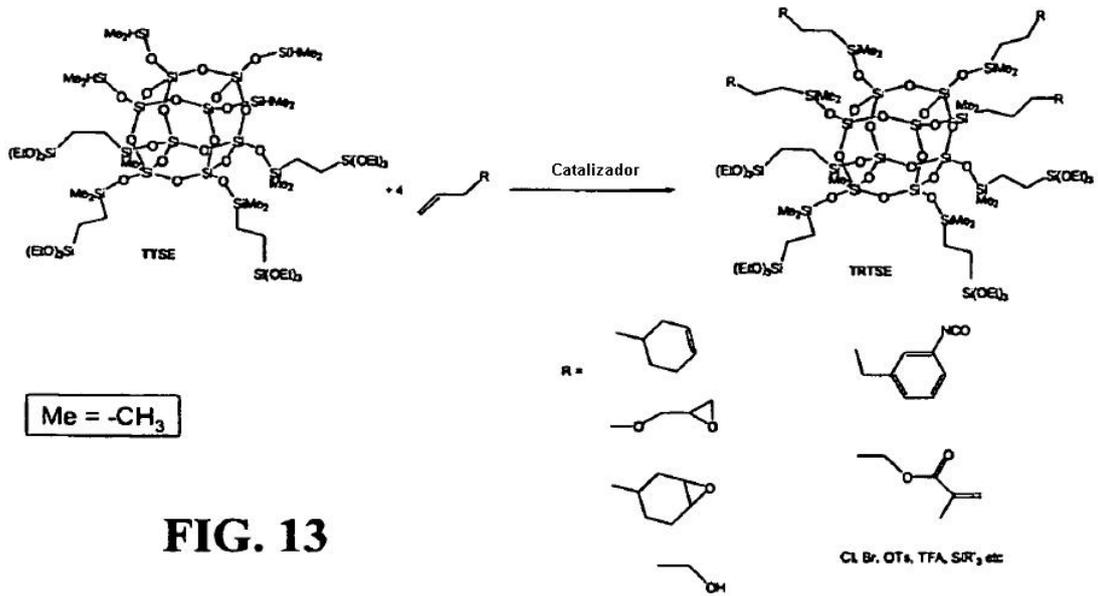


FIG. 13

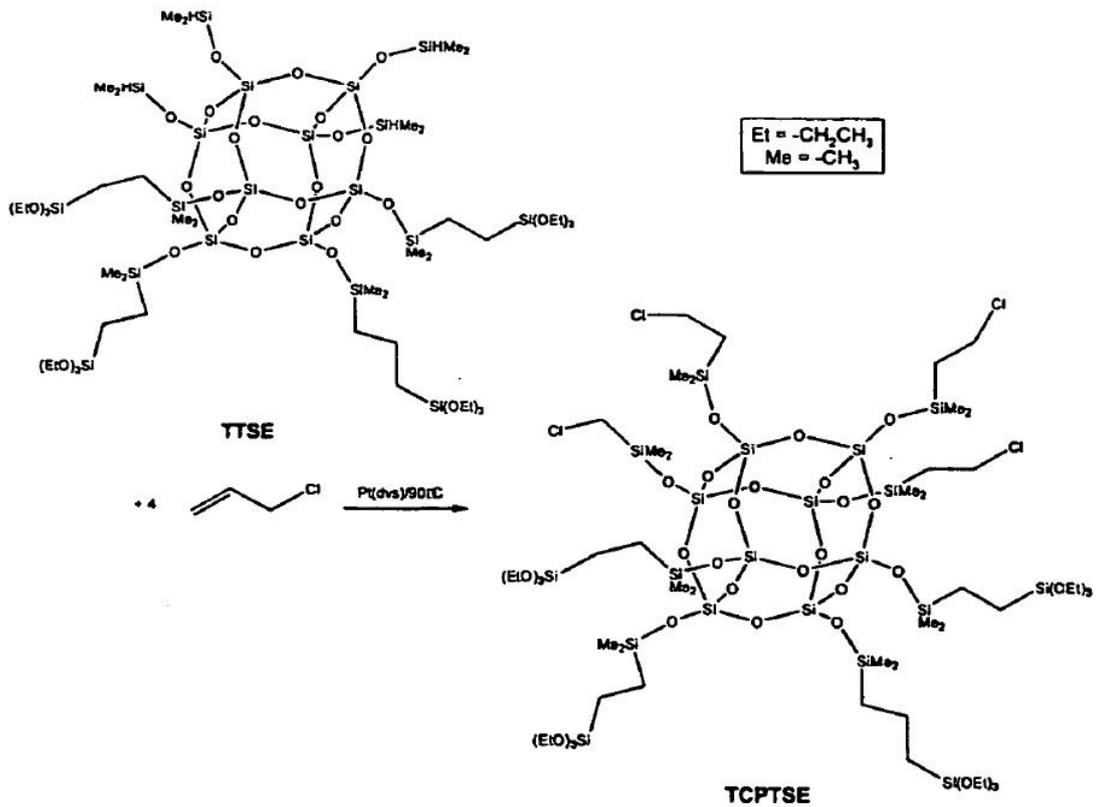


FIG. 14

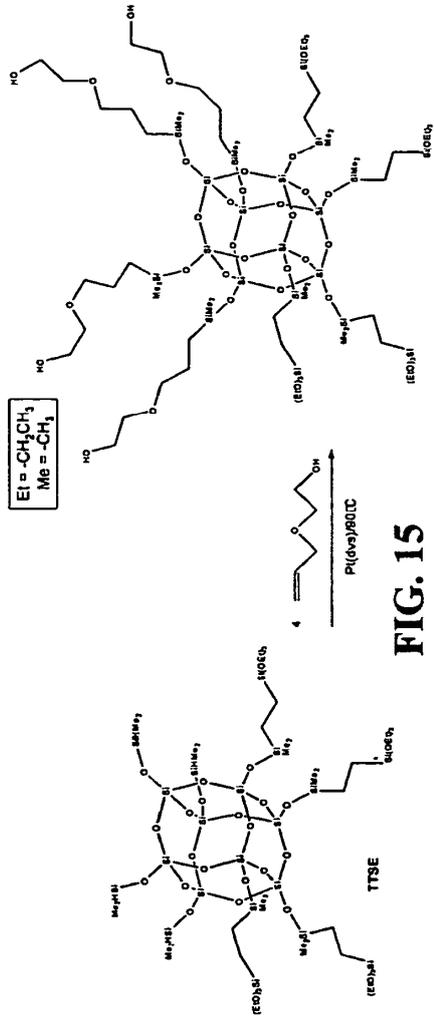


FIG. 15

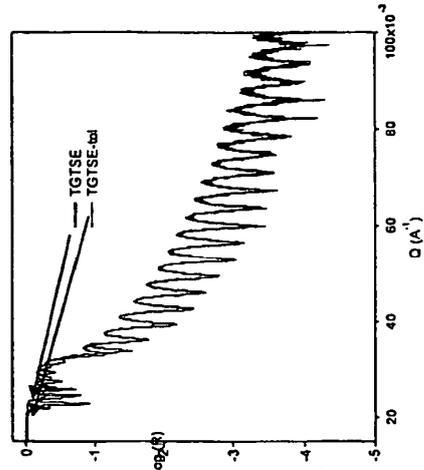
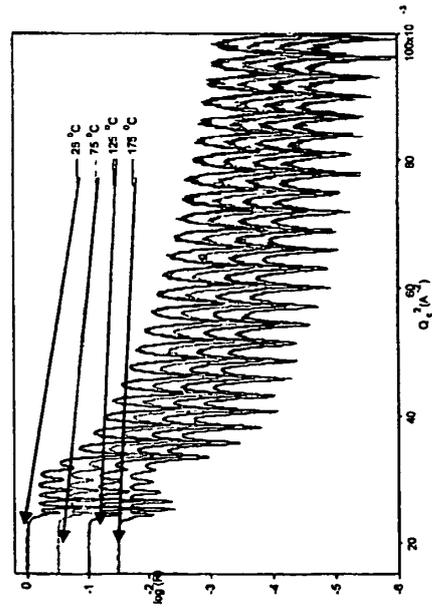


FIG. 17

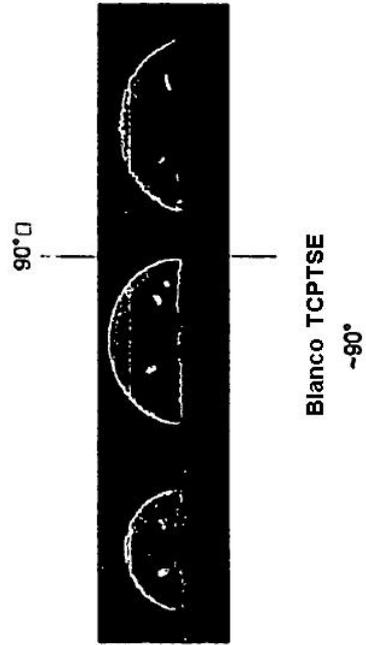


FIG. 20

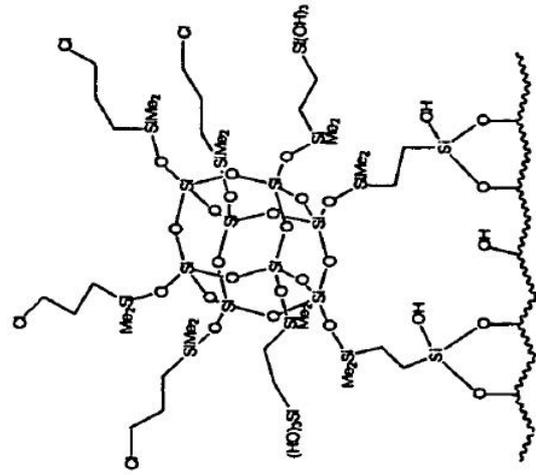


FIG. 18

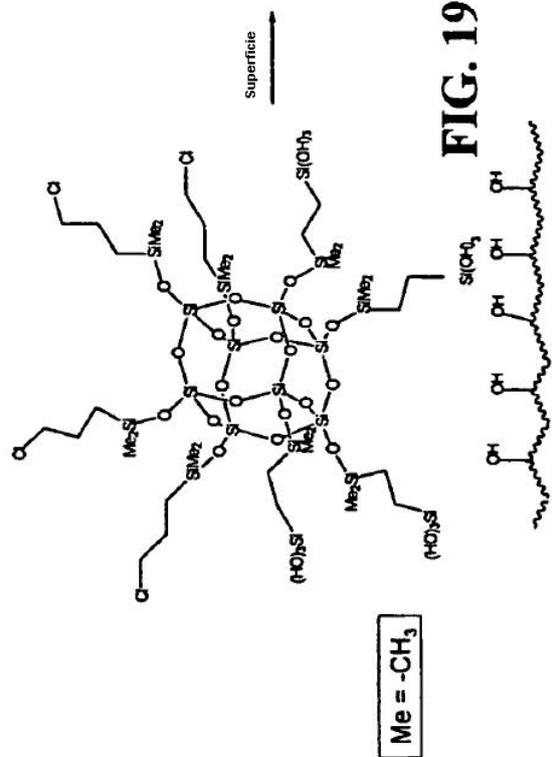


FIG. 19

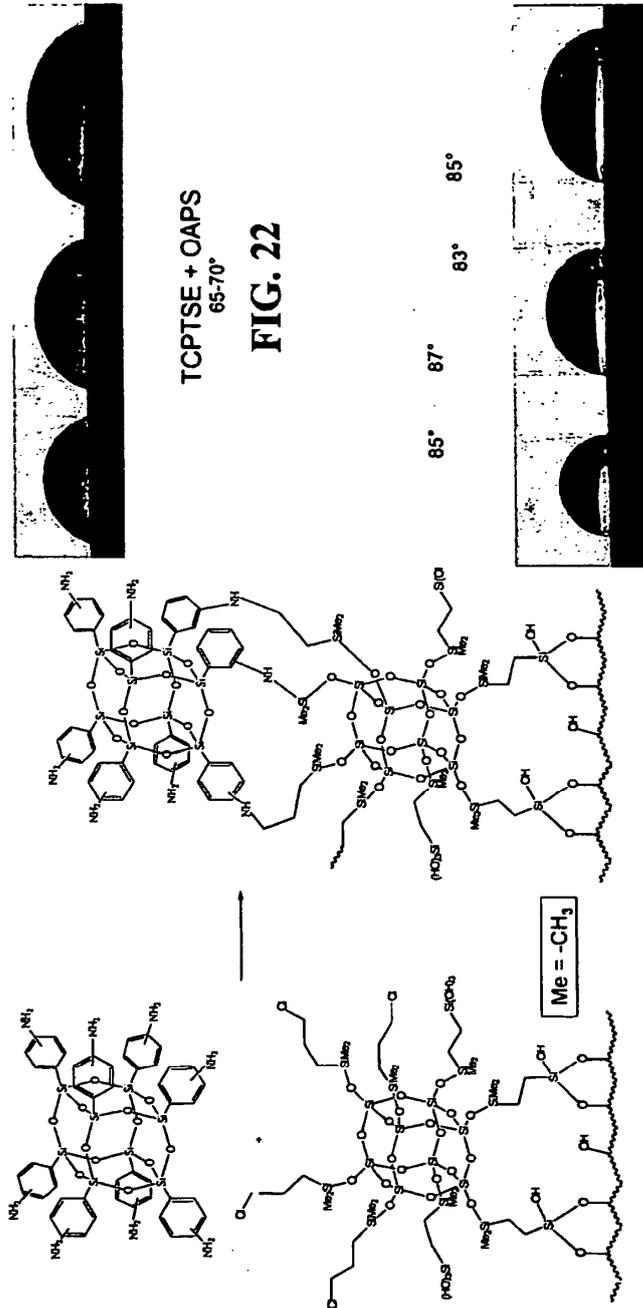
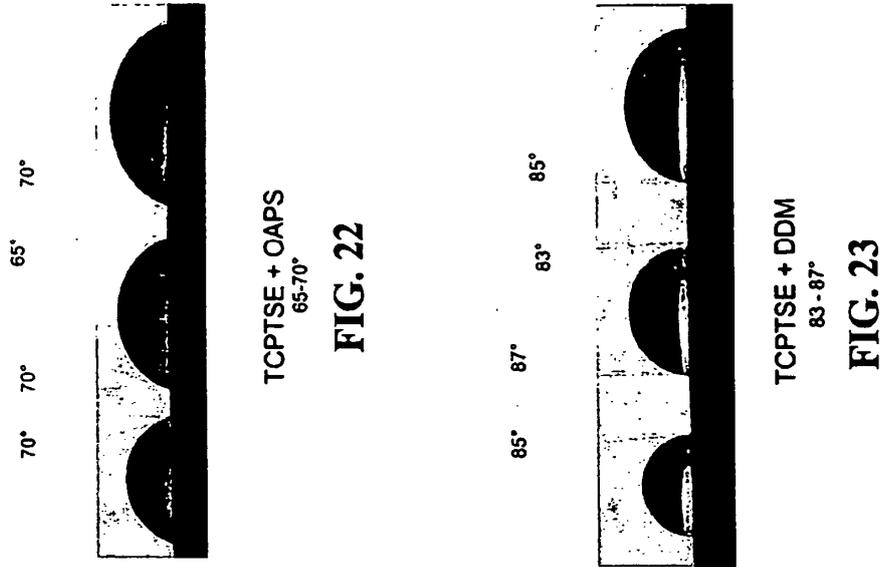


FIG. 21



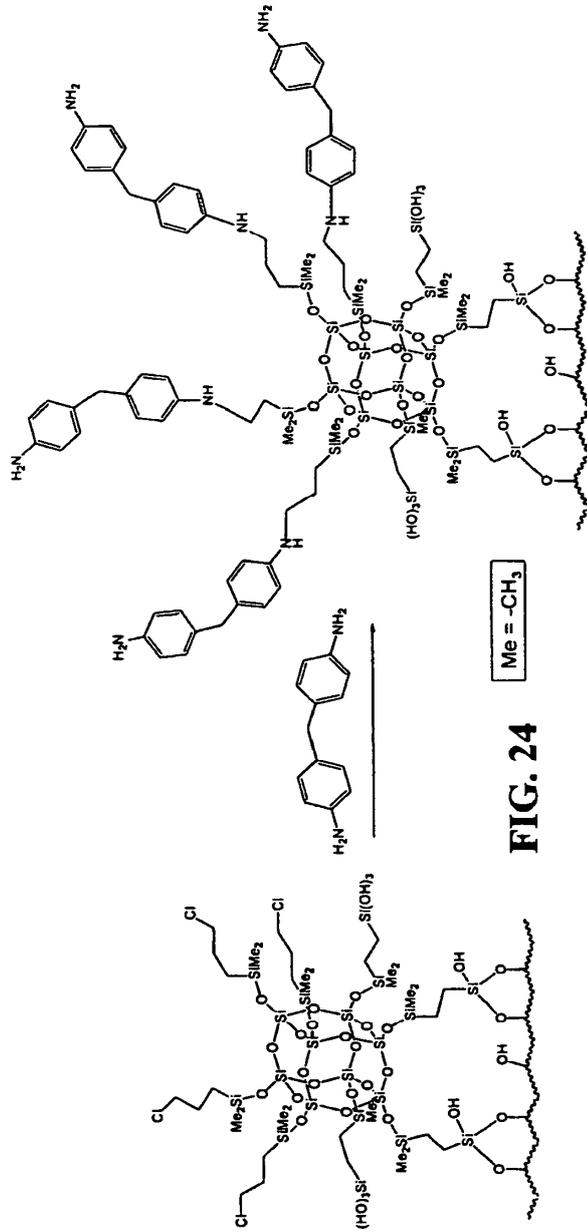


FIG. 24

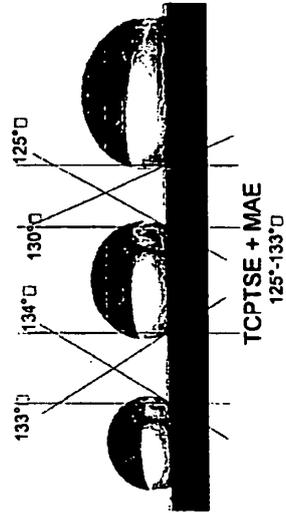


FIG. 25

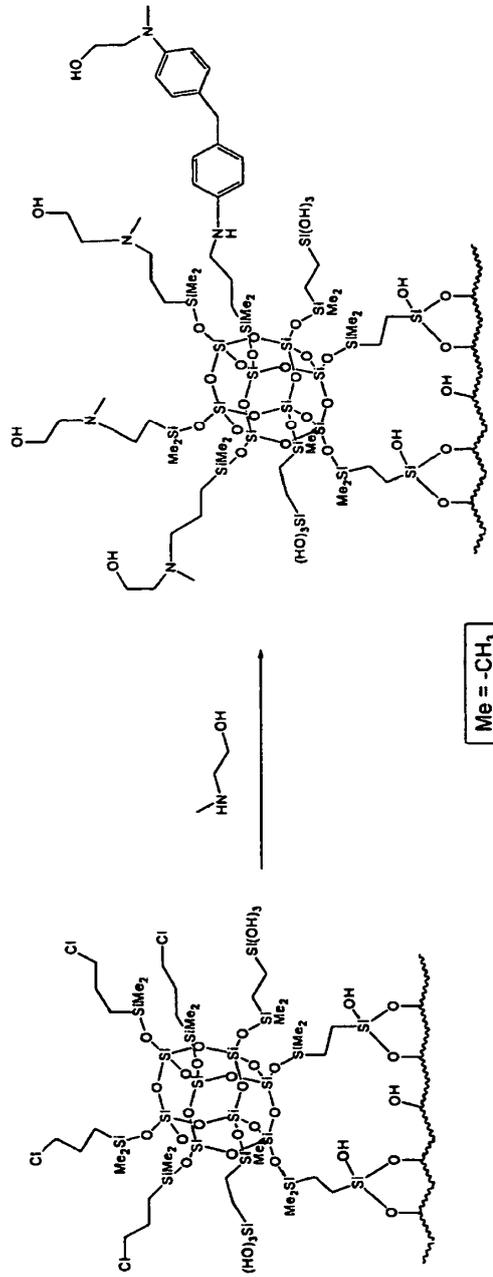


FIG. 26

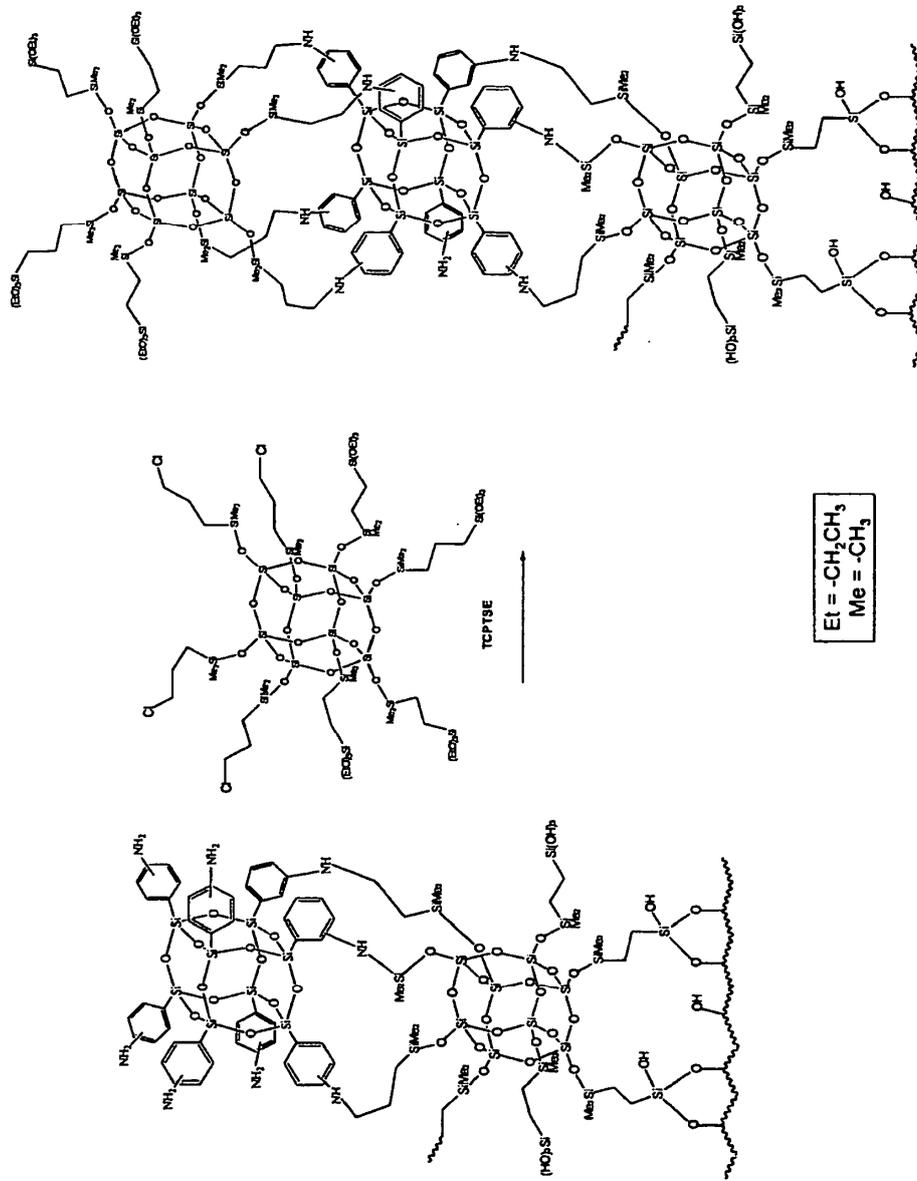


FIG. 27

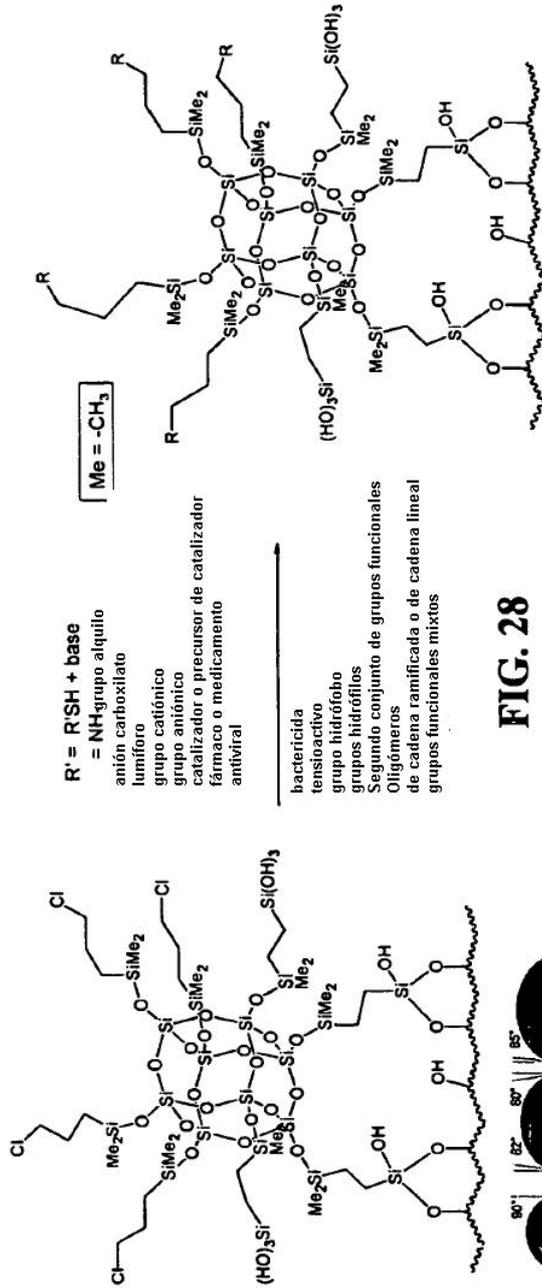


FIG. 28

FIG. 29

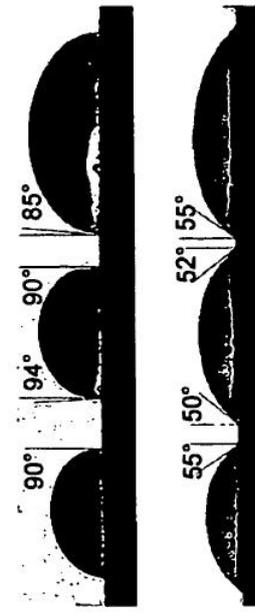
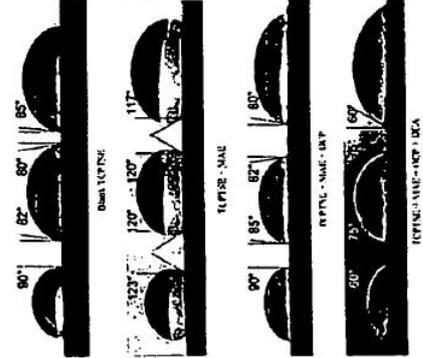


FIG. 30

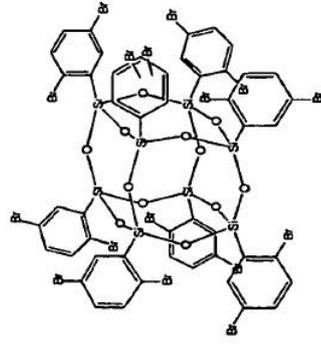


FIG. 31d Br₁₆OPS

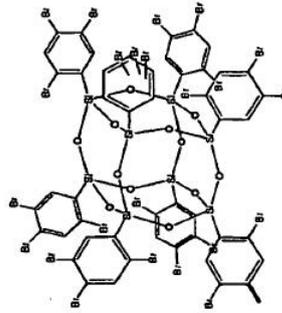
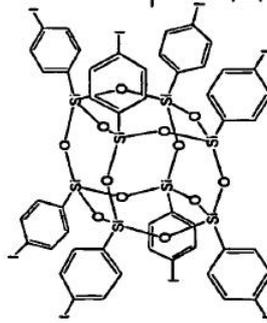
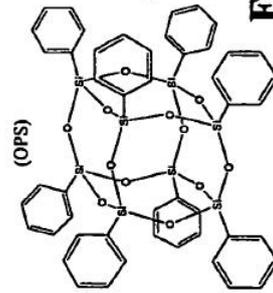
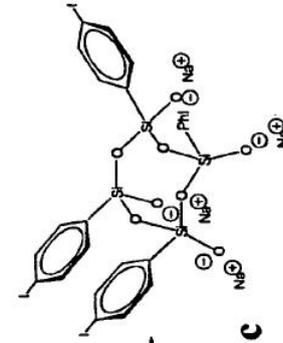
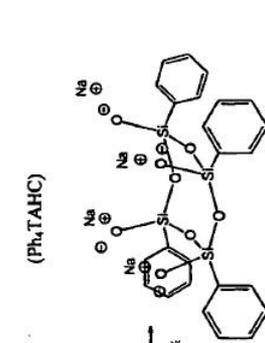
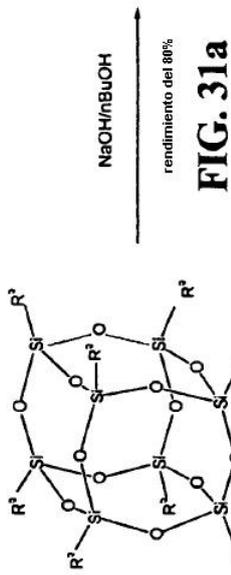
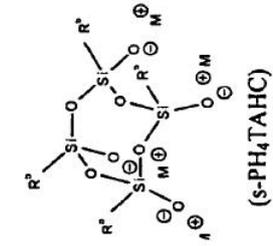
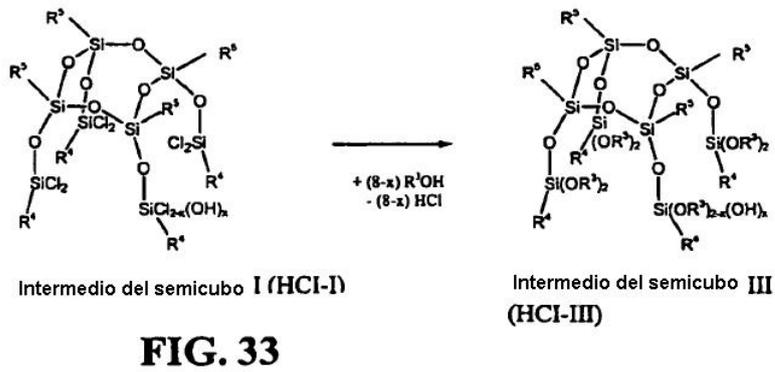
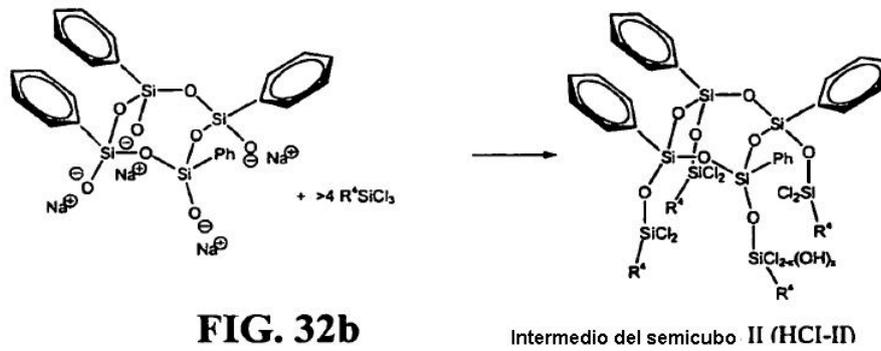
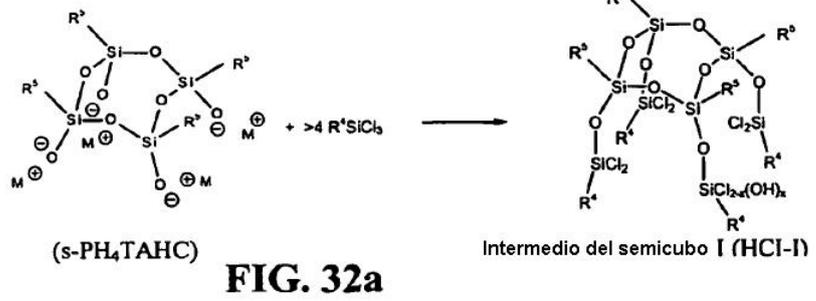
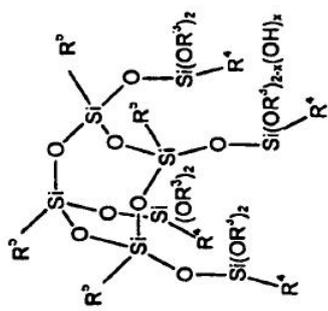


FIG. 31e Br₂₄OPS







Intermedio del semicubico III
(HCl-III)

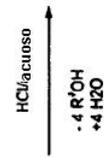
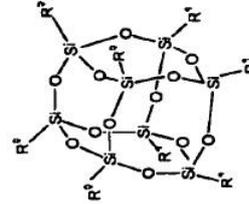
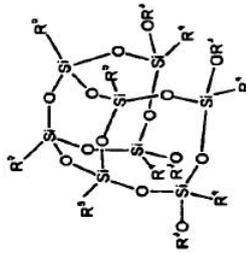


FIG. 34

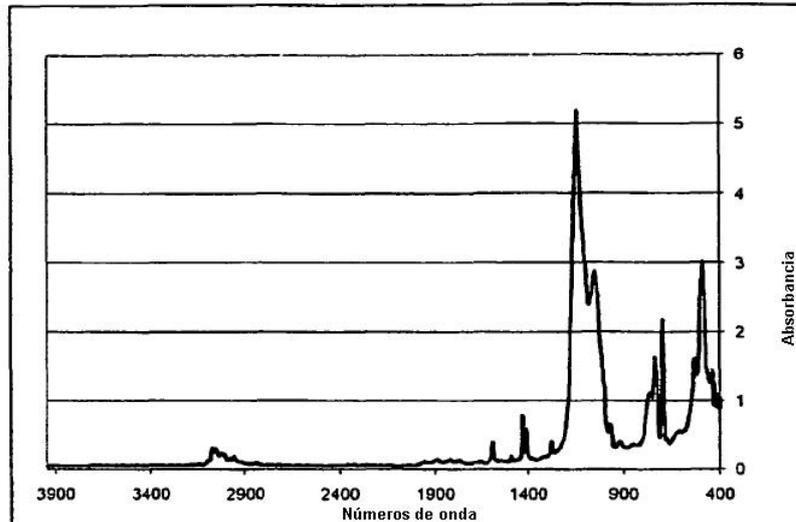


Fig. 37a. FTIR del silsesquioxano cúbico de $Vini_4Ph_4$

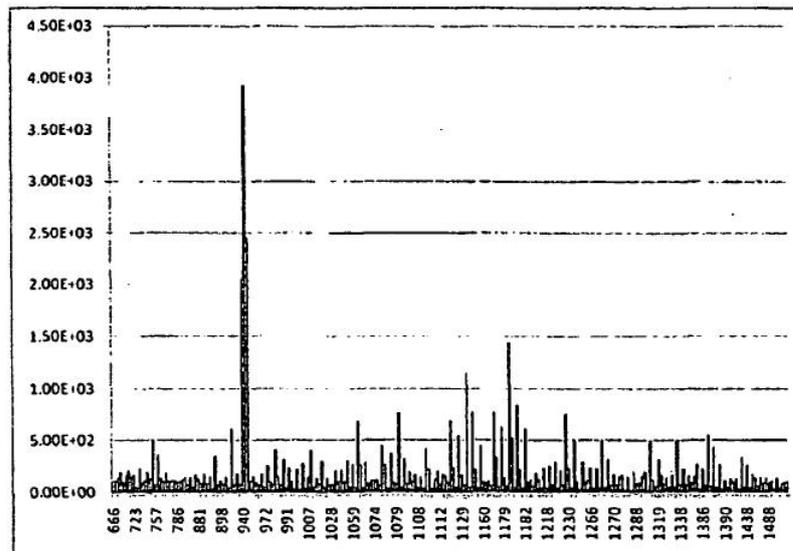


Fig. 37b. MALDI de $Vini_4Ph_4[Si_8O_{12}]$ que muestra el PM previsto a 941 Da.

Fig. 38 MALDI de
iBu₄Ph₄[Si₈O₁₂].
 PM previsto
 =1061 Da.

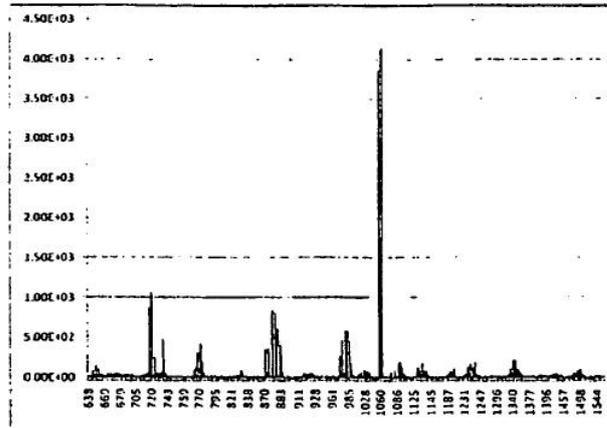


Fig. 39 MALDI de
Octyl₄Ph₄[Si₈O₁₂].
 PM previsto
 =1285 Da.

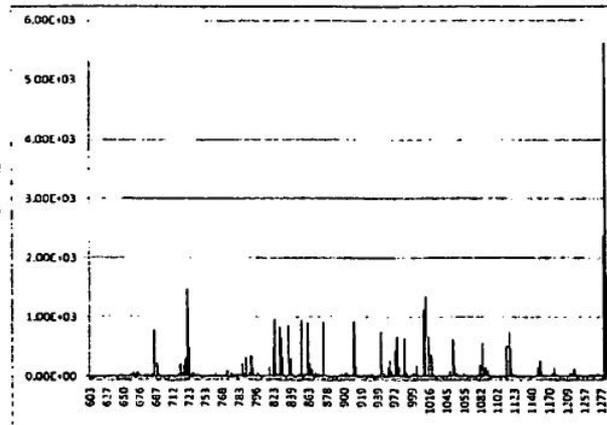


Fig. 40. MALDI
de (ClCH₂)₄Ph₄
[Si₈O₁₂].
 PM previsto
 =1031 Da.

