

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 581**

51 Int. Cl.:

C09D 183/07 (2006.01)

C08L 83/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2007** **E 07837569 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015** **EP 2057239**

54 Título: **Composición de polisiloxano ramificado**

30 Prioridad:

01.09.2006 US 515446

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

09.06.2015

73 Titular/es:

MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.S
(100.0%)

260 Hudson River Road
Waterford, New York 12188, US

72 Inventor/es:

SCHLITZER, DAVID, S. y
BENEVICIUS, JOHN, P.

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 537 581 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

Composición de polisiloxano ramificado

5 Campo de la invención

La invención se refiere a composiciones de polisiloxano ramificado de uso particular como supresores de niebla en recubrimientos de papel antiadhesivo basados en silicona.

10 Descripción del estado de la técnica

Se sabe bien que en operaciones donde formulaciones de recubrimiento de papel antiadhesivo se someten a movimiento rotacional o traslacional lo suficientemente alto, por ejemplo, en recubrimiento de rodillos a alta velocidad de soportes y papel flexible, la formación de niebla y/o aerosoles pueden convertirse en problemas significativos. Estos problemas se vuelven particularmente significativos cuando se aplican estos recubrimientos antiadhesivos a velocidades de recubrimiento de rodillos que se aproximan a 1000 pies/min, mientras que la tendencia en la industria de recubrimiento de papel es usar velocidades por encima de 1500 pies/min, por ejemplo, 2000-3000 pies/min. Además de tener efecto perjudicial en operaciones de fabricación, estas partículas de niebla y aerosol presentan cuestiones de higiene y seguridad industrial para las personas que operan o trabajan en la proximidad del equipo de recubrimiento.

Las formulaciones químicas especializadas conocidas genéricamente como "supresores de niebla" se han usado comúnmente para reducir la formación de niebla en tales operaciones. Por ejemplo, las patentes en EE UU No. 6.805.914 y 6.489.407 (de aquí en adelante las patentes '914 y '407) divulgan composiciones supresoras de niebla de silicona derivadas de hacer reaccionar un exceso de al menos un compuesto de organohidrogenosilicio que contiene al menos tres grupos hidrógeno unidos a silicio por molécula (componente (a)) con al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos alqueno por molécula (componente (b)), en donde la proporción del número de átomos de hidrógeno unidos a silicio del componente (a) respecto al número de grupos alqueno del componente (b) es al menos 4,6:1, y más preferiblemente de 4,6:1 a 500:1.

La patente en EE UU No. 6.586.535 divulga esencialmente lo opuesto de las patentes '914 y '407, es decir, composiciones supresoras de niebla de silicona derivadas de hacer reaccionar al menos un compuesto de organohidrogenosilicio que contiene al menos dos grupos hidrógeno unidos a silicio con un exceso de al menos un compuesto organoalquenoilsiloxano que contiene al menos tres grupos alqueno unidos a silicio, en donde la proporción del número de átomos de hidrógeno unidos a silicio del componente (a) respecto al número de grupos alqueno del componente (b) es menor que o igual a 1:4,6, y preferiblemente de 1:4,6 a 1:500.

Las patentes en EE UU No. 6.764.717 y 6.956.096 divulgan composiciones supresoras de niebla basadas en silicona derivadas de un proceso en dos pasos que implica: (a) hacer reaccionar un hidrocarburo que contiene al menos tres dobles enlaces alifáticos con un exceso estequiométrico de compuestos organosiloxanos que tienen átomos de hidrógeno unidos a silicio terminal, en donde la proporción de hidrógeno unido a silicio respecto a dobles enlaces alifáticos es de 1,3 a 10, y preferiblemente de 1,5 a 5; y (b) hacer reaccionar los copolímeros hidrocarburo-siloxano resultantes, que contienen átomos de hidrógeno unidos a silicio, con un exceso estequiométrico de polímero de α,ω -dialquenoilsiloxano, en donde la proporción de dobles enlaces alifáticos en el polímero α,ω -dialquenoilsiloxano respecto a hidrógeno unido a silicio en el copolímero hidrocarburo-siloxano obtenido en el primer paso es de 1,2 a 10, preferiblemente de 1,5 a 5,0.

Las patentes en EE UU No. 6.887.949, 6.774.201 y 6.727.338 divulgan polímeros de silicona como aditivos antiniebla en donde se incluyen compuestos hidrocarbonados insaturados en la síntesis de los polímeros de silicona.

La patente en EE UU No. 5.625.023 divulga composiciones supresoras de niebla derivadas haciendo reaccionar un compuesto de organosilicio, un compuesto que contiene oxialqueno y un catalizador.

La patente en EE UU No. 5.399.614 divulga composiciones adhesivas que contienen polidiorganosiloxanos terminados en alqueno y organohidrogenopolisiloxanos terminados en hidruro de sililo.

Sin embargo, persiste una necesidad para composiciones supresoras de niebla que tengan al menos la misma capacidad mejorada de reducción de niebla al tiempo que proporcionan otros beneficios, tal como ahorro en costes, facilidad de producción, facilidad de uso, y/o aplicación más amplia a una variedad de usos finales.

Breve descripción de la invención

Estos y otros objetivos se han alcanzado proporcionando una composición de polisiloxano ramificado resultante de copolimerizar en condiciones de hidrosililación una mezcla de componentes que comprende:

- (a) uno o más compuestos de organosilicio que contienen al menos dos grupos funcionales hidrocarbonados insaturados por molécula, dichos grupos funcionales hidrocarbonados insaturados capaces de experimentar una reacción de hidrosililación con un compuesto que contiene hidruro de sililo en condiciones de hidrosililación; y

- 5 (b) uno o más compuestos que contienen hidruro de sililo que contienen al menos dos grupos funcionales hidruro de sililo por molécula;

siempre que (i) al menos un componente de (a) o (b) contenga al menos cuatro grupos funcionales por molécula y esté presente en una cantidad molar menor que la cantidad molar del otro componente (a) o (b) que tiene dos o tres grupos funcionales por molécula; (ii) los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una proporción molar respecto a los grupos funcionales hidruro de sililo del componente (b) en un intervalo según una fórmula $(6-s):1$ o $1:(1+t)$ en donde s representa un número igual a o mayor que 0 y menor que 5, y t representa un número mayor que 0 e igual a o menor que 5; y (iii) los compuestos hidrocarbonados insaturados se excluyen de la mezcla de componentes.

15 En otra forma de realización, los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una proporción molar respecto a los grupos funcionales hidruro de sililo del componente (b) en un intervalo según una fórmula $(4,6-s):1$ o $1:(1+s)$ en donde s representa un número mayor que 0 y menor que 3,6.

20 En otra forma de realización, los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una proporción molar respecto a los grupos funcionales hidruro de sililo del componente (b) en un intervalo según una fórmula $(4,25-s):1$ o $1:(1+t)$ en donde s representa un número mayor que 0 y menor que 3,25, y t representa un número mayor que 0 e igual a o menor que 3,25.

25 En aún otra forma de realización, los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una proporción molar respecto a los grupos funcionales hidruro de sililo del componente (b) en un intervalo desde aproximadamente 4,5:1 hasta aproximadamente 2:1.

30 En formas de realización particulares, un componente (a) o (b) tiene al menos seis, o al menos ocho, o un número mayor de grupos funcionales por molécula, y está en una cantidad molar menor que el otro componente (a) o (b) que tiene dos o tres grupos funcionales por molécula.

La presente invención ventajosamente proporciona composiciones de polisiloxano ramificado novedosas útiles como supresoras de niebla. Las composiciones de polisiloxano ramificados son capaces de mejoras significativas en la reducción de niebla mientras que dan los beneficios adicionales de ser económicas y fáciles de usar y hacer.

35

Descripción de tallada de la invención

40 Las composiciones de polisiloxano ramificado de la invención resultan de copolimerizar, en condiciones de hidrosililación, uno o más compuestos de organosilicio que contienen al menos dos grupos funcionales hidrocarbonados insaturados por molécula, es decir, el componente (a), con uno o más compuesto que contienen hidruro de sililo que contienen al menos dos grupos funcionales hidruro de sililo por molécula, es decir, el componente (b).

45 El compuesto de organosilicio del componente (a) incluye cualquier compuesto de bajo peso molecular, así como oligómeros y polímeros de mayor peso molecular, que contienen uno o más átomos de silicio y que tienen al menos dos grupos funcionales hidrocarbonados insaturados. Algunos ejemplos de clases de compuestos de organosilicio del componente (a) incluyen organosilanos (es decir, que contienen enlaces silicio-carbono en ausencia de enlaces silicio-oxi), siloxanos, y silazanos que contienen al menos dos grupos hidrocarbonados insaturados.

50 Los grupos hidrocarbonados insaturados en los compuestos de organosilicio del componente (a) incluyen cualquier grupo hidrocarbonado de cadena lineal, ramificado o cíclico que tiene al menos un doble o triple enlace carbono-carbono capaz de reaccionar con un grupo hidruro de sililo en condiciones de hidrosililación. Más típicamente, el grupo hidrocarbonado insaturado contiene de dos a seis átomos de carbono. Algunos ejemplos de grupos hidrocarbonados insaturados incluyen vinilo, alilo, butenilo, butadienilo, 4-pentenilo, 2,4-pentadienilo, 5-hexenilo, ciclobutenilo, ciclohexenilo, acrililo y metacrililo sustituidos o sin sustituir.

Algunos ejemplos de compuestos de organosilano de bajo peso molecular del componente (a) incluyen divinildimetilsilano, divinildiclorosilano, divinilmetilpropilsilano, divinildipropilsilano, divinildiisopropilsilano, divinildifenilsilano, divinilfenilpropilsilano, trivinilmetilsilano, triviniletoxisilano, trivinilclorosilano, trivinilfenilsilano, dialildimetilsilano, dialildiclorosilano, alilvinildimetilsilano, trivinilfenilsilano, 1,3-diviniltetrametildisililmetano, 1,4-diviniltetrametildisililetano, 1,1-diviniltetrametildisililetano, 1,1,4-triviniltrimetildisililetano, 1,1,1-triviniltrimetildisililetano, 1,1,4,4-tetravinildimetildisililetano, 1,1,1,4-tetravinildimetildisililetano, 1,1,1,4,4,4-hexavinildisililetano, 1,3-diviniltetrafenildisililmetano, 1,4-diviniltetrafenildisililetano, 1,1-diviniltetrafenildisililetano, 1,1,4-triviniltrifenildisililetano, 1,1,1-triviniltrifenildisililetano, 1,1,4,4-tetravinildifenildisililetano, y 1,1,1,4-tetravinildifenildisililetano.

65

- Algunos ejemplos de compuestos siloxanos de bajo peso molecular de componente (a) incluyen divinildimetoxisilano, divinidietoxisilano, triviniletoxisilano, dialildietoxisilano, trialiletoxisilano, vinildimetilsiloxivinildimetilcarinol ($\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$), 1,3-diviniltetrametildisiloxano, 1,3-diviniltetraetildisiloxano, 1,1-diviniltetrametildisiloxano, 1,1,3-triviniltrimetildisiloxano, 1,1,1-triviniltrimetildisiloxano, 1,1,3,3-tetравинилдиметилдисилоксано, 1,1,1,3-tetравинилдиметилдисилоксано, 1,3-diviniltetrafenildisiloxano, 1,1-diviniltetrafenildisiloxano, 1,1,3-triviniltrifenildisiloxano, 1,1,1-triviniltrifenildisiloxano, 1,1,3,3-tetравинилдифенилдисилоксано, 1,1,1,3-tetравинилдифенилдисилоксано, hexavinildisiloxano, tris(vinildimetilsiloxi)metilsilano, tris(vinildimetilsiloxi)metoxisilano, tris(vinildimetilsiloxi)fenilsilano, y tetrakis(vinildimetilsiloxi)silano.
- Algunos ejemplos de oligómeros de siloxano lineal del componente (a) incluyen 1,5-divinilhexametiltrisiloxano, 1,3-divinilhexametiltrisiloxano, 1,1-divinilhexametiltrisiloxano, 3,3-divinilhexametiltrisiloxano, 1,5-divinilhexafeniltrisiloxano, 1,3-divinilhexafeniltrisiloxano, 1,1-divinilhexafeniltrisiloxano, 3,3-divinilhexafeniltrisiloxano, 1,1,1-trivinilpentametiltrisiloxano, 1,3,5-trivinilpentametiltrisiloxano, 1,1,1-trivinilpentafeniltrisiloxano, 1,3,5-trivinilpentafeniltrisiloxano, 1,1,3,3-tetравинилтетраметилтрисилоксано, 1,1,5,5-tetравинилтетраметилтрисилоксано, 1,1,5,5-tetравинилтетраметилтрисилоксано, 1,1,3,3-tetравинилтетраметилтрисилоксано, 1,1,5,5-tetравинилтетраметилтрисилоксано, 1,1,1,3,3-pentавинилтриметилтрисилоксано, 1,1,3,3,5-pentавинилтриметилтрисилоксано, 1,1,3,3,5,5-hexавинилдиметилтрисилоксано, 1,1,1,5,5,5-hexавинилдиметилтрисилоксано, 1,1,1,5,5,5-hexавинилдифенилтрисилоксано, 1,1,1,5,5,5-hexавинилдиметокситрисилоксано, 1,7-diviniloctametiltetrasiloxano, 1,3,5,7-tetравинилhexametiltetrasiloxano, y 1,1,7,7-tetравинилhexametiltetrasiloxano.
- Algunos ejemplos de oligómeros de siloxano cíclicos del componente (a) incluyen 1,3-diviniltetrametilciclotrisiloxano, 1,3,5-triviniltrimetilciclotrisiloxano, 1,3-diviniltetrafenilciclotrisiloxano, 1,3,5-triviniltrifenilciclotrisiloxano, 1,3-divinilhexametiltetrasiloxano, 1,3,5-trivinilpentametiltetrasiloxano, y 1,3,5,7-tetравинилтетраметилтетrasiloxano.
- Algunos ejemplos de silazanos del componente (a) incluyen 1,3-diviniltetrametildisilazano, 1,3-divinil-1,3-difenil-1,3-dimetildisilazano, 1,3,5-triviniltrimetilciclotrisilazano, 1,3,5-triviniltrifenilciclotrisilazano, 1,3,5-trivinilpentametiltetrasilazano, y 1,3,5,7-tetравинилтетраметилтетrasilazano.
- Los siloxanos poliméricos (polisiloxanos) del componente (a) incluyen cualquiera de los polímeros lineales, ramificados y/o entrecruzados que tienen dos cualquiera o más de una combinación de grupos M, D, T y Q, en donde, como se sabe en la técnica, un grupo M representa un grupo monofuncional de fórmula $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$, un grupo D representa un grupo bifuncional de fórmula $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$, un grupo T representa un grupo trifuncional de fórmula $\text{RSiO}_{3/2}$, y un grupo Q representa un grupo tetrafuncional de fórmula $\text{SiO}_{4/2}$, y en donde al menos dos de los grupos R son grupos hidrocarbonados insaturados y el resto de los grupos R puede ser cualquier grupo adecuado incluyendo grupos hidrocarbonados (por ejemplo, de $\text{C}_1\text{-C}_6$), halógeno, alcoxi, y/o amino.
- Algunos ejemplos de clases de polisiloxanos adecuados para el componente (a) incluyen las clases MDM, TD, MT, MDT, MDTQ, MQ, MDQ y MTQ de polisiloxanos, y combinaciones de las mismas, que tienen al menos dos grupos hidrocarbonados insaturados.
- En una forma de realización particular, el componente (a) es un tipo MD de polisiloxano que tiene un o más grupos M y/o M^{vi} en combinación con uno o más grupos D y/o D^{vi} , en donde M representa $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O-}$, M^{vi} representa $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O-}$, D representa $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O-}$, y D^{vi} representa $-\text{Si}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{O-}$, "vi" es una abreviatura para "vinilo", en donde el tipo MD de polisiloxano contiene al menos dos grupos vinilo.
- Algunos ejemplos de polisiloxanos de tipo MD adecuados para el componente (a) incluyen las clases $\text{M}^{\text{vi}}\text{D}_m\text{M}^{\text{vi}}$, $\text{M}^{\text{vi}}\text{D}^{\text{vi}}_n\text{M}$, $\text{M}^{\text{vi}}\text{D}^{\text{vi}}_n\text{D}_m\text{M}$, $\text{M}^{\text{vi}}\text{D}^{\text{vi}}_n\text{M}^{\text{vi}}$, $\text{M}^{\text{vi}}\text{D}^{\text{vi}}_n\text{D}_m\text{M}^{\text{vi}}$, $\text{MD}^{\text{vi}}_n\text{M}$, y $\text{MD}^{\text{vi}}_n\text{D}_m\text{M}$ de polisiloxanos de tipo MD, en donde m y n representan cada uno al menos 1. Se puede usar uno cualquiera o una combinación de los tipos anteriores de polisiloxanos para el componente (a). En varias formas de realización, m y n pueden representar independientemente, por ejemplo, un número en los intervalos 1-10, 11-20, 50-100, 101-200, 201-500, 501-1500, y números mayores.
- Los grupos D^{vi} también se pueden incorporar al azar (es decir, no como un bloque) entre los grupos D. Por ejemplo, $\text{M}^{\text{vi}}\text{D}^{\text{vi}}_n\text{D}_m\text{M}$ puede representar un polímero en donde n representa 5-20 y m representa 50-1500, y en donde los 5-20 grupos D^{vi} están incorporados al azar entre los 50-1500 grupos D.
- En otra forma de realización, los grupos M^{vi} y D^{vi} pueden incluir independientemente cada uno un número mayor de grupos funcionales insaturados, tal como, por ejemplo, $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{SiO-}$ y $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_3\text{SiO-}$ para grupos M^{vi} o $-\text{Si}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{O-}$, para D^{vi} .
- El uno o más compuestos que contienen hidruro de sililo del componente (b) incluye cualquier compuesto de bajo peso molecular, oligómero o polímero que contiene al menos dos grupos funcionales hidruro de sililo por molécula. Algunos ejemplos de clases de compuestos que contienen hidruro de sililo del componente (b) incluyen organosilanos, siloxanos y silazanos que contienen al menos dos grupos funcionales hidruro de sililo.

Algunos ejemplos de compuestos de bajo peso molecular del componente (b) incluyen dimetilsilano, dietilsilano, di-(n-propil)silano, diisopropilsilano, difenilsilano, metilclorosilano, diclorosilano, 1,3-disilapropano, 1,3-disilabutano, 1,4-disilabutano, 1,3-disilapentano, 1,4-disilapentano, 1,5-disilapentano, 1,6-disilahexano, bis-1,2-(dimetilsilil)etano, bis-1,3-(dimetilsilil)propano, 1,2,3-trisililpropano, 1,4-disililbenceno, 1,2-dimetildisilano, 1,1,2,2-tetrametildisilano, 1,2-difenildisilano, 1,1,2,2-tetrafenildisilano, 1,1,3,3-tetrametildisiloxano, 1,1,3,3-tetrafenildisiloxano, 1,1,3,3,5,5-hexametiltrisiloxano, 1,1,1,5,5,5-hexametiltrisiloxano, 1,3,5-trimetilciclotrisiloxano, 1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano, y 1,3,5,7-tetrafenilciclotetrasiloxano.

Algunos ejemplos de silazanos que contienen hidruro de sililo del componente (b) incluyen 1,1,3,3-tetrametildisilazano, 1,3,5-trietil-2,4,6-trimetilciclotrisilazano, 1,2,3,4,5,6-hexametilciclotrisilazano, y 1,2,3,4,5,6,7,8-octametildiclotetrasilazano.

Algunos ejemplos de oligómeros y polímeros que contienen hidruro de sililo del componente (b) incluyen cualquiera de los polímeros lineales, ramificados y/o entrecruzados que tienen dos o más de una combinación de grupos M, D, T y Q, como se han descrito anteriormente, y que tienen al menos dos grupos funcionales hidruro de sililo en el oligómero o polímero.

En una forma de realización particular, el componente (b) es un tipo MD de polisiloxano que tiene uno o más grupos M y/o M^H en combinación con uno o más grupos D y/o D^H , en donde M representa $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}-$, M^H representa $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$, D representa $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$, y D^H representa $-\text{Si}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{O}-$, y en donde el tipo MD de polisiloxano contiene al menos dos grupos hidruro de sililo.

Algunos ejemplos de polisiloxanos de tipo MD adecuados para el componente (b) incluyen las clases $M^H D_n M^H$, $M^H D_n^H M$, $M^H D_n^H D_m M$, $M^H D_n^H M^H$, $M^H D_n^H D_m M^H$, $M D_n^H M$, y $M D_n^H D_m M$ de polisiloxanos de tipo MD, y combinaciones de los mismos, en donde m y n representan cada uno al menos 1 y pueden tener cualquiera de los valores numéricos descritos anteriormente.

Los grupos D^H también se pueden incorporar al azar (es decir, no como un bloque) entre los grupos D. Por ejemplo, $M^H D_n^H D_m M$ puede representar un polímero en donde n representa 5-20 y m representa 50-1500, y en donde los 5-20 grupos D^H están incorporados al azar entre los 50-1500 grupos D.

En otras formas de realización, los grupos M^H y D^H pueden tener independientemente un número mayor de grupos funcionales hidruro de sililo, tal como, por ejemplo, grupos $\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}-$ y $\text{H}_3\text{SiO}-$ para M^H o $-\text{Si}(\text{H})_2\text{O}-$ para D^H .

Según la invención, al menos un componente (a) o (b) contiene al menos tres grupos funcionales por molécula. Por ejemplo, uno de componente (a) o (b) puede tener tres grupos funcionales por molécula mientras que el otro componente (a) o (b) contiene dos grupos funcionales por molécula; o tanto el componente (a) como (b) pueden contener cada uno tres grupos funcionales por molécula; o uno de componente (a) o (b) puede tener tres grupos funcionales por molécula mientras que el otro componente (a) o (b) contiene cuatro grupos funcionales por molécula; o tanto el componente (a) como el (b) pueden contener cada uno cuatro grupos funcionales por molécula; y así sucesivamente.

En una forma de realización, los componentes (a) y (b) contienen un número igual de grupos funcionales y están en cualquier proporción molar el uno con respecto al otro, incluyendo cantidades molares iguales o similares. En otra forma de realización, uno de componente (a) o (b) contiene un número mayor de grupos funcionales que el otro componente (a) o (b) y ambos componentes están en cantidades molares iguales.

En otra forma de realización, el polisiloxano ramificado sigue un patrón de ramificación similar a un polímero en estrella en donde las moléculas ya sea del componente (a) o (b) que tienen un mayor número de grupos funcionales (es decir, entrecruzadores) están en una cantidad molar menor que las moléculas del componente (a) o (b) que tienen un número menor de grupos funcionales (es decir, extensores). El patrón de polímero en estrella descrito anteriormente es distinto de un patrón dendrítico en el que predomina la ramificación.

Por ejemplo, un componente (a) o (b) puede tener al menos cuatro, cinco, seis, siete, ocho, nueve, diez o un número mayor de grupos funcionales y estar en una cantidad molar menor que el otro componente (a) o (b) que tiene dos o tres grupos funcionales por molécula.

Los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) pueden estar en cualquier proporción molar respecto a los grupos hidruro de sililo del componente (b), por ejemplo, 100:1, 50:1, 25:1, 20:1, 10:1, 1:10, 1:20, 1:25, 1:50, 1:100, y cualquier intervalo de proporciones entre los mismos.

En una forma de realización particular, los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una proporción molar respecto a los grupos hidruro de sililo del componente (b) dentro de un intervalo según la fórmula $(6-s):1$ o $1:(1+t)$ en donde s representa un número igual a o mayor que 0 y menor que 5, y t representa un número mayor que 0 e igual a o menor que 5. Algunos ejemplos de tales proporciones molares de grupos funcionales de (a) respecto a grupos funcionales de (b) incluyen 6:1, 5,5:1, 5:1, 4,5:1, 4:1, 3,5:1, 3:1, 2,5:1,

2:1, 1,5:1, 1,4:1, 1,2:1, 1:1,2, 1:1,4, 1:1,5, 1:2, 1:2,5, 1:3, 1:3,5, 1:4, 1:4,5, 1:5, 1:5,5 y 1:6, y cualquier intervalo de proporciones entre los mismos.

Por ejemplo, en una forma de realización, los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una proporción molar respecto a los grupos hidruro de sililo del componente (b) dentro de un intervalo según la fórmula $(4,6-s):1$ o $1:(1+s)$ en donde s representa un número mayor que 0 y menor que 3,6. En otra forma de realización, los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una proporción molar respecto a los grupos hidruro de sililo del componente (b) dentro de un intervalo según la fórmula $(4,25-s):1$ o $1:(1+t)$ en donde s representa un número igual a o mayor que 0 y menor que 3,25, y t representa un número mayor que 0 e igual a o menor que 3,25. En aún otra forma de realización, los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una proporción molar respecto a los grupos hidruro de sililo del componente (b) dentro de un intervalo de aproximadamente 4,5:1 a aproximadamente 2:1.

La viscosidad del polisiloxano ramificado típicamente es mayor de 1.500 centipoise (cPs), donde 1 cPs = 1 milipascal-segundo (mPa·s). Más típicamente, la viscosidad del polisiloxano ramificado es aproximadamente o mayor que 3.000 cPs, e incluso más típicamente aproximadamente 5.000 cPs. En otras formas de realización, la viscosidad del polisiloxano puede ser aproximadamente o mayor de 10.000 cPs, 25.000 cPs, 50.000 cPs, o una viscosidad mayor.

En una forma de realización, los grupos tetraivalentes $\text{SiO}_{4/2}$ (es decir, grupos Q) se excluyen de la composición de polisiloxano ramificado.

En otra forma de realización, los compuestos hidrocarbonados insaturados, tal como, por ejemplo, alfa-olefinas, se excluyen de la mezcla de componentes de la que deriva el polisiloxano. Algunos ejemplos de tales compuestos hidrocarbonados insaturados incluyen alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ en donde R^1 se selecciona de halógeno, hidrógeno o un grupo hidrocarbonado sustituido con heteroátomo o sin sustituir que tiene de uno a sesenta átomos de carbono. Algunos heteroátomos incluyen átomos de oxígeno (O) y nitrógeno (N).

En aún otra forma de realización, se excluyen compuestos hidrocarbonados sustituidos con oxi, tal como compuestos saturados o insaturados que contienen oxialquileo y/o que contienen éster de la composición de polisiloxano ramificado.

El polisiloxano ramificado resulta de la copolimerización del componente (a) y el componente (b) en condiciones de hidrosililación. Mediante "condiciones de hidrosililación" se quiere decir las condiciones conocidas en la técnica para el entrecruzamiento de hidrosililación entre compuestos que contienen grupos insaturados y compuestos que contienen grupos hidruro de sililo.

Como se sabe en la técnica, se requiere un catalizador de hidrosililación para fomentar o efectuar la reacción de hidrosililación entre los componentes (a) y (b) bien durante o después de la mezcla de los componentes a una temperatura adecuada. El catalizador de hidrosililación típicamente contiene uno o más metales del grupo del platino o complejos metálicos. Por ejemplo, el catalizador de hidrosililación puede ser una forma metálica o en complejo de rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, o platino. Más típicamente, el catalizador de hidrosililación se basa en platino. El catalizador basado en platino puede ser, por ejemplo, metal platino, metal platino depositado en un soporte (por ejemplo, sílice, titanía, zirconia o carbono), ácido cloroplatinico, o un complejo de platino en donde el platino está en complejo con un ligando que une débilmente tal como diviniltetrametildisiloxano. El catalizador de platino se puede incluir en un intervalo de concentración de, por ejemplo, 1-100 ppm, pero más típicamente se incluye en una concentración de aproximadamente 5 a 40 ppm.

Se pueden incluir auxiliares y otros componentes, según sea necesario, a la mezcla de componentes para hacer el polisiloxano ramificado. Algunos tipos de componentes auxiliares incluyen inhibidores de catalizador, tensioactivos, y diluyentes. Algunos ejemplos de inhibidores de catalizador incluyen maleatos, fumaratos, amidas insaturadas, compuestos acetilénicos, isocianatos insaturados, diésteres de hidrocarburos insaturados, hidroperóxidos, nitrilos y diaciridinas. Algunos ejemplos de diluyentes incluyen los hidrocarburos (por ejemplo, pentanos, hexanos, heptanos, octanos), hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno, y los xilenos), cetonas (por ejemplo, acetona, metiletilcetona), e hidrocarburos halogenados (por ejemplo, tricloroeteno y percloroetileno).

Los ejemplos se muestran a continuación para el fin de ilustración. El ámbito de la invención no está en modo alguno limitado por los ejemplos que se muestran en el presente documento.

Ejemplo 1

Síntesis de composición de polisiloxano ramificado

En este ejemplo, el componente denominado componente A es un polisiloxano terminado en vinilo difuncional comercialmente disponible de la fórmula $\text{M}^{\text{vi}}\text{D}_{110}\text{M}^{\text{vi}}$ que tiene una viscosidad de 200-300 cPs. El componente denominado componente B es un polisiloxano que contiene hidruro de sililo hexafuncional comercialmente

disponible de la fórmula $MD_{500}D^H_{6,5}M$ que tiene una viscosidad de 6.000 a 15.000 cPs y un contenido en hidruro de 155 a 180 ppm, donde 6,5 representa un número medio de grupos D^H incorporados al azar entre los grupos D. El componente denominado componente C es una formulación de catalizador comercialmente disponible que contiene el 10% en peso de platino.

5 A un reactor de 1 L equipado con un agitador de varillas, entrada de GN_2 , termómetro, y baño de aceite se añadieron 168,7 g (aprox. 20,2 mmol) del componente A, y aprox. 0,05 g del componente C. La mezcla se agitó durante una hora en condiciones ambientales. A continuación, 54,4 g (aprox. 1,4 mmol) de componente B se enfriaron por separado a 4°C y después se añadieron a los componentes anteriores con agitación. La mezcla se
10 agitó durante 15 minutos en condiciones ambientales y después se calentó lentamente a 90°C. Después de 30 minutos, se observó algo de gelificación. A la mezcla de reacción se añadieron 255,5 g de componente A a 90°C. La mezcla se agitó durante dos horas a 90°C, se enfrió a temperatura ambiente (~25°C), y se descargó del hervidor. La cantidad de producto fue 430,9 g, que corresponde a un rendimiento del 90%. La viscosidad de cizalla y el módulo de cizalla se midieron a 12 Hz que eran 2,813 Pa·s y 201,2 Pa, respectivamente.

15

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polisiloxano ramificado resultante de copolimerizar en condiciones de hidrosililación una mezcla de componentes que comprende:

- (a) uno o más compuestos de organosilicio que contienen al menos dos grupos funcionales hidrocarbonados insaturados por molécula, dichos grupos funcionales hidrocarbonados insaturados capaces de experimentar reacción de hidrosililación con un compuesto que contiene hidruro de sililo en condiciones de hidrosililación; y
- (b) uno o más compuestos que contienen hidruro de sililo que contienen al menos dos grupos funcionales hidruro de sililo por molécula;

siempre que (i) al menos un componente (a) o (b) contenga al menos cuatro grupos funcionales por molécula y esté en una cantidad molar menor que el otro componente (a) o (b) que tiene dos o tres grupos funcionales por molécula; (ii) los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una proporción molar respecto a los grupos funcionales hidruro de sililo del componente (b) en un intervalo de $(6-s):1$ o $1:(1+t)$ donde s representa un número igual a o mayor que 0 y menor que 5, y t representa un número mayor de 0 e igual a o menor que 5; y (iii) los compuestos hidrocarbonados insaturados están excluidos de la mezcla se componentes.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde uno de los siguientes (i)-(v):

- (i) los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una proporción molar respecto a los grupos funcionales hidruro de sililo del componente (b) en un intervalo según una fórmula $(4,6-s):1$ o $1:(1+s)$ donde s representa un número mayor que 0 y menor que 3,6; o
- (ii) los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una proporción molar respecto a los grupos funcionales hidruro de sililo del componente (b) dentro de un intervalo según una fórmula $(4,25-s):1$ o $1:(1+t)$ en donde s representa un número igual a o mayor que 0 y menor que 3,25, y t representa un número mayor que 0 e igual a o menor que 3,25; o
- (iii) los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una proporción molar respecto a los grupos funcionales hidruro de sililo del componente (b) en un intervalo según una fórmula $(4,6-s):1$ donde s representa un número mayor que 0 y menor que 3,6; o
- (iv) los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una proporción molar respecto a los grupos funcionales hidruro de sililo del componente (b) en un intervalo de $4,5:1$ a $2:1$; o
- (v) un componente (a) o (b) tiene al menos seis grupos funcionales por molécula y está en una cantidad molar menor que el otro componente (a) o (b) que tiene dos o tres grupos funcionales por molécula.