

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 771**

51 Int. Cl.:

C08G 77/20 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

C09J 183/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2012 PCT/EP2012/072975**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2013 WO13076036**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2012 E 12805606 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 2782953**

54 Título: **Composicion de oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica basada en alcoxisilanos**

30 Prioridad:

22.11.2011 DE 102011086862

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

15.11.2018

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**STANDKE, BURKHARD;
MIHAILESCU, IOANA-ELENA;
MONKIEWICZ, JAROSLAW;
ROTH, SVEN;
IOANNIDIS, ARISTIDIS y
WEISSENBACH, KERSTIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 689 771 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

Composicion de oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica basada en alcoxisilanos

La invención se refiere a una composición que contiene oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, que son derivados de alcoxisilanos con funcionalidad olefínica, y en caso dado con alcoxisilanos saturados funcionalizados con hidrocarburos, así como, en caso dado, un tetraalcoxisilano, presentan como máximo un resto olefínico en el átomo de silicio, así como con un contenido en cloruro total reducido y una media ponderal de peso molecular (Mw) de más de 315 g/mol.

Desde hace tiempo se conoce el empleo de mezclas de oligómeros de siloxano en forma de cadenas y cíclicos en la producción de termoplásticos, así como elastómeros. No obstante, entre tanto se desea en medida creciente trabajar en lo posible en medio pobre en VOC, a modo de ejemplo en la reticulación de termoplásticos, así como elastómeros, en especial en la producción de cables (VOC - "Volatile Organic Compounds", o bien "compuestos volátiles orgánicos").

También es conocida la separación de viniltrietoxisilano, en caso dado en mezclas con alquiltrietoxisilanos y/o tetraetoxisilano, mediante hidrólisis ácida catalizada con HCl y condensación en un alcohol en presencia de una cantidad calculada de agua. A continuación se separa el alcohol. El ácido empleado permanece en el producto o, en el caso de cloruro de hidrógeno (HCl), se debe eliminar de nuevo, de manera costosa, de los productos crudos obtenidos tras la reacción de alcoxisilanos organofuncionales, para no contribuir a una corrosión de las superficies metálicas de las máquinas de elaboración. Esto tiene lugar mediante destilación de productos crudos de siloxano.

En la aplicación, como por ejemplo en la producción de compuestos para cables rellenos, los oligómeros se emplean regularmente junto con polímeros y cargas funcionales en máquinas de composición. Esto tiene lugar en mezcladoras internas o en cilindros de mezclado en el caso de procedimientos discontinuos, y en extrusoras de husillo doble o co-amasadoras en el caso de procesos de composición continuos. En este caso, las temperaturas de elaboración típicas se sitúan en el intervalo de 130 - 270°C, es decir, en los puntos de adición del compuesto de silano, según procedimiento, en la entrada de la máquina de composición y en la fusión polimérica, debido al procedimiento, dominan temperaturas por encima de la temperatura de ebullición de los monómeros silanos y oligómeros destilables. La experiencia enseña que, además de la pérdida de productos activos no deseada, se producen adicionalmente de manera intensificada depósitos de compuestos de silano libres en las paredes internas de la carcasa o en las zonas de desgasificación. Éstos se basan en productos de degradación de silanos evaporados u oligómeros destilables. Se pueden dar situaciones críticas debido a estos vapores, que contienen alcohol en caso dado, que pueden llegar a la zona de entrada en la desgasificación inversa, y pueden entrar en contacto con superficies calientes. Este reto se considera también en zonas parcialmente rellenas de los agregados de composición o sus zonas de desgasificación. Por estos motivos, en total es necesario un punto de inflamación de compuestos empleados lo más elevado posible. También se debe tener en cuenta el alcohol de hidrólisis liberado, que se produce en la reacción de hidrólisis de grupos éster del grupo funcional de silicio del silano o del oligómero de silano en el compuesto en el caso de compuestos poliméricos rellenos. Por lo tanto, en suma es un criterio muy importante en esta tecnología la reducción de VOC (volatile organic compounds). Como ya se ha mencionado, las temperaturas de funcionamiento habituales en el proceso de composición se sitúan casi siempre por encima de 101°C, y frecuentemente se efectúa, a modo de ejemplo, un amasado a 170 hasta 180°C. Por lo tanto, también existe una demanda de oligómeros con contenido en VOC reducido y pobres en corrosión, que no contienen compuestos ácidos, como ácido fórmico, HCl o compuestos que contienen Cl en lo posible. Incluso cantidades mínimas de estos compuestos conducen a corrosión, y con ello al desgaste de partes de la máquina después de períodos de vida útil cortos, a las temperaturas de proceso citadas. De este modo, para aceros inoxidable se indican aleaciones basadas en níquel y aleaciones a base de cobre, que son inestables frente a ácido fórmico o HCl debido a la corrosión que tiene lugar (véase, por ejemplo, Handbuch der Metallbeläge, firma Witzemann, estado en enero de 2010, capítulo 7.2 resistencia a la corrosión, páginas 200 - 238). En una ficha (Chemische Beständigkeit der Nirosta®-Stähle, ThyssenKrupp Nirosta GmbH, edición 3, estado 01/2008), ThyssenKrupp describieron diversos tipos de corrosión y cita desencadenantes típicos de una corrosión superficial que produce desgaste en forma de corrosión por picaduras, ranuras o grietas por tensión, como la presencia de ácidos e iones cloruro. La acción corrosiva de ácidos e iones cloruro aumenta claramente con temperatura creciente. En aceros no aleados, el desgaste de masa en humedad del aire elevada (un 80 a un 100 % de humedad relativa del aire) puede ascender a 10 g/m² en presencia de ácido fórmico, y a 105 g/m² en presencia de cloruros después de 14 días. Por lo tanto, el contenido en catalizadores de hidrólisis y condensación en los oligómeros producidos según la invención se debe reducir en lo posible a un contenido en el intervalo de ppm en peso a ppt en peso, o hasta el límite de identificación.

No obstante, además de la corrosión durante la elaboración, la presencia de iones cloruro o ácidos juega un gran papel en la aplicación final, por ejemplo en aislamientos de cables. Además de la posible corrosión en conductores

de corriente aislados y a la posible influencia negativa de las propiedades eléctricas del propio aislamiento de cables, en el caso de compuestos exentos de halógeno, ignífugos, se deben evitar forzosamente gases de combustión corrosivos y halogenados. Esta reivindicación se considera naturalmente para todas las materias primas empleadas en estos compuestos.

- 5 Mediante la prevención, o bien minimización de proporciones de cloruro y ácido ya abordada, estos desafíos se pueden superar completamente en los oligómeros de siloxano según la invención.

Además, encuentran un interés creciente sistemas de silano que contienen cada vez menos disolventes orgánicos y, por lo tanto, son más ecológicos. Por este motivo, la tendencia es dirigirse a sistemas de silano precondensados más pobres en VOC, que, sin embargo, se deben estabilizar a continuación, ya que contienen aún el catalizador, o a partir de los cuales se debe separar costosamente el catalizador.

Los documentos EP 0 518 057 B1, o bien US 5,282,998, dan a conocer un procedimiento para la producción de mezclas de oligómeros de siloxano en forma de cadenas y cíclicos. Según los Ejemplos 1 y 6, las respectivas mezclas de productos se producen mediante hidrólisis y condensación de viniltrialcoxisilanos o una mezcla de vinil- o alquiltrialcoxisilanos, empleándose por mol de Si del silano empleado 0,63 moles de agua para la hidrólisis y condensación. Además, el catalizador de HCl no se puede separar completamente por medio de los métodos dados a conocer en estos documentos, y permanece un contenido residual de acción corrosiva de aproximadamente 50 a 230 ppm de HCl, incluso en productos que se destilan según el procedimiento dado a conocer. Un producto según el documento EP 0 518 057 B1 se destila bajo vacío en forma pura de modo que requiere mucha energía y costoso. Dichas mezclas de oligómeros se aplican como agentes reticulantes para poliolefinas termoplásticas mediante polimerización por injerto y condensación hidrolítica.

El documento US 6,395,856 B1 da a conocer una hidrosililación de oligómeros organofuncionales que contienen silicio, como la hidrosililación de vinilmetoxisiliconatos a partir de la reacción de viniltrimetoxisilano en presencia de ácido fórmico bajo gas de protección, sin presencia de un agente diluyente.

El documento CN 100343311 C describe oligómeros de silano obtenidos mediante hidrólisis catalítica y condensación de viniltrimetoxisilano. Es obligatorio el empleo de catalizadores de sales metálicas, como por ejemplo hidróxido de cobre, en combinación con ácidos. La separación de catalizadores es costosa, y se debe contar con que los restos de catalizador, o bien productos de neutralización, permanecen en el producto e influyen desfavorablemente en muchas aplicaciones. De este modo, en este caso se da a conocer la separación de ácido mediante una neutralización por medio de carbonato de calcio y filtración de la sal de calcio producida en este caso.

En algunos oligómeros de siloxano en el estado de la técnica, el punto de inflamación desciende en el intervalo de pocos días en el transcurso de un almacenaje a menos de 50°C, ya que en la composición quedan posiblemente concentraciones demasiado elevadas de restos de catalizadores. Otras composiciones del estado de la técnica a su vez muestran pérdidas de masa demasiado elevadas, de hasta un 25 % en peso, alrededor de 150°C, y una gran pérdida de masa, de aproximadamente un 50 a un 90 % en peso, alrededor de 200°C.

En el documento JP10-298289 A se describen siloxanos con pesos moleculares elevados en el intervalo 10.000 g/mol, produciéndose éstos mediante hidrólisis y precondensación, o bien condensación de un alcoxisilano vinil- o fenil-funcional en presencia de un catalizador ácido, y eliminándose a continuación el catalizador de la mezcla de productos con ayuda de un intercambiador iónico anhidro, aniónico. Tal material de peso molecular elevado no es empleable en la mayor parte de aplicaciones debido a viscosidades elevadas y reactividad demasiado reducida.

En el documento JP2004-099872 se describen oligómeros de organosiloxano con una pluralidad de posibles funcionalidades, un peso molecular medio en el intervalo $M_n = 350 - 2500$ g/mol y una polidispersividad ($D = M_w / M_n$) de 1,0 – 1,3. La producción se efectúa en presencia de un catalizador básico constituido por una disolución acuosa muy diluida con un bajo rendimiento espacio-tiempo, no deseable desde el punto de vista económico; a partir de una disolución de 1 l se aisló 1 ml de producto. La enseñanza del documento JP2004-099872 no se pudo recuperar, como se da a conocer. De este modo, el Ejemplo 1 no se pudo recuperar, como se indica.

Era tarea de la presente invención la puesta a disposición de oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica más económicos y más estables, que serán pobres en cloro, preferentemente exentos de cloro, y presentarán simultáneamente una reactividad suficiente para su empleo como agente desecante en masas de sellado, presentando al mismo tiempo una reactividad elevada. Además, los oligómeros de siloxano presentarán puntos de inflamación muy elevados, se considerarán pobres en VOC también a altas temperaturas, y serán empleables en la técnica de aplicación a temperaturas elevadas sin medidas de seguridad adicionales. Además, su viscosidad debe ser apropiada además para estas aplicaciones. Otra tarea consistía en poner a disposición un procedimiento rentable para la producción de estos oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, en el que los siloxanos se

pueden producir con poco gasto energético y presentan en este caso el perfil de propiedades deseado. Era igualmente tarea de la invención la puesta a disposición de mezclas de oligómeros de siloxano puramente olefínicos, pobres en cloro y a producir de modo especialmente económico, con el perfil de propiedades citado anteriormente, en especial basados en alquenalcoxisilanos, o bien de mezclas de oligómeros de siloxano con funcionalidadolefínica y alquilo, en especial basados en alquenal/alquilalcoxisilanos, así como un procedimiento para la producción de tales mezclas. También los propios oligómeros de siloxano muestran pérdidas de masa apenas reducidas incluso a temperaturas elevadas, como por ejemplo en extrusoras. Preferentemente, también se deben mantener o mejorar las demás propiedades en la técnica de aplicación en comparación con sistemas conocidos. Otra tarea consistía en mejorar la elaborabilidad con termoplásticos o elastómeros, así como el rendimiento de los termoplásticos o elastómeros producidos con los mismos, a través de los oligómeros de siloxano según la invención. Un punto esencial en la elaborabilidad es también la rápida distribuibilidad de oligómeros de siloxano en los termoplásticos en combinación con pérdidas de masa lo más reducidas posible a las temperaturas dadas en aplicaciones en extrusora. En este caso es ventajoso que el contenido residual en catalizador ácido, en especial el contenido en cloro, preferentemente el contenido en cloro total y/o también el contenido en cloruro hidrolizable, se puede reducir claramente de manera adicional según el procedimiento. Como tareas adicionales, los oligómeros de siloxano debían presentar una buena estabilidad al almacenaje también durante intervalos de tiempo más largos, se debía minimizar un aumento del punto de inflamación, y preferentemente también se debía evitar un aumento de la viscosidad, a modo de ejemplo debida a formación de gel o floculaciones debidas a recondensación de la mezcla durante un intervalo de tiempo más largo. Además, el contenido en monómeros en los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica debía ser reducida, o bien preferentemente ya no se debían presentar monómeros que condujeran a la reticulación adicional no deseada, y el procedimiento debía ser más rentable que los conocidos. Además, la tarea consistía simultáneamente en ajustar un grado de oligomerización definido para los siloxanos, acoplado a una viscosidad dinámica de ≤ 3.000 mPa s, preferentemente menor o igual a 1.000 mPa s, en especial menor o igual a 100 mPa.s y mayor o igual a 2 mPa.s, para garantizar una buena elaborabilidad de los siloxanos. Los valores de viscosidad dinámica citados en la presente solicitud en el ámbito de la invención se basan en medidas según la norma DIN 53015.

Las tareas se solucionan según las reivindicaciones independientes, en las reivindicaciones subordinadas y en la descripción se exponen detalladamente formas de realización preferentes.

Sorprendentemente se descubrió que los alcoxisilanos con funcionalidad olefínica y, en caso dado, alquilalcoxisilano, se pueden hacer reaccionar de modo sencillo y rentable mediante reacción con una cantidad molar definida de agua en proporción de agua respecto a grupos alcoxi de los alcoxisilanos de 1 : 2 a 1 : 6, en especial de 1 : 2,75 a 1 : 5,0, en presencia de un disolvente, preferentemente alcohol, y un catalizador ácido, pero sin empleo de catalizadores de sales metálicas, para dar las composiciones pobres en cloro deseadas, separándose esencialmente el alcohol de hidrólisis y el disolvente, presente en caso dado, en especial separándose el disolvente y/o el alcohol de hidrólisis mediante destilación. Según la invención, como catalizador de hidrólisis y/o condensación se emplean catalizadores gaseosos bajo condiciones normales, ácidos, en especial HCl, que se pueden disolver en fase acuosa o alcohólica. Por consiguiente, se efectúa una reacción bajo las condiciones de catálisis homogénea. Una ventaja sorprendente era que, mediante el procedimiento según la invención, se consigue separar el catalizador de las composiciones casi completamente.

Era sorprendente que de este modo se podían obtener productos convenientemente manejables con un peso molecular (M_w) > 315 g/mol y < 10.000 g/mol, preferentemente 320 g/mol a 9.000 g/mol, de modo especialmente preferente 330 g/mol a 5.000 g/mol, de modo muy especialmente preferente 340 g/mol a 1.000 g/mol, en especial 350 a 850 g/mol, preferentemente 350 g/mol a 800 g/mol –además cítense 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590, 600, 610, 620, 630, 640, 650, 660, 670, 680, 690, 700, así como 750 g/mol –, con buen rendimiento espacio-tiempo. Medias ponderales preferentes son mayores o iguales a 350 hasta 750 g/mol, preferentemente 350 g/mol a 725 g/mol, de modo especialmente preferente 410 a 600 g/mol, de modo igualmente preferente 410 a 590 g/mol, o también 410 g/mol a 570 g/mol.

Además era sorprendente que los oligómeros de siloxano obtenidos de este modo muestran un contenido en cloruro total muy reducido ya como producto de cola. Según la invención, las composiciones obtenidas de este modo presentan un contenido en cloruro, o bien cloruro total especialmente reducido, y el perfil de propiedades total, ya que éstos disponen ventajosamente de un bajo contenido en estructuras M, de menos de un 80 %, en especial menos de un 75 %, preferentemente menos de un 70 %, y una cierta media ponderal mínima de peso molecular (M_w) de más de 315 g/mol. También era sorprendente que la viscosidad fuera apropiada para los empleos deseados, a pesar del peso molecular. De este modo, las presentes composiciones de oligómero de siloxano también son ventajosamente pobres en VOC.

Las composiciones según la invención y las composiciones de oligómeros de siloxano producidas conforme al procedimiento según la invención, al contrario que los oligómeros conocidos, no requieren ninguna elaboración adicional, como por ejemplo una destilación final de las composiciones de oligómeros de siloxano. La composición

producida, el producto de cola oligómero de siloxano, muestra el mismo o un rendimiento mejor que los oligómeros de siloxano conocidos, pero purificados por medio de destilación, que se obtienen según un procedimiento un tanto diferente. Por lo tanto, según la invención, el oligómero de siloxano obtenido no necesita ser destilado por sí mismo, sino que se puede obtener y emplear puramente como producto de cola. Por lo tanto, la composición se puede obtener también con mayor rendimiento en el caso de demanda energética reducida.

Por consiguiente, es objeto de la invención una composición que contiene oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, que presentan como máximo un resto olefínico en el átomo de silicio, y los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica presentan elementos estructurales reticulados con Si-O, que forman estructuras en forma de cadenas, cíclicas, reticuladas y/o en caso dado reticuladas espacialmente, correspondiendo al menos una estructura en forma idealizada a la fórmula general I,



- derivándose los elementos estructurales de alcoxisilanos, y
- correspondiendo A en el elemento estructural a un resto olefínico, que se selecciona en especial a partir de un grupo funcional alqueno o cicloalquenoalqueno lineal, ramificado o cíclico, respectivamente con 2 a 16 átomos de carbono, y
- correspondiendo B en el elemento estructural a un resto hidrocarburo saturado, que se selecciona en especial a partir de un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 16 átomos de carbono,
- correspondiendo Y a OR^3 o en estructuras reticuladas, y de manera opcional reticuladas espacialmente, independientemente entre sí, OR^3 u $O_{1/2}$, preferentemente Y es igual a OR^3 ,
- correspondiendo R^1 , independientemente entre sí, a un resto alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 4 átomos de carbono, u opcionalmente H,
- correspondiendo R^3 , respectivamente de modo independiente entre sí, a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 4 átomos de carbono, u opcionalmente H, y correspondiendo R^2 , respectivamente de modo independiente, a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 15 átomos de carbono, y correspondiendo R^4 , respectivamente de modo independiente entre sí, a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 15 átomos de carbono,
- correspondiendo a, b, c, x e y a números enteros independientemente, con $1 \leq a$, $0 \leq b$, $0 \leq c$, siendo x 0 o 1 independientemente entre sí, y 0 o 1 independientemente entre sí, y $(a+b+c) \geq 2$, de modo especialmente preferente con x igual a 0 en el caso de $1 \leq a$ o x igual a 0 en el caso de $1 \leq a$ e y igual a 0 en el caso de $1 \leq b$,
- presentándose los elementos estructurales $[(R^1O)_{1-x}(R^2)_xSi(A)O]_a$, $[Si(B)(R^4)_y(OR^3)_{1-y}O]_b$ y/o $[Si(Y)_2O]_c$ en la fórmula general I conjuntamente como estructuras M respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, o bien en un cantidad menor o igual a un 80 % a mayor o igual a un 30 %, en especial mayor o igual a un 35 %,
- siendo la media ponderal de peso molecular (Mw) mayor que 315 g/mol, y
- siendo en especial el contenido en residuo, o bien residuos de catalizador ácido empleado en la producción, en especial cloro, o bien cloruro, preferentemente cloruro total, menor o igual a 250 mg/kg, en especial menor o igual a 150 mg/kg, preferentemente menor o igual a 100 mg/kg, de modo especialmente preferente menor o igual a 75 mg/kg, de modo más preferente menor o igual a 50 mg/kg hasta el actual límite de identificación analítico, de modo muy especialmente preferente menor o igual a 35 mg/kg, en especial en la composición, como se obtiene según la invención y ventajosamente como producto de cola, hasta preferentemente menor o igual a 0,001 mg/kg.

Mediante la técnica del procedimiento se pudo desarrollar un procedimiento muy rentable que se puede llevar a cabo casi como reacción de una etapa. Se puede suprimir una destilación costosa del producto de cola. De este modo se pudo aumentar claramente el rendimiento de los productos frente a los procedimientos conocidos. Sorprendentemente, debido al procedimiento se pudieron obtener composiciones altamente puras con contenidos muy reducidos en catalizadores o residuos de catalizador, cloruro total y proporciones reducidas de siloxanos de peso molecular elevado.

El ajuste definido de la distribución de peso molecular de la composición según la invención conduce también a oligómeros de siloxano especialmente estables desde el punto de vista térmico, que conducen a pérdidas de masa claramente menores en la posterior técnica de aplicación en extrusoras calentadas, incluso a altas temperaturas de 150 a 200°C. En este caso no era suficiente producir fácilmente compuestos de peso molecular más elevado, ya que compuestos oligómeros con masas moleculares demasiado elevadas conducen a un enmarañado de oligómeros y,

por consiguiente, a una distribuibilidad mala o retardada en otros productos, como por ejemplo las masas poliméricas en extrusoras.

5 También son preferentes según la invención composiciones que contienen oligómeros de siloxano sin estructura Q, ya que las estructuras Q aumentan claramente la viscosidad y limitan de este modo el espectro de aplicación. Por lo tanto, c es preferentemente igual a 0.

10 Según otra alternativa es preferente que la composición contenga oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, cuya media ponderal de peso molecular (Mw) es mayor o igual a 315 g/mol, y cuya media numérica de peso molecular (Mn) es mayor o igual a 300 g/mol, situándose la polidispersividad como cociente de Mw/Mn en 1,05 a 1,35, incluyendo respectivamente los valores límite, preferentemente a 1,05 hasta 1,25, preferentemente de 1,05 a 1,20, de modo especialmente preferente de 1,05 a 1,18, o de 1,05 a 1,17. Por consiguiente, los oligómeros de siloxano según la invención presentan una distribución de pesos moleculares limitada en las composiciones, de modo que se obtiene un número reducido de fracciones de masa molecular, con un número simultáneamente elevado de cadenas por fracción. Esta distribución de peso molecular limitada en las composiciones se puede obtener sorprendentemente mediante las condiciones de procedimiento controladas, ya como producto de cola, conforme al procedimiento según la invención. Otra ventaja de la distribución de masas molares limitada se muestra en un comportamiento térmicamente muy homogéneo en un intervalo de temperaturas limitado.

20 Son objeto de la invención preferentemente composiciones que contienen oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, presentándose los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica en una cantidad mayor o igual a un 90 % (% de superficie, GPC), respecto a la composición total con un peso molecular menor o igual a 1000 g/mol en la composición, en especial en una cantidad mayor o igual a un 92 % (% de superficie, GPC), preferentemente en una cantidad mayor o igual a un 93 %, situándose preferentemente la polidispersividad (Mw/Mn) de los oligómeros de siloxano entre $D = 1,05$ y $1,25$ al mismo tiempo.

25 Además es preferente que al mismo tiempo más de un 80 % (% de superficie, GPC), en especial más de un 85 % de la composición total presente un peso molecular mayor o igual a 250 g/mol, preferentemente una cantidad mayor o igual a un 85 %, en especial mayor o igual a un 90 %, presenta un Mw mayor o igual a 250 g/mol. Por lo tanto, las composiciones según la invención presentan ventajosamente un Mw mayor o igual a 250 hasta mayor o igual a 1000 g/mol para una cantidad mayor o igual a un 80 %, en especial mayor o igual a un 85 % (% de superficie, GPC), preferentemente mayor o igual a un 90 %, de modo especialmente preferente mayor o igual a un 92 %, 93 %, 94 %, 95 % de oligómeros de siloxano en la composición, pudiendo ascender la anchura de oscilación a más/menos un 5 %
30 %, preferentemente más/menos un 2 %, preferentemente a una cantidad mayor o igual a un 1 %. Tales composiciones son obtenibles conforme al procedimiento según la invención, en especial sin centrarse en contenidos concretos en cloruro o cloruro total. En especial se presentan hexasiloxanos lineales y ramificados, cicloheptasiloxanos y oligómeros de siloxano de peso molecular más elevado solo hasta un 25 % de superficie en la composición, en especial entre un 0 y un 25 % de superficie, preferentemente entre un 10 y un 25 % de superficie,
35 de modo especialmente preferente entre un 11 y un 20 % de superficie.

De manera adicional o independiente se presenta una cantidad mayor o igual a un 80 %, en especial mayor o igual a un 85 % (% de superficie) de oligómeros de siloxano, en especial de la fórmula I, con $(a+b+c) \geq 2$, preferentemente en combinación con un 90 % respecto a la composición total de una cantidad mayor o igual a 1000 g/mol.

40 Son igualmente objeto de la invención composiciones que contienen oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, que se presentan en una cantidad mayor o igual a un 45 % (% de superficie, determinado a través de un análisis por GPC) como trisiloxano, tetrasiloxano, ciclotetrasiloxano y/o ciclopentasiloxano en la composición, en especial en una cantidad mayor o igual a un 47,5 %, situándose preferentemente la polidispersividad entre 1,05 y 1,25, preferentemente entre 1,05 y 1,20, de modo especialmente preferente 1,05 a 1,17 (incluyendo los valores límite). Composiciones especialmente preferentes que contienen oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica,
45 que se presentan en una cantidad mayor o igual a un 75 % (% de superficie, determinado a través de GPC) como disiloxano, trisiloxano, tetrasiloxano, pentasiloxano, ciclotrisiloxano, ciclotetrasiloxano, ciclopentasiloxano y/o ciclohexasiloxano en la composición, preferentemente se presenta una cantidad mayor o igual a un 77,5 % (% de superficie, GPC), de modo especialmente preferente una cantidad mayor o igual a un 80 % de oligómeros con estas estructuras, situándose en especial la polidispersividad entre 1,05 y 1,25, preferentemente entre 1,05 y 1,20, de modo especialmente preferente 1,05 a 1,17 (incluyendo los valores límite). Generalmente se considera que la denominación siloxano, trisiloxano, tetrasiloxano, pentasiloxano, comprende los respectivos siloxanos lineales y/o ramificados, y ciclotrisiloxano, ciclotetrasiloxano, ciclopenta o cicloheptasiloxano comprende los siloxanos cíclicos.

Mediante los pesos moleculares más elevados, obtenidos conforme al procedimiento según la invención, con distribución de pesos moleculares simultáneamente reducida y pureza elevada de las composiciones que

comprenden oligómeros con funcionalidad olefínica, se pueden ajustar puntos de inflamación elevados y simultáneamente buenas propiedades a temperaturas elevadas. De este modo, independientemente entre sí en cada caso, las composiciones según la invención presentan un punto de inflamación a una temperatura mayor o igual a 85°C, en especial mayor o igual a 90°C. Las composiciones según la invención muestran una pérdida de masa de la composición de un 50 % en peso, determinada por medio de TGA, preferentemente solo a una temperatura por encima de 210°C, en especial se observa una pérdida de masa del 50 % solo por encima de 220°C (TGA, medida según ejemplos de realización), de modo especialmente preferente se produce una pérdida de masa del 50 % en un intervalo de temperaturas muy limitado, de aproximadamente 220 a 250°C, en especial también para los oligómeros de siloxano de sustitución diferente, pudiéndose situar la amplitud de oscilación en más/menos 5°C (tasa de calefacción 10 K/min, crisol de platino, tapa con orificio).

Correspondientemente a otra forma de realización de la invención, la pérdida de masa de la composición, determinada según TGA (crisol de platino, tapa con orificio, 10 K/min), se sitúa por debajo de un 5 % en peso a una temperatura hasta 140°C inclusive. De manera alternativa o adicional, la pérdida de masa de la composición se sitúa por debajo de un 50 % en peso a una temperatura hasta 220°C. Además, las composiciones según la invención presentan a 200°C solo una pérdida de masa de menos de un 30 % en peso, situándose el punto de inflamación preferentemente por encima de 90°C. A temperaturas de 150°C, la pérdida de masa de las composiciones según la invención se sitúa por debajo de un 10 % en peso, en especial por debajo de un 8 % en peso. Las temperaturas de elaboración de polímeros, a los que se añaden los oligómeros de siloxano para el ajuste de propiedades, se sitúan típicamente en temperaturas entre 150 y 200°C. En este intervalo, las composiciones según la invención muestran pérdidas de masa especialmente reducidas en comparación con oligómeros de siloxano conocidos del estado de la técnica. Especialmente se debe poner de relieve el punto de inflamación de la composición, simultáneamente elevado, de más de 90°C, preferentemente mayor o igual a 95°C, de modo más preferente mayor o igual a 100°C. Estos puntos de inflamación elevados se pueden garantizar también durante un intervalo de tiempo de almacenaje más largo debido a la elevada pureza de los productos de cola, ya que casi no quedan restos de catalizador en la composición.

Adicionalmente son preferentes composiciones con oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, en los que la media ponderal de peso molecular (M_w) es mayor o igual a 420 g/mol, y la media ponderal de peso molecular (M_n) es mayor o igual a 400 g/mol, situándose la polidispersividad como cociente de M_w/M_n en 1,05 a 1,35, preferentemente de 1,05 a 1,25, de modo más preferente de 1,05 a 1,20, en especial de 1,05 a 1,17. Composiciones igualmente preferentes contienen oligómeros de siloxano cuya media ponderal de peso molecular (M_w) es mayor que 420 g/mol, y cuya media numérica de peso molecular (M_n) es mayor o igual a 462 g/mol, situándose la polidispersividad (D) como cociente de M_w/M_n en 1,10 a 1,20, de modo especialmente preferente en 1,05 a 1,18, o de modo preferente los valores citados anteriormente.

Según otra forma de realización preferente, los oligómeros de siloxano en las composiciones presentan una media ponderal de peso molecular (M_w) mayor o igual a 450 g/mol a 590 g/mol, y una media numérica de peso molecular (M_n) mayor o igual a 410 g/mol a 510 g/mol, situándose la polidispersividad (D) como cociente de M_w/M_n en 1,05 a 1,25, en especial 1,05 a 1,22, preferentemente 1,05 a 1,20.

Media ponderal de peso molecular (M_w)

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

40 y media numérica de peso molecular (M_n)

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

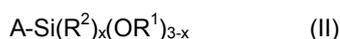
Respectivamente con: n_i = cantidad de sustancia [masa] de i-mero, M_i = peso molecular de i-mero. No obstante, el lector puede extraer detalles sobre la definición de media ponderal y media numérica, que son conocidos en sí por el especialista, también de Internet bajo <http://de.wikipedia.org/wiki/Molmassenverteilung>, o una obra estándar de matemáticas.

Para garantizar un perfil de propiedades definido respecto a una baja pérdida de masa a altas temperaturas, en especial entre 150 y 200°C, o también entre 200 y 230°C, así como una buena y rápida distribuibilidad en polímeros, prepolímeros o mezclas de éstos con monómeros, como por ejemplo en el caso de empleo en extrusoras, es completamente esencial que las composiciones de oligómeros de siloxano olefínicos presenten una distribución de masas molares definida, preferentemente distribuciones de masas molares relativamente reducidas. Un contenido demasiado elevado en productos de peso molecular elevado, como hexa- o heptasiloxano lineal o ramificado, impediría la elaborabilidad en los polímeros, y también influiría desfavorablemente sobre las propiedades de reticulación. Por otra parte, también es indeseable una proporción de disiloxanos demasiado elevada, ya que éstos conducen a pérdidas de masa demasiado elevadas a temperaturas entre 150 y 200°C.

De modo especialmente preferente, una cantidad mayor o igual a un 70 % de oligómeros de siloxano en la composición se presentan como disiloxano, ciclotrisiloxano, trisiloxano, ciclotetrasiloxano, tetrasiloxano, ciclopentasiloxano, pentasiloxano y/o como ciclohexasiloxano, preferentemente una cantidad mayor o igual a un 75 %, de modo especialmente preferente mayor o igual a un 80 %, de modo más preferente mayor o igual a un 85 %. Por consiguiente, las composiciones según la invención presentan preferentemente oligómeros de siloxano con las siguientes proporciones, que pueden presentar, respectivamente de modo independiente entre sí, una desviación estándar de más/menos un 3% de modo independiente entre sí en cada caso, el contenido de silanos monómeros es preferentemente menor que un 0,5 % en peso, la proporción de disiloxanos y ciclotrisiloxanos es preferentemente menor o igual a un 30 %, de modo preferente menor que un 25 %, la proporción de trisiloxanos y ciclotetrasiloxanos es mayor o igual a un 20 %, preferentemente mayor o igual a un 23 %, la proporción de tetrasiloxanos y ciclopentasiloxanos es mayor o igual a un 10 %, en especial mayor o igual a un 14 %, la proporción de pentasiloxanos y ciclohexasiloxanos es mayor o igual a un 6 hasta un 40 %, preferentemente un 7 a un 30 %, siendo en especial la proporción de hexasiloxanos, cicloheptasiloxanos y siloxanos de peso molecular más elevado, lineales o ramificados, menor o igual a ≤ 30 %, en especial ≤ 25 %, preferentemente menor o igual a un 20 % (% de superficie), referido respectivamente a la composición total (con un 100 %). Al mismo tiempo, en este caso es especialmente preferente que la pérdida de masa según TGA se sitúe por debajo de un 50 % en peso a temperaturas hasta 210°C, preferentemente por debajo de 220°C. Además es preferente que la composición presente al mismo tiempo un punto de inflamación mayor o igual a 90°C. Las proporciones en % se determinan respectivamente como porcentaje de superficie a partir de análisis por GPC.

Es igualmente objeto de la invención una composición que contiene oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, que presentan como máximo un resto olefínico en el átomo de silicio, y los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica presentan elementos estructurales reticulados con Si-O, que forman estructuras en forma de cadenas, cíclicas, reticuladas y/o en caso dado reticuladas espacialmente, correspondiendo al menos una estructura en forma idealizada a la fórmula general I, presentando los oligómeros de siloxano elementos derivados a partir de al menos uno de los alcoxisilanos

(i) a partir de alcoxisilanos con funcionalidad olefínica de la fórmula general II,



con A un resto olefínico, que se selecciona en especial a partir de un grupo funcional alqueno o cicloalqueno, con 2 a 16 átomos de carbono respectivamente, con R^2 , respectivamente de modo independiente entre sí, un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 15 átomos de carbono, y x igual a 0 o 1, preferentemente x es igual a 0, y siendo R^1 , respectivamente de modo independiente entre sí, un grupo metilo, etilo o propilo, u opcionalmente una mezcla de alcoxisilanos de la fórmula II, en especial siendo x 0, o sus productos de transesterificación, y opcionalmente

(ii) a partir de alcoxisilanos saturados funcionalizados con un resto hidrocarburo de la fórmula III,



con B un resto hidrocarburo no sustituido, que se selecciona a partir de un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 16 átomos de carbono, con R^3 , respectivamente de modo independiente entre sí, un grupo metilo, etilo o propilo, siendo R^4 , respectivamente de modo independiente entre sí, un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 15 átomos de carbono, y siendo y igual a 0 o 1, siendo y preferentemente igual a 0, u opcionalmente una mezcla de alcoxisilanos de la fórmula III o sus productos de transesterificación, siendo en especial y = 0, y opcionalmente

(iii) a partir de un tetraalcoxisilano de la fórmula general IV igual a $Si(OR^3)_4$, con R^3 , respectivamente de modo independiente entre sí, un grupo metilo, etilo o propilo, o sus productos de transesterificación, y siendo en especial el contenido en residuo, o bien residuos del catalizador ácido empleado en la producción, en

especial cloro, o bien cloruro, preferentemente cloruro total, menor o igual a 250 mg/kg, en especial menor o igual a 150 mg/kg, preferentemente menor o igual a 100 mg/kg, de modo especialmente preferente menor o igual a 75 mg/kg, de modo más preferente menor o igual a 50 mg/kg hasta el actual límite de identificación analítico, de modo muy especialmente preferente menor o igual a 35 mg/kg en una composición como la que se obtiene según la invención y ventajosamente a modo de producto de cola, siendo la media ponderal de peso molecular (Mw) mayor que 315 g/mol, y presentándose los elementos estructurales $[(R^1O)_{1-x}(R^2)_xSi(A)O]_a$, $[Si(B)(R^4)_y(OR^3)_{1-y}O]_b$ y/o $[Si(Y)_2O]_c$ en los oligómeros de siloxano, derivados de dichos alcoxisilanos mediante hidrólisis al menos parcial y condensación, en especial en la fórmula general I idealizada, conjuntamente en una cantidad menor o igual a un 80 % a mayor o igual a un 30 %, en especial mayor o igual a un 35 %, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, como estructura M.

Todos los restos alquilo, como R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , con 1 a 4 átomos de carbono, pueden ser, respectivamente de modo independiente entre sí, metilo, etilo, propilo, n-propilo, iso-propilo, butilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo y/o 2-metilbutilo con 5 átomos de carbono. En este caso, los restos alquilo R^2 y R^4 , respectivamente de modo independiente entre sí, se pueden seleccionar entre un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, i-butilo, n-butilo, terc-butilo, pentilo, n-pentilo, iso-pentilo, neo-pentilo, hexilo, i-hexilo, neo-hexilo, ciclohexilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, octilo, n-octilo, iso-octilo, nonilo, decilo, undecil-dodecilo, $C_{13}H_{27}$, $C_{14}H_{29}$ y $C_{15}H_{31}$, o ciclopentilo, ciclohexilo, así como un grupo ciclopentilo y ciclohexilo sustituido con alquilo.

Los productos de transesterificación pueden comprender alcoxisilanos con diversos grupos alcoxi, como por ejemplo alcoxisilanos de las fórmulas II, III, IV, o también de la fórmula I, funcionalizados con grupos metoxi y etoxi. Los oligómeros de siloxano, así como los alcoxisilanos de las fórmulas II, III y IV, se pueden presentar como productos de transesterificación. De este modo, por ejemplo los alcoxisilanos de la fórmula II se pueden presentar como mezclas de metoxisilanos, etoxisilanos o metiletoxisilanos de funcionalidad mixta. Correspondientemente, los alcoxisilanos de la fórmula III pueden ser también mezclas de metoxisilanos, etoxisilanos o metoxietoxisilanos de funcionalidad mixta. Para los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, en especial de la fórmula I, se considera una analogía, como R^1 y R^3 éstos pueden presentar grupos metilo o etilo, así como ambos grupos, y presentarse como oligómeros con funcionalidad metoxi y etoxi.

Adicionalmente a las características citadas con anterioridad, el contenido en estructuras M de los oligómeros de siloxano en la composición según la invención es claramente reducido frente al estado de la técnica, que da a conocer una proporción muy elevada en estructuras M y D, presentándose la proporción muy predominante en el oligómero de siloxano como estructura M.

Además, adicionalmente a las características citadas con anterioridad, el contenido en alcoxisilanos monómeros en la composición según la invención es claramente reducido. Por lo tanto, también es objeto de la invención una composición que comprende oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, cuyo contenido en átomos de silicio de alcoxisilanos monómeros es menor o igual a un 2 %, hasta el límite de identificación, o bien un asciende a un 0,0 % respecto a todos los átomos de silicio, preferentemente es menor que un 1 a un 0,0 %, de modo más preferente menor o igual a un 0,9 hasta un 0,0 %, de modo aún más preferente menor o igual a un 0,8 hasta un 0,0 % en peso. Como alcoxisilanos monómeros son válidos los alcoxisilanos de las fórmulas II, III y/o IV, así como sus productos de hidrólisis monómeros. El contenido en porcentaje se puede determinar, a modo de ejemplo, por medio de espectroscopía de ^{29}Si -NMR. Estos monómeros conducen a una reticulación posterior en los oligómeros de siloxano y reducen su perfil de propiedades. En base a especificaciones internacionales, como la definición de polímeros OECD, y a otras prescripciones, existe una demanda intensiva de producir en lo posible en ausencia de monómeros en la obtención.

Según formas de realización especialmente preferentes, el resto olefínico A en las fórmulas I y/o II corresponde a un resto no hidrolizable olefínico, en especial un grupo alqueno o cicloalqueno lineal, ramificado o cíclico, respectivamente con 2 a 16 átomos de carbono, preferentemente un grupo vinilo, alilo, butenilo, como 3-butenilo, pentenilo, hexenilo, etilhexenilo, heptenilo, octenilo, ciclohexenil-C1 a C8-alqueno, preferentemente ciclohexenil-2-etileno, como 3'-ciclohexenil-2-etileno y/o ciclohexadienil-C1 a C8-alqueno, preferentemente ciclohexadienil-2-etileno.

De modo igualmente preferente, el resto hidrocarburo no sustituido B, independientemente en las fórmulas I y/o III, puede corresponder a un resto lineal, ramificado o cíclico con 1 a 16 átomos de carbono, en especial un grupo metilo, etilo, propilo, n-propilo, iso-propilo, butilo, n-butilo, i-butilo, octilo, n-octilo, iso-octilo o hexadecilo. De modo igualmente preferente, el resto B se puede seleccionar independientemente a partir de terc-butilo, pentilo, n-pentilo, iso-pentilo, neopentilo, hexilo, i-hexilo, neo-hexilo, heptilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, neo-octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, 2-metilheptilo, 3-metilheptilo, 4-metilheptilo, 2,2-dimetilhexilo, 2,3-dimetilhexilo, 2,4-dimetilhexilo, 2,5-dimetilhexilo, 3,3-dimetilhexilo, 3,4-dimetilhexilo, 3-etilhexilo,

2,2,3-trimetilpentilo, 2,2,4-trimetilpentilo, 2,3,3-trimetilpentilo, 2,3,4-trimetilpentilo, 3-etil-2-metilpentilo, 3-etil-3-metilpentilo, 2,2,3,3-tetrametilbutilo, C₁₃H₂₇, C₁₄H₂₉ y C₁₅H₃₁. Según una alternativa, el resto alquilo puede ser ramificado o cíclico con 3 a 16 átomos de carbono, o lineal con 2 a 7 átomos de carbono.

5 Según la invención, los elementos estructurales $[(R^1O)_{1-x}(R^2)_xSi(A)O]_a$, $[Si(B)(R^4)_y(OR^3)_{1-y}O]_{by}$ $[Si(Y)_2O]_c$ en la fórmula general I se presentan conjuntamente, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, en una cantidad menor o igual a un 8 % hasta un 0,0 % como estructura T, en especial en una cantidad menor o igual a un 7,8 % hasta un 1,00 % como estructura T, preferentemente de un 6,0 a un 2,0 % de manera alternativa.

10 Del mismo modo, los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica presentan una proporción de átomos de silicio respecto a restos A y B, con la condición de que a sea mayor o igual a 1, b sea mayor o igual a 0, y c sea mayor o igual a 0, y (a+b+c) mayor o igual a 2, de Si respecto a (restos A + B) de 1 a 1 hasta aproximadamente 1,22 a 1, preferentemente de 1 : 1 a 1,15 : 1. Según una alternativa especialmente preferente, c es igual a 0 con a un número entero mayor o igual a 1, y según otra alternativa preferente, c es igual a 0 con a mayor o igual a 1 y b mayor o igual a 1, respectivamente de modo independiente números enteros.

15 Son igualmente objeto de la invención composiciones que contienen oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, que presentan a lo sumo un resto olefínico en el átomo de silicio, y en los que se selecciona, en especial independientemente entre sí en cada caso:

20 (i) el elemento estructural $[(R^1O)_{1-x}(R^2)_xSi(A)O]_a$ en la fórmula general I, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, se presenta en un 0,0 a un 8,0 como estructura T, en especial de un 0,0 a un 7,75 %, preferentemente de un 1,0 a un 7,75 %, y/o el elemento estructural $[Si(B)(R^4)_y(OR^3)_{1-y}O]_b$ en la fórmula general I respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I von un 0,0 a un 1,5 como estructura T, preferentemente de un 0,0 a un 1,0 %, y en caso dado

25 (ii) los elementos estructurales $[(R^1O)_{1-x}(R^2)_xSi(A)O]_a$ y $[Si(B)(R^4)_y(OR^3)_{1-y}O]_{by}$ $[Si(Y)_2O]_c$ en la fórmula general I se presentan conjuntamente, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, en una cantidad menor o igual a un 75 hasta un 15 % o menor o igual a un 75 hasta un 40 % como estructura D, en especial de un 70 a un 42 %, preferentemente de un 65 a un 42 %, de modo especialmente preferente de un 65 a un 43 %, y en caso dado

(iii) el elemento estructural $[(R^1O)_{1-x}(R^2)_xSi(A)O]_a$ en la fórmula general I, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, se presenta en un 25 a un 55 % como estructura M, en especial de un 25 a un 50%, de modo especialmente preferente de un 29 a un 45 %, un 35 a un 45 %, y en caso dado

30 (iv) el elemento estructural $[Si(B)(R^4)_y(OR^3)_{1-y}O]_b$ en la fórmula general I, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, se presenta en una cantidad menor o igual a un 40 % como estructura M, en especial en una cantidad menor o igual a un 35 %, como un 30 a un 40 %, y/o en caso dado

(v) el elemento estructural $[Si(Y)_2O]_c$ en la fórmula general I se presenta en una cantidad mayor o igual a un 20 % de los elementos estructurales $[Si(Y)_2O]_c$ en la fórmula general I como estructura D, en especial un 20 a un 40 %, y/o en caso dado

35 (vi) el elemento estructural $[Si(Y)_2O]_c$ en la fórmula general I se presenta en un 0,01 a un 1 % como estructura T. Según una alternativa especialmente preferente, c es igual a 0 en la fórmula I.

40 Son igualmente objeto de la invención composiciones que contienen oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, que presentan como máximo un resto olefínico en el átomo de silicio, y en los que, respectivamente de modo independiente entre sí, se selecciona: (i) el elemento estructural $[(R^1O)_{1-x}(R^2)_xSi(A)O]_a$ en la fórmula general I, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, se presentan en un 0,0 a un 8,0 como estructura T, en especial de un 0,0 a un 7,75 %, preferentemente de un 1,0 a un 7,75 %, y/o el elemento estructural $[Si(B)(R^4)_y(OR^3)_{1-y}O]_b$ en la fórmula general I, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, se presenta en un 0,0 a un 1,5 como estructura T, preferentemente de un 0,0 a un 1,0 %, y (ii) los elementos estructurales $[(R^1O)_{1-x}(R^2)_xSi(A)O]_a$ y $[Si(B)(R^4)_y(OR^3)_{1-y}O]_{by}$ $[Si(Y)_2O]_c$ en la fórmula general I se presentan conjuntamente, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, en una cantidad menor o igual a un 50 hasta un 15 % como estructura D, en especial de un 50 a un 17 %, de modo especialmente preferente de un 50 a un 30 %, y opcionalmente

(iii) el elemento estructural $[(R^1O)_{1-x}(R^2)_xSi(A)O]_a$ en la fórmula general I se presenta, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, en un 28 a un 50 % como estructura M, y opcionalmente

(iv) el elemento estructural $[\text{Si}(\text{B})(\text{R}^4)_y(\text{OR}^3)_{1-y}\text{O}]_b$ en la fórmula general I se presenta, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, en una cantidad menor o igual a un 40 hasta un 30 % como estructura M.

De modo igualmente preferente, la proporción de estructuras M respecto a estructuras D en los oligómeros de siloxano olefínicos, en especial de la fórmula general I, respecto a todos los átomos de silicio, se sitúa de 1 : 2 a 10 : 1, preferentemente 1 : 2 a 3 : 1, de modo especialmente preferente 1 : 2 a 3 : 1, de modo más preferente 1 : 2 a 2,5 : 1, de modo especialmente preferente 1 : 1,2 a 3 : 1, en especial adicionalmente al contenido en estructuras T de todos los elementos estructurales en la fórmula general I de un 8,0 a un 0,0 %, preferentemente un 8,0 a un 0,5 %. La composición presenta adicionalmente puntos de inflamación elevados, mayores o iguales a 85°C, en especial mayores o iguales a 90°C. El buen punto de inflamación se atribuye a una pureza muy elevada de la composición aislada y a un contenido muy reducido en residuos de catalizador, o bien a residuos de catalizador ausente. Además son objeto de la invención composiciones en las que los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica presentan una proporción de estructuras M respecto a estructuras D, o al menos un oligómero de siloxano de la fórmula general I, respecto a todos los átomos de silicio, 1 : 1,2 bis 3 : 1, y el punto de inflamación de la composición se sitúa a una temperatura mayor o igual a 85°C.

El contenido en estructuras M, D, T o Q se determina generalmente según un método conocido en sí por el especialista, preferentemente por medio de ^{29}Si -NMR.

La definición para estructuras M, D, T y Q se refiere generalmente al número de oxígenos enlazados en compuestos de siloxano, como se representa a continuación de manera ejemplar por medio de unidades alcoxisililo: con R, independientemente en cada caso, igual a OR^1 , OR^3 , grupo A o grupo B, como se define anteriormente. Con $\text{M} = [-\text{O}_{1/2}-\text{Si}(\text{R})_3]$, $\text{D} = [-\text{O}_{1/2}-\text{Si}(\text{R})_2-\text{O}_{1/2}-]$, $\text{T} = [\text{RSi}(-\text{O}_{1/2}-)_3]$ y $\text{Q} = [\text{Si}(-\text{O}_{1/2}-)_4]$. $-\text{O}_{1/2}-$ es siempre un oxígeno en un enlace de siloxano. De este modo, para poder describir siliconas y siloxanos, o bien oligómeros de siloxano, de manera más ilustrativa, en lugar de una descripción idealizada según fórmula, también se puede recurrir a las estructuras M, D, T (reticuladas) y Q (reticuladas espacialmente). Para la nomenclatura más exacta del nombre de tales estructuras de siloxano remítase al "Römpp Chemielexikon" – palabra clave: siliconas–. A modo de ejemplo, a partir de unidades estructurales M se pueden formar únicamente dímeros con M_2 , como hexaalcoxidisiloxano. Para la estructuración de cadenas se requieren composiciones de unidades estructurales D y M, de modo que se pueden construir trímeros (M_2D , octaalcoxitrissiloxano), tetrámeros (M_2D_2), y así sucesivamente hasta oligómeros lineales con M_2D_n . Para la formación de oligómeros cíclicos se requieren unidades estructurales D. De este modo se pueden construir, a modo de ejemplo, anillos con D_3 , D_4 , D_5 o superiores. Se obtienen elementos estructurales ramificados, o bien reticulados, entre los que cuentan también espirocompuestos, si se presentan conjuntamente unidades estructurales T y/o Q. Estructuras reticuladas concebibles se pueden presentar como T_n ($n \geq 4$), D_nT_m ($m < n$), D_nT_m ($n \gg m$), D_3T_2 , M_4Q , D_4Q y así sucesivamente, por citar solo algunas posibilidades viables. Las unidades estructurales M se denominan también topos o reguladores, mientras que las unidades D se pueden denominar generadores de cadenas o anillos, y las unidades T, y en caso dado también las unidades Q, se pueden denominar generadores de retículos. De este modo, en base a los cuatro grupos hidrolizables y al acceso de agua, o bien humedad, el empleo de tetraalcoxisilanos puede ocasionar unidades estructurales Q y, por consiguiente, la formación de un retículo (reticulado espacialmente). Por el contrario, los trialcoxisilanos hidrolizados completamente pueden ocasionar ramificaciones, unidades T $[-\text{Si}(-\text{O}-)_{3/2}]$, en un elemento estructural, a modo de ejemplo MD_3TM_2 para un oligómero con un grado de oligomerización de $n = 7$, pudiéndose definir las respectivas funcionalidades en las valencias libres de las unidades sililoxi en estas representaciones estructurales.

Otros detalles para la comprensión de la nomenclatura de estructuras M, D, T y Q, así como métodos de investigación a este respecto, son, entre otros:

- "Strukturuntersuchungen von oligomeren und polymeren Siloxanen durch hochauflösende ^{29}Si -Kernresonanz", H.-G. Horn, H. Ch. Marsmann, Die Makromolekulare Chemie 162 (1972), 255-267;
- "Über die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR chemischen Verschiebungen einiger linearer, verzweigter und cyclischer Methyl-Siloxan-Verbindungen", G. Engelhardt, H. Jancke; J. Organometal. Chem. 28 (1971), 293-300;
- "Chapter 8 - NMR spectroscopy of organosilicon compounds", Elizabeth A. Williams, The Chemistry of Organic Silicon Compounds, 1989 John Wiley & Sons Ltd., 511-533.

Las composiciones que presentan las estructuras citadas anteriormente disponen de un punto de inflamación elevado y muestran contenidos en VOC especialmente reducidos en la aplicación posterior. Una ventaja de las composiciones según la invención y del procedimiento según la invención, a destacar especialmente, es que los oligómeros de siloxano olefínicos producidos, en especial los oligómeros vinílicos, o también oligómeros de vinil-/alquilsiloxano, al contrario que los oligómeros conocidos, no requieren una elaboración subsiguiente, como la destilación de composiciones de oligómeros de siloxano en el documento EP 0 518 057 B1.

Una ventaja especial de los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica según la invención consiste en que la media ponderal definida de peso molecular, preferentemente con una media numérica definida de peso molecular, preferentemente con la proporción de estructuras M respecto a estructuras D según la invención, mejora inmediatamente la elaborabilidad de oligómeros de siloxano con polímeros, a modo de ejemplo en el amasado o en la composición. Concretamente se muestra la capacidad de absorción de agua en una reducción de la cantidad de agua absorbida. También se mejora el índice de fluidez volumétrico, de modo que el gasto energético se reduce en la elaboración. Además disminuye la corrosión de máquinas que contienen hierro, ya que el contenido en cloro se pudo reducir ulteriormente. La capacidad de absorción de agua reducida es ventajosa en los posteriores campos de aplicación, a modo de ejemplo en la producción de masas para cables rellenas, en especial para cables que se deben colocar en tierra y que están expuestos a humedad persistente. Las composiciones muy pobres en cloruro, o bien exentas de cloruro según la invención, contribuye a evitar una corrosión lenta de conductores metálicos en cables eléctricos.

Además puede ser preferente que la composición según la invención y/o el oligómero de siloxano presenten además grupos trialquilsilano, como grupos trimetilsilano o trietilsilano, a modo de ejemplo mediante la adición de alcoxitrialquilsilano, para ajustar el grado de oligomerización. Por lo tanto, para el ajuste del grado de oligomerización durante la producción de la composición puede ser preferente añadir un alcoxitrialquilsilano, como, de modo preferente, un etoxitrimetilsilano o metoxitrimetilsilano, a la composición a producir, para una interrupción de cadenas en un momento deseado.

Las composiciones según la invención pueden presentar al menos un 20 % en peso de oligómeros de siloxano, en los que el grado de oligomerización de los oligómeros de siloxano, en especial de la fórmula I, la suma de (a + b) es un número entero mayor o igual a 5, la suma de (a+b) es especialmente mayor o igual a 6, la suma de (a + b) es convenientemente mayor o igual a 8, con a mayor o igual a 1 y b igual a 0 o b mayor o igual a 1, de modo preferente respectivamente a y b, independientemente entre sí, mayor o igual a 2, en especial, independientemente, mayor o igual a 4, y preferentemente con c igual a 0, o en caso dado con c en (a+b+c) mayor o igual a 1.

De manera adicional o alternativa a una o varias de las características citadas anteriormente, tras hidrólisis completa de todos los grupos alcoxi, la composición presenta preferentemente un contenido en alcohol de menos de un 55 % en peso, en especial menos de un 50 % en peso, en el caso de metoxisiloxanos preferentemente por debajo de un 40 % en peso, de modo más preferente por debajo de un 35 % en peso, de modo especialmente preferente por debajo de un 30 % en peso, y mayor o igual a un 5 % en peso, preferentemente mayor o igual a un 10 % en peso, en especial mayor o igual a un 20 % en peso, con la condición de que se añada solo tanta agua como se requiere para la hidrólisis. Para la determinación no se efectúa una dilución adicional.

Una ventaja especial de una alternativa de las composiciones según la invención, que contienen oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, consiste en que éstas liberan en la hidrólisis como máximo un 55 % en peso, respecto a la composición total de alcohol de hidrólisis a partir de grupos alcoxi hidrolizables, son preferentes cantidades menores que un 45 %, de modo más preferente menores que un 40 % de VOC (determinación, véase descripción de métodos).

De manera adicional o alternativa a una o varias de las características citadas anteriormente, la composición presenta preferentemente una proporción molar de restos A respecto a restos B de 1 : 0 a 1 : 8, de modo preferente de aproximadamente 1 : 0 a 1 : 4, de modo especialmente preferente una proporción de 1 : 0 a 1 : 2, preferentemente 1 : 0 a 1 : 1, preferentemente alrededor de 1 : 1.

En este caso es además preferente que la composición presente oligómeros de siloxano olefínicos, en los que la proporción de átomos de silicio seleccionados a partir de átomos de silicio con funcionalidad olefínica y átomos de silicio funcionalizados con un hidrocarburo saturado respecto a grupos alcoxi en el oligómero de siloxano, o alternativamente en la fórmula general I, es 1 : 0,3 a 1 : 2,5, preferentemente 1 : 1,0 a 1 : 2,0, aunque también son igualmente preferentes 1 : 1,3 a 1 : 1,9, siendo especialmente preferentes 1 : 1,3 a 1 : 1,6, con la condición de que el oligómero de siloxano con funcionalidad olefínica se derive de alcoxisilanos de la fórmula general II o de las fórmulas II y III.

Según una alternativa se producen composiciones de oligómeros de siloxano con sustitución puramente olefínica, en especial de la fórmula I, con a igual a un número entero mayor o igual a 2 y b igual a 0 y c igual a 0, en especial con una media ponderal de peso molecular (Mw) mayor que 315 g/mol, en especial hasta 800 g/mol, preferentemente hasta 750 g/mol, presentándose convenientemente al menos un 20 % en peso de oligómeros de siloxano con a mayor o igual a 4, en caso dado mayor o igual a 8. Grupos olefínicos preferentes son grupos funcionales alquénico, cicloalquénico lineales, ramificados o cíclicos, respectivamente con 2 a 16 átomos de carbono, preferentemente un grupo vinilo, alilo, butenilo, como 3-butenilo, pentenilo, hexenilo, etilhexenilo, heptenilo, octenilo, ciclohexenil-C1 a C8-alquénico, preferentemente ciclohexadienil-2-etileno, como 3'-ciclohexenil-2-etileno y/o

ciclohexadienil-C1 a C8-alkileno, preferentemente ciclohexadienil-2-etileno. En caso dado, la composición se puede basar en un oligómero de siloxano, que se produjo en presencia de tetraalcoxisilano.

Correspondientemente a una segunda alternativa preferente se producen composiciones de oligómeros de siloxano con sustitución olefínica y alquímica, en especial de la fórmula I con a mayor o igual a 1 y b mayor o igual a 1, en especial con una media ponderal de peso molecular (Mw) mayor que 315 g/mol, en especial hasta 800 g/mol, preferentemente hasta 750 g/mol. En especial, al menos un 20 % en peso de oligómeros de siloxano para (a+b) puede presentar un número mayor o igual a 4, preferentemente un número entero mayor o igual a 8. En estas composiciones es preferente además que la proporción molar de restos A respecto a restos B sea 1 : 0 a 1 : 8, la proporción de a : b es especialmente igual a 1 : 0 hasta 1 : 8, en especial 1 : 0 o 1 : 1 a 1 : 8. En caso dado, la composición se puede basar en un oligómero de siloxano, que se produjo en presencia de tetraalcoxisilano.

Correspondientemente a otra alternativa preferente se producen composiciones de oligómeros de siloxano sustituidos con vinilo y alquilo, en especial de la fórmula I con a mayor o igual a 1 y b mayor o igual a 1, preferentemente con una media ponderal de peso molecular (Mw) mayor que 315 g/mol, en especial hasta 800 g/mol, preferentemente hasta 750 g/mol. Además, preferentemente un 20 % de siloxanos con (a+b) mayor o igual a 4, puede presentar preferentemente un número entero mayor o igual a 8, preferentemente con una proporción molar de restos A respecto a restos B 1 : 0 a 1 : 8, preferentemente de a : b igual a 1 : 0 hasta 1 : 8, en especial 1 : 0 o 1 : 1 a 1 : 8. En caso dado, las composiciones se pueden basar en un oligómero de siloxano, que se produjo en presencia de tetraalcoxisilano.

De modo más preferente, la composición comprende oligómeros de siloxano con elementos estructurales que son obtenibles, o bien se derivan de al menos uno de los alcoxisilanos, de alcoxisilanos con funcionalidad olefínica de la fórmula general II, y en caso dado de alcoxisilano saturado, funcionalizado con un resto hidrocarburo saturado, de la fórmula III, y en caso dado de un tetraalcoxisilano de la fórmula general IV igual a $\text{Si}(\text{OR}^3)_4$, siendo la media ponderal de peso molecular (Mw) mayor que 315 g/mol, en especial hasta 800 g/mol, preferentemente hasta 750 g/mol.

Generalmente, se entiende por un elemento estructural – una unidad de siloxano monomérica – la unidad estructural individual M, D, T o Q (respecto a la nomenclatura de unidades estructurales M, D y T y Q véase las explicaciones dadas ya anteriormente), es decir, la unidad estructural derivada de un silano sustituido con alcoxi, que se forma mediante hidrólisis al menos parcial, en caso dado hasta hidrólisis completa, y condensación al menos parcial en un condensado. Según la invención, se pueden formar en especial los oligómeros de siloxano con los siguientes elementos estructurales, preferentemente como: $(\text{R}^1\text{O})[(\text{R}^1\text{O})_{1-x}(\text{R}^2)_x\text{Si}(\text{A})\text{O}]_a\text{R}^1$; $(\text{R}^1\text{O})[(\text{R}^1\text{O})_{1-x}(\text{R}^2)_x\text{Si}(\text{A})\text{O}]_a$; $[(\text{R}^1\text{O})_{1-x}(\text{R}^2)_x\text{Si}(\text{A})\text{O}]_a$; $[(\text{R}^1\text{O})_{1-x}(\text{R}^2)_x\text{Si}(\text{A})\text{O}]_a\text{R}^1$; $(\text{R}^3\text{O})[\text{Si}(\text{Y})_2\text{O}]_c$; $[\text{Si}(\text{Y})_2\text{O}]_c\text{R}^3$; $(\text{R}^3\text{O})[\text{Si}(\text{Y})_2\text{O}]_c\text{R}^3$; $[\text{Si}(\text{Y})_2\text{O}]_c$; $(\text{R}^3\text{O})[\text{Si}(\text{B})(\text{R}^4)_y(\text{OR}^3)_{1-y}\text{O}]_b\text{R}^3$; $[\text{Si}(\text{B})(\text{R}^4)_y(\text{OR}^3)_{1-y}\text{O}]_b\text{R}^3$; $[\text{Si}(\text{B})(\text{R}^4)_y(\text{OR}^3)_{1-y}\text{O}]_b$; $(\text{R}^3\text{O})[\text{Si}(\text{B})(\text{R}^4)_y(\text{OR}^3)_{1-y}\text{O}]_b\text{R}^3$, que pueden formar estructuras en forma de cadena, cíclicas y/o reticuladas, y también se pueden formar estructuras reticuladas espacialmente en presencia de tetraalcoxisilanos o sus productos de hidrólisis y/o condensación. Los elementos estructurales con valencias libres en el átomo de Si están unidos covalentemente a través de –O–Si, y las valencias libres en el átomo de O están saturadas con enlaces unidos a –Si de otros elementos estructurales, alquilo, o en caso dado hidrógeno. En este caso, los elementos estructurales pueden adoptar una disposición irregular, o también estadística, en los condensados, que se pueden controlar, como sabe el especialista, también mediante el orden de adición y las condiciones de hidrólisis y/o condensación. La fórmula general I no refleja la estructura o composición presente de hecho. Ésta corresponde a una posibilidad de representación idealizada.

La composición contiene preferentemente oligómeros de siloxano, que se producen mediante homo- o cohidrólisis estadística y/o irregular y/o homo- o cocondensación y/o condensación en bloques de los citados elementos estructurales, basados en los alcoxisilanos de las fórmulas II, III y/o IV sustituidos con restos A o B según la invención, y/o se forman bajo las condiciones de ensayo seleccionadas.

El patrón de sustitución de los elementos estructurales se considera también de modo correspondiente para los oligómeros de siloxano en forma de cadenas, cíclicos, reticulados y/o reticulados espacialmente, no representados en forma idealizada, en la composición, pudiendo estar sustituidos los grupos sililo de los oligómeros de siloxano de la siguiente manera independientemente entre sí: con Y un OR^3 o en estructuras reticuladas y/o reticuladas espacialmente, independientemente entre sí, OR^3 u $\text{O}_{1/2}$ – en un enlace de siloxano, con restos A y/o B como se definen, correspondiendo R^3 en los oligómeros de siloxano esencialmente a un resto alquilo, como se define para R^3 , pudiéndose formar en estructuras reticuladas y/o reticuladas especialmente, también a partir de los restos OR^3 , respectivamente de modo independiente entre sí, enlaces de siloxano con $\text{O}_{1/2}$, o bien pudiéndose presentar estos restos como $\text{O}_{1/2}$ independientemente entre sí, y en caso dado independientemente con R^2 y/o R^4 , y correspondiendo, como se define, a un resto alquilo con 1 a 15 átomos de carbono, con $-\text{OR}^1$, R^1 independientemente un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

Son igualmente objeto de la invención composiciones que comprenden

a) los oligómeros de siloxano y al menos una estructura de la fórmula I, derivada respectivamente de alcoxisilanos de la fórmula II, presentan como resto olefínico A un grupo vinilo, correspondiendo R^1 , respectivamente de modo independiente entre sí, a un grupo metilo o etilo, así como opcionalmente sus productos de transesterificación,

5 b) los oligómeros de siloxano y al menos una estructura de la fórmula I, derivada respectivamente de alcoxisilanos de la fórmula II, presentan como resto olefínico A un grupo vinilo, y derivada de alcoxisilanos de la fórmula III, presentan como resto hidrocarburo B un grupo propilo, correspondiendo R^1 y R^3 , respectivamente de modo independiente entre sí, a un grupo metilo o etilo, así como opcionalmente sus productos de transesterificación, o

10 c) los oligómeros de siloxano y al menos una estructura de la fórmula I, derivada respectivamente de alcoxisilanos de la fórmula II y de la fórmula IV, y opcionalmente de la fórmula III, se seleccionan a partir de a) o b), correspondiendo R^3 derivado de la fórmula IV, respectivamente de modo independiente entre sí, a un grupo metilo o etilo, así como opcionalmente sus productos de transesterificación.

Son igualmente objeto de la invención procedimientos en los que, en los alcoxisilanos con funcionalidad olefínica de la fórmula general II, x es igual a 0, y opcionalmente, en el alcoxisilano funcionalizado con un resto hidrocarburo saturado de la fórmula III, y es igual a 0. Alternativamente, x puede ser = 0 e y puede ser = 1, o x = 1 und y = 0.

15 Composiciones igualmente preferentes comprenden, independientemente en cada caso, oligómeros de siloxano, en especial con los elementos estructurales derivados de alcoxisilanos, y opcionalmente al menos una estructura de la fórmula I constituida por al menos un alcoxisilano con funcionalidad olefínica de la fórmula II, que se selecciona a partir de viniltrióxosilano, viniltrimetoxisilano, y opcionalmente a partir de alcoxisilanos de la fórmula III, seleccionándose los alcoxisilanos de la fórmula III, en cada caso independientemente, a partir de

20 metiltrióxosilano, metiltrimetoxisilano, etiltrióxosilano, etiltrimetoxisilano, propiltrióxosilano, propiltrimetoxisilano, butiltrióxosilano, butiltrimetoxisilano, n-butiltrióxosilano, n-butiltrimetoxisilano, i-butiltrióxosilano, i-butiltrimetoxisilano, hexiltrióxosilano, hexiltrimetoxisilano, n-hexiltrióxosilano, n-hexiltrimetoxisilano, iso-hexiltrióxosilano, iso-hexiltrimetoxisilano, octiltrióxosilano, octiltrimetoxisilano, n-octiltrióxosilano, n-octiltrimetoxisilano, iso-octiltrióxosilano, iso-octiltrimetoxisilano, undeciltrióxosilano, undeciltrimetoxisilano, deciltrióxosilano, deciltrimetoxisilano, nonadeciltrióxosilano, nonadeciltrimetoxisilano, dodeciltrióxosilano, dodeciltrimetoxisilano, $C_{13}H_{27}$ -trióxosilano, $C_{13}H_{27}$ -trimetoxisilano, $C_{14}H_{29}$ -trióxosilano, $C_{14}H_{29}$ -trimetoxisilano, $C_{15}H_{31}$ -trióxosilano, $C_{15}H_{31}$ -trimetoxisilano, hexadeciltrióxosilano y hexadeciltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano (DMDMO),

25 dimetil dietoxisilano, propilmetildimetoxisilano, propilmetil dietoxisilano, n-octil-metil-dimetoxisilano, n-hexil-metil-dimetoxisilano, n-hexil-metil-dietoxisilano, propil-metil-dietoxisilano, propil-metil-dietoxisilano, ciclohexil-trióxosilano, n-propil-tri-n-butoxisilano, hexadecilmetildimetoxisilano y/o hexadecilmetil dietoxisilano, así como mezclas de estos silanos, o una mezcla que comprende al menos dos de los silanos, así como sus productos de transesterificación.

30

Otras composiciones preferentes comprenden, independientemente en cada caso, oligómeros de siloxano con elementos estructurales derivados, y opcionalmente al menos una estructura de la fórmula I a partir de al menos un

35 alcoxisilano con funcionalidad olefínica de la fórmula general II, que se selecciona a partir de alcoxisilanos de la fórmula II con un resto A olefínico seleccionado a partir de al menos un grupo alilo, butenilo, 3-butenilo, pentenilo, hexenilo, etilhexenilo, heptenilo, octenilo, ciclohexenil-C1 a C8-alquileo, ciclohexenil-2-etileno, 3'-ciclohexenil-2-etileno, ciclohexadienil-C1 a C8-alquileo y ciclohexadienil-2-etileno, correspondiendo R^1 , respectivamente de modo independiente entre sí, un grupo metilo o etilo, o a partir de al menos uno de los alcoxisilanos con funcionalidad olefínica de la fórmula II citados anteriormente, siendo especialmente preferente la combinación de un alcoxisilano funcionalizado con ciclohexenil-2-etileno o ciclohexadienil-2-etileno de la fórmula II con un alcoxisilano de la fórmula III, seleccionándose el alcoxisilano de la fórmula III, al menos uno, a partir de metiltrióxosilano, metiltrimetoxisilano, etiltrióxosilano, etiltrimetoxisilano, propiltrióxosilano, propiltrimetoxisilano, butiltrióxosilano, butiltrimetoxisilano, n-butiltrióxosilano, n-butiltrimetoxisilano, i-butiltrióxosilano, i-butiltrimetoxisilano, hexiltrióxosilano, hexiltrimetoxisilano, n-hexiltrióxosilano, n-hexiltrimetoxisilano, iso-hexiltrióxosilano, iso-hexiltrimetoxisilano, octiltrióxosilano, octiltrimetoxisilano, n-octiltrióxosilano, n-octiltrimetoxisilano, iso-octiltrióxosilano, iso-octiltrimetoxisilano, undeciltrióxosilano, undeciltrimetoxisilano, deciltrióxosilano, deciltrimetoxisilano, nonadeciltrióxosilano, nonadeciltrimetoxisilano, dodeciltrióxosilano, dodeciltrimetoxisilano, $C_{13}H_{27}$ -trióxosilano, $C_{13}H_{27}$ -trimetoxisilano, $C_{14}H_{29}$ -trióxosilano, $C_{14}H_{29}$ -trimetoxisilano, $C_{15}H_{31}$ -trióxosilano, $C_{15}H_{31}$ -trimetoxisilano, hexadeciltrióxosilano y hexadeciltrimetoxisilano, así como sus productos de transesterificación.

45

50

También es objeto de la invención una composición que contiene oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, en especial al menos un oligómero de siloxano según la fórmula idealizada I, que contiene como componentes adicionales al menos un disolvente orgánico, un polímero orgánico, agua, sal, carga, aditivo, pigmento, o una mezcla de al menos dos de los citados componentes. Los componentes se pueden añadir a la composición durante la

55 producción de la composición, así como también en un momento posterior.

Una ventaja especial de la composición según la invención consiste en que ésta presenta un contenido en cloruro muy reducido debido a la producción y, por consiguiente, conduce a una mejora considerable de las propiedades ignífugas en una elaboración en masas para cables. Por consiguiente, una ventaja esencial de la composición consiste en que, según la invención, ésta se puede emplear directamente como producto de cola, en caso dado tras separación del alcohol de hidrólisis y disolvente, añadido en caso dado, de manera económica. Otra ventaja de las composiciones según la invención consiste en que una viscosidad de la composición de < 3000 mPa s conduce a una elaborabilidad ventajosamente conveniente de los termoplásticos y elastómeros elaborados con las mismas en la extrusora.

Una ventaja especial del procedimiento según la invención se muestra en el empleo de disolventes en combinación con catalizadores de hidrólisis y/o condensación ácidos bajo condiciones de catálisis homogénea. Los catalizadores ácidos empleados según la invención son solubles en el disolvente, los alcoxisilanos y los oligómeros de siloxano producidos. Además, los alcoxisilanos, así como también los oligómeros de siloxano, son solubles en el disolvente. Mediante estas medidas, ahora se posibilitó por primera vez obtener distribuciones de masas molares especialmente limitadas de los oligómeros de siloxano, y simultáneamente composiciones de oligómeros de siloxano altamente puras y casi exentas de catalizador, exentas de catalizador ácido, en especial exentas de cloruro total, como producto de cola sin una destilación costosa.

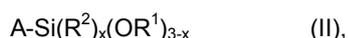
A través de la adición y/o la cantidad añadida de disolvente, preferentemente alcohol, junto con una cantidad de agua muy definida se ajustan de manera óptima el peso molecular y la distribución de peso molecular, y de este modo se evita sensiblemente una formación de oligómeros de peso molecular elevado. Los oligómeros de peso molecular elevado no deseados se forman solo con un contenido reducido.

Otro aspecto de la composición según la invención y del procedimiento según la invención consiste en que el procedimiento no requiere un empleo de catalizadores básicos, en especial compuestos que contienen nitrógeno, o intercambiadores iónicos que contienen azufre ácido. Ambos catalizadores conducen a condiciones de catálisis heterogénea. A modo de ejemplo, amoniaco acuoso conduce a la formación de emulsiones, y también la reacción en intercambiadores iónicos que presentan grupos ácido sulfónico o ácido sulfúrico provoca condiciones de una catálisis heterogénea. Se verificó que las condiciones de una catálisis heterogénea para la producción de la distribución de masas molares de oligómeros de siloxano limitada deseada no son apropiadas. Por consiguiente, las composiciones según la invención están exentas de grupos que contienen azufre ácido, en especial grupos ácido sulfúrico o ácido sulfónico y/o exentas de compuestos que contienen nitrógeno, en especial de compuestos que contienen nitrógeno, que se introducen a través de catalizadores básicos. En el procedimiento según la invención se puede prescindir asimismo del empleo de óxidos metálicos en combinación con un ácido, por lo tanto, las composiciones según la invención están exentas de residuos metálicos que se introducen mediante la adición de óxidos metálicos como, en especial, óxidos de cobre, óxidos de hierro, óxidos de aluminio, halogenuros de cobre, halogenuros de hierro, hidróxido de cobre, hidróxido de hierro, hidróxido de aluminio. Por lo tanto, las composiciones según la invención presentan preferentemente solo metales que aparecen de manera intrínseca, el contenido en metales es preferentemente menor que un 0,001 % en peso a 0,1 ppm en peso. En el procedimiento según la invención se puede prescindir correspondientemente de la adición de compuestos básicos, como carbonato de calcio, para la neutralización. Por consiguiente, las composiciones según la invención no contienen calcio añadido adicionalmente, de modo preferente éstas contienen una cantidad menor o igual a un 1 % en peso, en especial menor o igual a un 0,1 % en peso a 0,1 ppm en peso de calcio. Por consiguiente, las composiciones y los procedimientos están exentos de compuestos que contienen nitrógeno, compuestos que contienen calcio, exentas de compuestos que contienen metales, en especial óxidos metálicos, y exentas de compuestos que contienen azufre, en especial exentas de compuestos ácidos que contienen azufre.

Las composiciones de oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica según la invención presentan un contenido en alcohol respecto a la composición, preferentemente en alcohol libre, de menos de un 2 % en peso a un 0,0001 % en peso, en especial por debajo de un 1,8 % en peso, preferentemente por debajo de un 1,5 % en peso, de modo más preferente por debajo de un 1,0 % en peso, de modo especialmente preferente por debajo de un 0,5 % en peso hasta el límite de identificación. En este caso, una composición presenta este bajo contenido en alcohol, preferentemente alcohol libre, durante al menos 3 meses, preferentemente durante un intervalo de tiempo de 6 meses. Estos bajos contenidos en VOC se pueden asegurar mediante el procedimiento según la invención, que pone a disposición composiciones especialmente pobres en cloro de oligómeros de siloxano con bajo contenido en alcoxi.

Es igualmente objeto de la invención un procedimiento para la producción de una composición que contiene oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, así como, en especial, también composiciones obtenibles según este procedimiento,

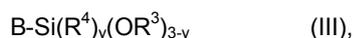
(i) haciéndose reaccionar (al menos) un alcoxisilano con funcionalidad olefínica de la fórmula general II,



5 correspondiendo A en la fórmula II a un resto olefínico, que se selecciona en especial a partir de un grupo funcional alqueno o cicloalquenalqueno lineal, ramificado o cíclico, respectivamente con 2 a 16 átomos de carbono, correspondiendo R^2 independientemente a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 15 átomos de carbono, y siendo x igual a 0 o 1, y correspondiendo R^1 independientemente a un resto alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 4 átomos de carbono, en especial con x igual a 0,

10 (ii) en presencia de un catalizador ácido de hidrólisis y/o condensación, en especial de HCl, ácidos orgánicos saturados o insaturados, como ácido fórmico, ácido acético, y/o ácidos grasos, por ejemplo ácido mirístico, y/o ácidos orgánicos multifuncionales, como ácido cítrico, ácido fumárico,

(i.1) opcionalmente con (al menos) un alcoxisilano de la fórmula III,



15 correspondiendo B en la fórmula III a un resto hidrocarburo saturado, en especial un resto hidrocarburo que se selecciona entre un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 16 átomos de carbono, correspondiendo R^3 , respectivamente de modo independiente entre sí, a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 4 átomos de carbono, y correspondiendo R^4 a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 15 átomos de carbono, y siendo y igual a 0 o 1, siendo y especialmente igual a 0, y

20 (i.2) opcionalmente con (al menos) un tetraalcoxisilano de la fórmula IV, siendo R^3 en la fórmula IV, respectivamente de modo independiente entre sí, un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 4 átomos de carbono,



25 (iii) con agua en una proporción molar definida de agua respecto a grupos alcoxi de los alcoxisilanos de 1 : 2,75 a 1 : 5,0, de modo especialmente preferente 1 : 2,75 a 1 : 4,5, 1 : 3,0 a 1 : 4,5 o 1 : 3,0 a 1 : 4,25, de modo más preferente 1 : 3,5 a 1 : 4,25, opcionalmente en presencia de un disolvente, preferentemente en presencia de (al menos) un alcohol como disolvente, para dar los oligómeros de siloxano, en especial con x = 0 y y = 0 en la fórmula II y III, y

(iv) separándose esencialmente el alcohol de hidrólisis y el disolvente, presente en caso dado, y en especial

30 (v) obteniéndose la composición que contiene oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica como producto de cola a continuación del paso (iv).

Convenientemente, en (iii) se puede emplear también agua en una proporción molar definida de agua respecto a grupos alcoxisilano de 1 : 2 a 1 : 6, en especial 1 : 2,5 a 1 : 5,5.

35 Sorprendentemente, en este caso se descubrió también que el alcohol de hidrólisis producido en la reacción actúa como agente de arrastre frente a catalizadores volátiles como, entre otros, HCl, ácido fórmico, ácido acético, éste se puede descargar del sistema al menos en parte, preferentemente de manera casi completa, con una separación destilativa del alcohol de hidrólisis, y de este modo se puede prescindir ventajosamente de una destilación adicional y costosa para la obtención del producto final. Esto se consigue con pureza especialmente elevada con catalizadores gaseosos a temperatura ambiente, que son convenientemente solubles en los disolventes, como HCl.

40 De este modo, en el procedimiento según la invención se puede obtener, o bien formar ventajosamente en (v) una composición según la invención, que contiene oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica directamente como producto de cola a continuación del paso (iv), de modo especialmente ventajoso ya que en el procedimiento según la invención se puede prescindir de manera rentable a una destilación costosa adicional del producto y, a pesar de ello, se obtiene una excelente calidad de producto.

45 En este caso se obtiene en especial una composición que contiene un oligómero de siloxano con un contenido en residuos del catalizador ácido empleado en la producción, como cloro, en especial cloruro total, menor o igual a 250 mg/kg, en especial menor o igual a 150 mg/kg, preferentemente menor o igual a 100 mg/kg, de modo especialmente preferente menor o igual a 75 mg/kg, de modo más preferente menor o igual a 50 mg/kg, en especial menor o igual a 35 mg/kg, siendo el contenido en cloruro hidrolizable preferentemente menor que 8 mg/kg, preferentemente menor o igual a 5 mg/kg, y/o preferentemente (vi) los átomos de silicio, en especial la suma total de átomos de silicio en el oligómero de siloxano, preferentemente los elementos estructurales $[(R^1O)_{1-x}(R^2)_xSi(A)O]_a$, $[Si(B)(R^4)_y(OR^3)_{1-y}O]_b$ y/o $[Si(Y)_2O]_c$ de la fórmula I se presentan conjuntamente, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I,

en una cantidad menor o igual a un 80 % hasta mayor o igual a un 30 %, en especial mayor o igual a un 35 %, como estructura M, con una media ponderal de peso molecular (Mw) del oligómero de siloxano mayor o igual a 315 g/mol, en especial con una Mw de 315 a 850 g/mol, preferentemente de 315 a 800 g/mol, de modo especialmente preferente de 315 a 750 g/mol, situándose en especial la polidispersividad como cociente de Mw/Mn en 1,05 a 1,25, de modo especialmente preferente en 1,05 a 1,18 en cada caso.

Según una alternativa, en (i) se hace reaccionar al menos un alcoxisilano de la fórmula II, y opcionalmente sus productos de transesterificación en (ii) en presencia de un catalizador ácido de hidrólisis y/o condensación (iii) con agua en una proporción molar definida, como se describe anteriormente, (iv) el alcohol de hidrólisis y el disolvente presente opcionalmente se separan esencialmente, y la composición se obtiene como producto de cola a continuación del paso (iv).

Según una segunda alternativa, en (i) se hace reaccionar al menos un alcoxisilano de la fórmula II con (i.1) al menos un alcoxisilano de la fórmula III y opcionalmente, independientemente en cada caso, sus productos de transesterificación en (ii) en presencia de un catalizador ácido de hidrólisis y/o condensación (iii) con agua en una proporción molar definida, como se describe anteriormente, (iv) el alcohol de hidrólisis y el disolvente presente opcionalmente se separan esencialmente, y la composición se obtiene como producto de cola a continuación del paso (iv).

Según una tercera alternativa, en (i) se hace reaccionar al menos un alcoxisilano de la fórmula II con (i.2) al menos un alcoxisilano de la fórmula IV y opcionalmente con (i.1) al menos un alcoxisilano de la fórmula III, así como opcionalmente, de manera independiente en cada caso, sus productos de transesterificación, en (ii) en presencia de un catalizador ácido de hidrólisis y/o condensación (iii) con agua en una proporción molar definida, como se describe anteriormente, (iv) el alcohol de hidrólisis y el disolvente presente opcionalmente se separan esencialmente, y la composición se obtiene como producto de cola a continuación del paso (iv).

Según una alternativa, también se puede hacer reaccionar agua con una proporción molar definida de agua respecto a grupos alcoxi de 1 : 2 a 1 : 6, en especial 1 : 2,5 a 1 : 5,5.

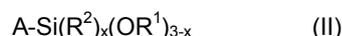
La media ponderal de peso molecular (Mw) es preferentemente mayor o igual a 420 g/mol, y la media numérica de peso molecular (Mn) es mayor o igual a 400 g/mol en el caso de los oligómeros de siloxano, situándose la polidispersividad como cociente de Mw/Mn en 1,05 a 1,25, de modo especialmente preferente en 1,05 a 1,18, presentando de modo especialmente preferente una cantidad mayor o igual a un 90 % (% de superficie, GPC) un peso molecular menor o igual a 1000 g/mol.

De modo especialmente preferente, en el procedimiento según la invención se hace reaccionar un alcoxisilano de la fórmula II o alcoxisilanos de las fórmulas II y III, en caso dado en presencia de un alcoxisilano de la fórmula IV respectivamente, con agua en una proporción molar definida de agua respecto a grupos alcoxi de los alcoxisilanos de 1 : 2,5 bis 1 : 5,5, preferentemente de 1 : 2,75 bis 1 : 5,0, de modo especialmente preferente de 1 : 2,75 a 1 : 4,5, alternativamente de modo especialmente preferente de 1 : 3,0 a 1 : 4, de modo más preferente 1 : 3,5 a 1 : 4,25 para dar los oligómeros de siloxano. De modo más preferente, x e y son igual a 0.

Según una forma de realización preferente se hace reaccionar un alcoxisilano funcionalizado con alqueno de la fórmula general II, en caso dado junto con un alquilalcoxisilano de la fórmula general III, en presencia de un catalizador de condensación. De modo más preferente se hacen reaccionar respectivamente un alquenaltrialcoxisilano, y en caso dado un alquiltrialcoxisilano. La reacción se puede efectuar opcionalmente en presencia de un disolvente, preferentemente se emplea el correspondiente alcohol de alcoxisilano. En el procedimiento según la invención se pueden emplear de modo especialmente ventajoso 0,001 a 5 unidades volumétricas del correspondiente alcohol por unidad de volumen de alcoxisilano, en especial trialcoxisilano. De modo más preferente se emplean 0,5 a 2,5 unidades volumétricas por unidad volumétrica de trialcoxisilano.

El disolvente empleado y/o el alcohol empleado son anhídros, el disolvente o el alcohol se emplean en especial con un contenido en agua de menos de 1 ppm en peso. En el caso de disolventes con un contenido en agua, este contenido en agua se debe considerar en la reacción.

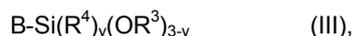
Como alcoxisilano con funcionalidad olefínica se emplea preferentemente un silano de la fórmula general II,



con A igual a un grupo funcional alqueno o cicloalquenalqueno lineal, ramificado o cíclico, respectivamente con 2 a 18 átomos de carbono, en especial con 2 a 16 átomos de carbono, preferentemente con 2 a 8 átomos de carbono, alternativamente con 2 a 6 átomos de carbono, de modo más preferente un grupo alqueno con uno a dos dobles

enlaces, de modo especialmente preferente, independientemente en cada caso, a partir de un grupo vinilo, alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, etilhexenilo, heptenilo, octenilo y ciclohexenil-C1 a C8-alquileo, preferentemente un grupo ciclohexenil-2-etileno, como 3'-ciclohexenil-2-etileno o ciclohexadienil-C1 a C8-alquileo, de modo especialmente preferente un grupo ciclohexadienil-2-etileno, en especial x es igual a 0, y R¹ se selecciona independientemente entre un grupo metilo, etilo o propilo. Son especialmente preferentes los grupos vinilo, ciclohexenil-2-etileno, 3'-ciclohexenil-2-etileno y ciclohexadienil-C1 a C8-alquileo.

Como alcoxisilano de la fórmula III se emplea preferentemente un alcoxisilano con un resto hidrocarburo no sustituido B,



que se selecciona a partir de un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, i-butilo, octilo, butilo, n-butilo, terc-butilo, pentilo, n-pentilo, iso-pentilo, neo-pentilo, hexilo, i-hexilo, neo-hexilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, n-octilo, iso-octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, C₁₃H₂₇, C₁₄H₂₉, C₁₅H₃₁ y hexadecilo, y R³ es un grupo metilo, etilo o propilo, e y es igual a 0 o 1. B se selecciona de modo especialmente preferente a partir de un grupo metilo, etilo, propilo, i-butilo, octilo y hexadecilo. Y R² y R⁴ pueden ser, independientemente entre sí en la fórmula II y III, preferentemente un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, así como otros grupos alquilo citados anteriormente, así como grupos alquilo conocidos por el especialista, junto con los isómeros estructurales.

Según una forma de realización alternativa preferente, como resto B se emplean hidrocarburos no sustituidos con restos alquilo ramificados y/o cíclicos con 3 a 16 átomos de carbono. Según otra alternativa de la invención preferente se emplean restos alquilo lineales con 1 a 6 átomos de carbono como resto B hidrocarburo no sustituido.

Se hidroliza al menos parcialmente, y en especial se cocondensa al menos parcialmente, los alcoxisilanos condensables, parcialmente hidrolizados, se condensan esencialmente por completo. De modo especialmente preferente tiene lugar una hidrólisis y condensación parcial solo en la medida deseada para la producción de los oligómeros de un grado de oligomerización preferente. El procedimiento se lleva a cabo de manera discontinua según la invención.

La composición obtenida está sensiblemente exenta de disolventes, como alcoholes. A tal efecto, según la invención se elimina el alcohol de hidrólisis, preferentemente mediante destilación, y se obtiene la composición según la invención. Una destilación especialmente cuidadosa del alcohol de hidrólisis, o bien del disolvente, tienen lugar bajo vacío. Según control de procedimiento, se puede llevar a cabo un procedimiento especialmente rentable sin la adición de un disolvente. Según la invención, la composición producida de este modo no se debe purificar adicionalmente, en especial incluso destilar, tras eliminación del alcohol de hidrólisis, y en caso dado disolvente, para ser apropiada para los empleos según la invención. En caso dado, según elaboración, la composición se puede filtrar o decantar tras eliminación del alcohol de hidrólisis. Por lo tanto, el procedimiento según la invención es claramente más económico que procedimientos conocidos en los que el oligómero se debe purificar por destilación para ser apropiado para la aplicación posterior.

Conforme al procedimiento según la invención, se obtiene una composición que comprende oligómeros de siloxano, que presenta, tras la puesta en práctica de los pasos i, ii, iii, iv, así como opcionalmente v, en caso dado con (i.1) y/o (i.2), el contenido reducido en cloro según la invención, en especial el contenido en cloruro total, menor o igual a 250 mg/kg, en especial menor o igual a 150 mg/kg, preferentemente menor o igual a 100 mg/kg, de modo especialmente preferente menor o igual a 75 mg/kg, de modo más preferente menor o igual a 50 mg/kg, en especial menor o igual a 35 mg/kg, siendo el contenido en cloro hidrolizable preferentemente menor que 8 mg/kg, preferentemente menor o igual a 5 mg/kg, y/o presenta como media ponderal de peso molecular (Mw) un valor mayor que 315 g/mol.

Para la reacción en presencia de una proporción molar definida de agua respecto a grupos alcoxi de alcoxisilano de 1 : 2,75 a 1 : 5,0 son apropiados todos los valores intermedios hasta la segunda cifra decimal para la reacción según la invención, y se dan a conocer los valores intermedios 1 : 2,2; 1 : 2,4; 1 : 2,6; 1 : 2,8; 1 : 3,0; 1 : 3,2; 1 : 3,4; 1 : 3,6; 1 : 3,8; 1 : 4,0; 1 : 4,2; 1 : 4,4; 1 : 4,6; 1 : 4,8; 1 : 5,0; 1 : 5,2; 1 : 5,4; 1 : 5,6; 1 : 5,8; 1 : 5,8 así como todos los valores intermedios más/menos 0,1 de 1 : 2,0 a 1 : 6, preferentemente 1 : 3,0 a 1 : 4,5. Convenientemente 1 : 2 a 1 : 6.

El agua está completamente desalinizada. En este caso, para el especialista es obvio que el agua se puede tanto disponer, como también añadir al procedimiento en porciones, continuamente o de manera conjunta con uno o todos los silanos. El agua se dosifica preferentemente de manera continua o con al menos una interrupción durante un intervalo de tiempo de menos de 1 minuto a 100 minutos, y la reacción de los alcoxisilanos se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de reacción en el intervalo de 20 a 80°C preferentemente, o de 40°C a 80°C, de modo más preferente en el intervalo de 50 a 80°C, en especial a un valor de pH menor que 7. Los contenidos en agua de disolventes añadidos, como alcohol, se deben considerar como agua en el procedimiento.

Generalmente, según el punto (iii) del presente procedimiento, se puede dosificar el agua o una cantidad de agua continuamente o al menos con una interrupción durante un intervalo de tiempo de 1 a 1000 minutos, y ajustar una temperatura en la mezcla de reacción de 5 a 90°C, en especial de 20 a 90°C o de 37 a 90°C, preferentemente 40 a 90°C, de modo especialmente preferente a 50 hasta 90°C, de modo más preferente de 50 a 80°C, situándose preferentemente el valor de pH por debajo de 7, en caso dado se añade el agua junto con el catalizador, y en caso dado un disolvente, en especial con un alcohol. La reacción se puede efectuar preferentemente de modo que se trate, o bien se haga reaccionar ulteriormente esta mezcla (mezcla de reacción), en caso dado durante al menos 10 minutos a 36 horas, en especial de 10 minutos a 8 horas, de 5 a 80°C, preferentemente de 40 a 80°C, preferentemente bajo entremezclado, en caso dado, la mezcla de reacción también puede reaccionar adicionalmente durante la refrigeración. La composición obtenida de este modo se puede decantar entonces o calentar para la eliminación destilativa del alcohol, como del alcohol de hidrólisis. A partir de este producto crudo se elimina preferentemente el alcohol, de manera opcional incluyendo catalizador, en especial HCl, bajo calentamiento y presión reducida mediante destilación. La propia composición obtenida según la invención no se destila.

Según una forma de realización opcional, en el procedimiento según el punto iv se separa por destilación el alcohol de hidrólisis y el disolvente presente, en especial el alcohol añadido como agente diluyente, y ventajosamente se añade al menos una vez, preferentemente dos a seis veces, una cantidad definida de alcohol durante la separación destilativa y/o antes o durante la separación destilativa del alcohol de hidrólisis, y en caso dado del disolvente, o bien diluyente, en especial del alcohol.

Puede ser conveniente añadir una cantidad definida de un agente reductor, en especial de un agente reductor inorgánico, como metal alcalino, metal alcalinotérreo, aluminio o un hidruro metálico, o una base como, preferentemente, HMDS u otra amina, o un alcoholato alcalino, y a continuación se filtra o se decanta ventajosamente el oligómero de siloxano con funcionalidad olefínica, que se presenta como producto de cola, y/o el oligómero de siloxano olefínico se pone en contacto con un intercambiador iónico. Según la primera alternativa, los precipitados o floculaciones formados mediante la filtración y/o decantación se pueden separar esencialmente de la composición que comprende el oligómero de siloxano. Preferentemente se añade una cantidad definida de un agente reductor, en especial de un agente reductor inorgánico, de modo especialmente preferente de un agente reductor metálico, como metal alcalino, preferentemente sodio, o como metal alcalinotérreo, preferentemente magnesio o calcio, o aluminio, y se emplea como hidruro metálico preferentemente hidruro de Li-aluminio, hidruro de aluminio, o como base preferentemente gas amoniacal, diisopropilamida de Li (LDA), isopropilhexilamida de Li, hexametildisilazano (HMDS), y como alcoholato alcalino, como metanolato de Na, o bien K, o etanolato de Na, o bien K, alquilato alcalino, como butil-Li. En el procedimiento también se pueden emplear adicionalmente hidruros metálicos conocidos por el especialista, como NaH, o también hidruro de litio y aluminio (LAH), o bases, que forman precipitados poco solubles con el cloruro de hidrógeno (HCl), para reducir ulteriormente el contenido en cloro(cloruro) de la composición. Las bases apropiadas para el procedimiento no formarán agua en una reacción con el catalizador, a modo de ejemplo HCl, o con cloro unido orgánicamente, como en cloroalquilsilanos.

El alcohol ya presente y/o producido en la reacción se elimina esencialmente, de modo preferente por completo de la mezcla de reacción. La separación destilativa del alcohol se lleva a cabo preferentemente bajo presión reducida. La eliminación destilativa del alcohol se lleva a cabo preferentemente hasta que en la cabeza de la columna se ha alcanzado una temperatura que corresponde a la temperatura de ebullición de agua o de los oligómeros de siloxano. Alternativamente hasta que se identifica un contenido en alcohol menor que un 1,0 % en peso, preferentemente menor o igual a un 0,5 % en peso, o bien hasta el actual límite de identificación analítico. Por regla general, la composición resultante según la invención está sensiblemente exenta de disolventes, en especial exenta de alcohol. De modo preferente, la composición obtenida de este modo corresponde directamente a la composición según la invención, y preferentemente no requiere purificación ulterior.

Según la invención, el alcohol, en especial tanto el alcohol de hidrólisis como también el alcohol añadido en caso dado, se elimina esencialmente por completo. El alcohol de hidrólisis y/o el alcohol añadido corresponden al alcohol libre. De modo especialmente preferente, el contenido en alcohol libre en la composición total es menor o igual a un 2 % en peso hasta un 0,01 % en peso, en especial menor o igual a un 1,5 % en peso hasta un 0,01 % en peso, de modo especialmente preferente menor o igual a un 1 % en peso hasta un 0,01 % en peso, en especial hasta el límite de identificación.

El procedimiento según la invención se realiza preferentemente de manera discontinua, pero también se puede llevar a cabo continuamente. Antes, o también después de la eliminación del alcohol, se puede añadir a la composición al menos un agente auxiliar de elaboración como aceite de silicona, como polidimetilsiloxano, parafina, aceite de parafina, o una mezcla que contiene uno de estos agentes auxiliares de elaboración.

Según una variante preferente del procedimiento, los alcoxisilanos de las fórmulas generales II, III y/o IV se hidrolizan y se condensan al menos parcialmente en presencia de un catalizador ácido, en especial con cloruro de hidrógeno. La hidrólisis y la condensación se pueden efectuar también en presencia de HCl y un cocatalizador en

caso necesario. Como cocatalizadores entran en consideración ácidos grasos. Alternativamente, también se pueden emplear HCl y ácidos orgánicos saturados o insaturados, como ácido fórmico, ácido acético y/o ácidos grasos, como por ejemplo ácido mirístico, y/o ácidos orgánicos multifuncionales, como ácido cítrico, ácido fumárico, como catalizador o como cocatalizador con HCl.

- 5 En una forma especialmente preferente de realización del procedimiento según la invención, el silano de la fórmula II y el silano de la fórmula III se pueden emplear ventajosamente en una proporción molar de 1 : 1, respectivamente con más/menos 0,5, de 0,5 : 1,5 a 1,5 : 0,5, no debiéndose pasar por alto en especial también los valores numéricos intermedios 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,1; 1,2; 1,3, así como 1,4.

10 Los alcoholes preferentes corresponden al alcohol de hidrólisis, que se produce mediante hidrólisis y/o condensación al menos parcial. Se deben citar etanol o metanol. Para el especialista es obvio que la reacción se puede efectuar también en presencia de otro disolvente habitual, siendo preferentes aquellos que se pueden destilar fácilmente, y preferentemente por completo, éstos pueden ser, a modo de ejemplo pero no de manera concluyente, éteres, cetonas, hidrocarburos o ésteres. No obstante, también pueden ser disolventes convenientes acetato de etilo, THF, cetonas, éteres o hidrocarburos. Para el especialista es obvio que, por motivos económicos y de rentabilidad, se debe emplear como disolvente un alcohol que se forme también como alcohol de hidrólisis. Por lo tanto, en principio también se pueden emplear mezclas de alcoholes. En todas las variantes del procedimiento, el disolvente y el alcohol producido en la reacción se eliminan de la mezcla de reacción preferentemente mediante destilación.

20 En el procedimiento según la invención, la viscosidad de la composición se ajusta preferentemente a un valor menor o igual a 3.000 mPa s, en especial a un valor menor o igual a 1000 mPa s, preferentemente a un valor menor o igual a 500 mPa s hasta aproximadamente en 10 mPa s, de modo especialmente preferente en aproximadamente 1 a 5 mPa s o 3 a 6 mPa s, con una amplitud de oscilación de más/menos 0,5 mPa s.

25 Además, en el procedimiento se puede poner en contacto la composición que contiene oligómeros de siloxano olefínicos, en especial el producto de cola, preferentemente tras la eliminación destilativa del disolvente y/o alcohol, con un intercambiador iónico, en especial un intercambiador aniónico, preferentemente un intercambiador iónico aminofuncional, para reducir ulteriormente el contenido en cloro. En este paso del procedimiento es ventajoso que, mediante estas medidas, al contrario que en una destilación, no se modifica el grado de oligomerización y/o ramificación del producto. En el caso de una destilación se efectuó forzosamente una separación del oligómero de siloxano en productos de punto de ebullición bajo, medio y elevado (cola). Mediante el empleo del intercambiador iónico según la invención, el grado de oligomerización de los oligómeros de siloxano se mantiene, y el contenido en cloruro se puede reducir adicionalmente.

35 Mediante la puesta en contacto con un intercambiador iónico, en especial un intercambiador aniónico básico, el contenido en cloruro, o bien el contenido en cloro en ppm en peso de los oligómeros de siloxano olefínicos, se puede reducir al menos en un 80 % respecto a los oligómeros de siloxano alimentados al intercambiador iónico. De modo más preferente, el contenido en cloro en ppm en peso de los oligómeros de siloxano olefínicos respecto a los oligómeros de siloxano alimentados se reduce al menos en un 85 %, preferentemente al menos en un 90 %, de modo especialmente preferente al menos en un 92 %, en especial al menos en un 95 %, y de modo más preferente al menos en un 98 %. Según oligómero de siloxano con funcionalidad olefínica y en función de la concentración de partida de cloro, de la velocidad de flujo y del tiempo de contacto con el intercambiador aniónico, se puede reducir el contenido en cloro preferentemente a menos de 100 mg/kg, preferentemente a menos de 50 mg/kg, de modo más preferente a menos de 25 mg/kg.

40 En el caso de oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica con un contenido en cloro, con cloro hidrolizable, en especial alquilalcoxisilanos con funcionalidad cloro y/o alquilalcoxisilanos con HCl, el contenido en cloruro hidrolizable, preferentemente a velocidades de flujo de 0,01 m/h a 15 m/h, preferentemente hasta 5 m/h, en especial hasta 2,5 m/h, se puede reducir al menos en un 80 %, en especial al menos en un 85 %, preferentemente al menos en un 90 %, de modo especialmente preferente al menos en un 92 %, en especial al menos en un 95 %, y de modo más preferente al menos en un 98 %, no condensándose ulteriormente en este caso en especial los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, y presentando la columna de intercambio aniónico preferentemente un diámetro de 3 cm y una altura de 15 cm. También a velocidades de flujo de hasta 10 m/h se obtienen muy buenos resultados de una reducción de cloro hidrolizable de hasta un 80 %.

45 En el procedimiento según la invención, el intercambiador aniónico presenta un polímero soporte con grupos alquilamonio cuaternarios y/o con grupos dialquilamino terciarios, presentando en especial los grupos alquilamonio cuaternarios esencialmente iones hidróxido como contraiones y/o presentándose los grupos dialquilamino terciarios en forma de base libre. En este caso es especialmente preferente que el intercambiador aniónico básico sea un copolímero de estireno-divinilbenceno con grupos dialquilamonio, en especial en forma de OH, y/o un copolímero de estireno-divinilbenceno con grupos dialquilamino en forma de base libre. En el caso de empleo de intercambiadores

- aniónicos básicos con un copolímero de estireno-divinilbenceno con grupos alquilamonio en forma de cloruro, los cloruros se transforman en la forma de OH antes de empleo, a modo de ejemplo con una disolución de hidróxido alcalino. Como disoluciones de hidróxido alcalino se emplean preferentemente disoluciones acuosas de hidróxido potásico, hidróxido sódico, o también otras bases solubles en agua o agua-alcohol, como amoniaco o carbonatos alcalinos, a modo de ejemplo Na_2CO_3 . En este caso, tras la transformación del intercambiador aniónico en forma de OH, antes de la puesta en contacto con los oligómeros de siloxano olefinicos se pone en contacto el intercambiador aniónico con un alcohol, en especial para desplazar agua excedente. Como alcohol se emplea preferentemente el alcohol que se formaría mediante hidrólisis de los respectivos grupos alcoxi. En el caso de los grupos metoxi metanol o etanol en grupos etoxi en el alcoxisilano.
- Se consideran grupos amonio cuaternarios tanto grupos con funcionalidad alquilamonio, como también grupos con funcionalidad N-alquilimina, como grupos N-alquilpiridinio. Grupos alquilo apropiados contienen 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 4 átomos, y son preferentemente grupos metilo o etilo. Según la invención, los intercambiadores aniónicos débilmente básicos están cargados con iones hidróxido, y presentan en especial grupos que contienen nitrógeno.
- Sorprendentemente ha resultado que, debido a la reducción ulterior del contenido en cloro, los oligómeros de siloxano funcionales obtenidos mediante el procedimiento según la invención son claramente más estables frente a una hidrólisis, aunque ya no se puedan destilar, al contrario que hasta la fecha. De este modo, los oligómeros de siloxano según la invención se muestran más estables que los oligómeros conocidos y, al mismo tiempo, su contenido en VOC es claramente reducido frente a los oligómeros del estado de la técnica.
- El contenido en disolventes, estable ventajosamente durante un intervalo de tiempo de 6 a 12 meses, como VOC, en especial en alcohol libre, respecto a la composición total, se sitúa preferentemente por debajo de un 2 % en peso, en especial en un valor menor o igual a un 1 % en peso, de modo especialmente preferente en un valor menor o igual a un 0,4 % en peso, preferentemente en un valor menor o igual a un 0,3 % en peso hasta el límite de identificación.
- Son compuestos de la fórmula II empleables en el procedimiento según la invención: viniltrióxosilano, viniltrimetoxisilano, aliltrióxosilano, aliltrimetoxisilano, buteniltrióxosilano, buteniltrimetoxisilano, ciclohexenilalquiltrimetoxisilano, en especial ciclohexenil-2-etiltrimetoxisilano, ciclohexadienil-C1 a C8-alquiltrimetoxisilano o ciclohexadienil-2-etiltrimetoxisilano, ciclohexenil-2-etiltrimetoxisilano, 3'-ciclohexenil-2-etiltrimetoxisilano, ciclohexadienil-C1 a C8-alquiltrimetoxisilano o ciclohexadienil-2-etiltrimetoxisilano, ciclohexenil-2-etiltrimetoxisilano, de modo más preferente 3'-ciclohexenil-2-etiltrimetoxisilano y/o 3'-ciclohexenil-2-etiltrimetoxisilano, ciclohexenodienilalquiltrimetoxisilano, hexeniltrióxosilano, hexeniltrimetoxisilano, etilhexeniltrimetoxisilano, etilhexeniltrióxosilano, octeniltrióxosilano, octeniltrimetoxisilano, siendo especialmente preferentes los sustituidos con metoxi.
- Son compuestos de alquilalcoxisilano de la fórmula III empleables preferentemente: compuestos de la fórmula III con $y = 0$ o 1 , correspondiendo B a un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono, en especial con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente un resto metilo, etilo, de modo especialmente preferente n-propilo, iso-propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, hexadecilo u octadecilo, R^2 a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 15 átomos de carbono, en especial con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente un grupo metilo, etilo, de modo especialmente preferente un resto n-propilo, iso-propilo y/u octilo, R^3 a un resto alquilo lineal y/o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono, de modo especialmente preferente un resto metilo, etilo y/o isopropilo o n-propilo. De modo especialmente preferente, B es un grupo metilo, etilo, propilo, octilo, hexadecilo u octadecilo, y R^4 es un resto metilo o etilo y R^1 es un resto metilo o etilo, siendo especialmente preferentes los sustituidos con metoxi.
- Son compuestos de la fórmula III preferentes citados como ejemplos: metiltrimetoxisilano, metiltrióxosilano (MTES), propiltrimetoxisilano (PTMO), dimetildimetoxisilano (DMDMO), dimetildietoxisilano, propilmetildimetoxisilano, propilmetildietoxisilano, iso-propiltrióxosilano, n-propiltrióxosilano, n-octil-metil-dimetoxisilano, n-hexil-metil-dimetoxisilano, n-hexil-metil-dietoxisilano, propil-metil-dietoxisilano, propil-metil-dietoxisilano, propiltrióxosilano, propiltrimetoxisilano, butiltrióxosilano, butiltrimetoxisilano, i-butiltrióxosilano, i-butiltrimetoxisilano, n-butiltrióxosilano, n-butiltrimetoxisilano, hexiltrióxosilano, pentiltrimetoxisilano, pentiltrióxosilano, hexiltrimetoxisilano, n-hexiltrimetoxisilano, iso-hexiltrióxosilano, iso-hexiltrimetoxisilano, heptiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, octiltrióxosilano, n-octiltrimetoxisilano, n-octiltrióxosilano, i-octiltrimetoxisilano, i-octiltrióxosilano, n-hexil-trietoxisilano, ciclohexil-trietoxisilano, n-propil-tri-n-butoxisilano, n-propil-trimetoxisilano, iso-propiltrimetoxisilano, heptiltrimetoxisilano, n-octiltrióxosilano, iso-octiltrióxosilano, undeciltrióxosilano, deciltrióxosilano, nonadeciltrióxosilano, dodeciltrióxosilano, $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ -trióxosilano, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ -trióxosilano o $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ -trióxosilano, n-octiltrimetoxisilano, iso-octiltrimetoxisilano, undeciltrimetoxisilano, deciltrimetoxisilano, nonadeciltrimetoxisilano, dodeciltrimetoxisilano, $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ -trimetoxisilano, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ -trimetoxisilano o $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ -trimetoxisilano, hexadeciltrióxosilano, hexadeciltrimetoxisilano, octadeciltrióxosilano, octadeciltrimetoxisilano, octadecilmetildietoxisilano, octadecilmetildimetoxisilano, hexadecilmetildimetoxisilano y/hexadecilmetildietoxisilano, así como

mezclas de estos silanos o una mezcla que comprende al menos dos de los silanos, así como productos de transesterificación.

5 Son combinaciones especialmente preferentes de compuestos de las fórmulas II, III, y en caso dado IV, para la producción de oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, o bien los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica obtenibles a partir de los mismos, produciéndose oligómeros de siloxano preferentemente sin adición de compuestos de la fórmula IV: en este caso, en el procedimiento para la producción de oligómeros de siloxano se emplean respectivamente los compuestos incluidos en punto y coma: viniltriétoxosilano (VTEO);
 10 viniltrimetoxosilano (VTMO); viniltriétoxosilano y tetraétoxosilano; viniltrimetoxosilano y tetrametoxosilano; viniltriétoxosilano y metiltriétoxosilano; viniltriétoxosilano, metiltriétoxosilano y tetraétoxosilano (TEOS); viniltrimetoxosilano y metiltrimetoxosilano; viniltrimetoxosilano, metiltrimetoxosilano y tetraétoxosilano o tetrametoxosilano; viniltriétoxosilano y etiltriétoxosilano; viniltriétoxosilano, etiltriétoxosilano y tetraétoxosilano; viniltrimetoxosilano y etiltrimetoxosilano; viniltrimetoxosilano, etiltrimetoxosilano y tetraétoxosilano o tetrametoxosilano; viniltriétoxosilano y propiltriétoxosilano; viniltriétoxosilano, propiltriétoxosilano y tetraétoxosilano; viniltrimetoxosilano y propiltrimetoxosilano; viniltrimetoxosilano, propiltrimetoxosilano y tetraétoxosilano o tetrametoxosilano; viniltriétoxosilano y iso-butiltriétoxosilano;
 15 viniltriétoxosilano, iso-butiltriétoxosilano y tetraétoxosilano; viniltrimetoxosilano y iso-butiltrimetoxosilano; viniltrimetoxosilano, iso-butiltrimetoxosilano y tetrametoxosilano; viniltrimetoxosilano y heptiltrimetoxosilano; viniltrimetoxosilano y heptiltriétoxosilano; viniltrimetoxosilano y hexiltrimetoxosilano; viniltrimetoxosilano y hexiltriétoxosilano; viniltriétoxosilano y octiltriétoxosilano; viniltriétoxosilano, octiltriétoxosilano y tetraétoxosilano; en especial con viniltriétoxosilano y tetraétoxosilano en proporción de 1 : 0,20 bis 1 : 0; viniltrimetoxosilano y octiltrimetoxosilano; viniltrimetoxosilano, octiltrimetoxosilano y tetrametoxosilano; en especial con viniltrimetoxosilano y tetrametoxosilano en proporción de 1 : 0,2 bis 1 : 0; viniltriétoxosilano y hexadeciltriétoxosilano; viniltrimetoxosilano y hexadeciltrimetoxosilano; viniltriétoxosilano y tetrametoxosilano en proporción de 1 : 0,2 bis 1 : 0 y hexadeciltriétoxosilano; viniltrimetoxosilano y tetrametoxosilano en proporción de 1 : 0,2 bis 1 : 0 y hexadeciltrimetoxosilano.

25 Asimismo, en el procedimiento según la invención se emplean de modo especialmente preferente, independientemente en cada caso, un grupo ciclohexenil-2-etiltrialcoxosilano, 3'-ciclohexenil-2-etiltrialcoxosilano o ciclohexadienil-C1 a C8-alkileno. De manera alternativa, igualmente de modo especialmente preferente, como combinaciones en el procedimiento según la invención, independientemente en cada caso, se pueden hacer reaccionar al menos un ciclohexenil-2-etiltrialcoxosilano; 3'-ciclohexenil-2-etiltrialcoxosilano o grupos
 30 ciclohexadienil-C1 a C8-alkileno con uno de los alquilalcoxosilanos citados anteriormente.

Procedimientos especialmente preferentes se basan en la reacción de, o bien oligómeros de siloxano preferentes son obtenibles mediante la reacción de a) viniltriétoxosilano, b) viniltrimetoxosilano, c) viniltriétoxosilano y propiltriétoxosilano, viniltrimetoxosilano y propiltrimetoxosilano, viniltrimetoxosilano y propiltriétoxosilano o viniltriétoxosilano y propiltrimetoxosilano, o se hacen reaccionar a), b), c), independientemente en cada caso, con
 35 tetraétoxosilano, o a), b) y c), independientemente en cada caso, con tetrametoxosilano.

De manera adicional o alternativa a una de las características citadas anteriormente, en el procedimiento también se puede emplear como adyuvante de elaboración al menos un aceite de silicona, como polidimetilsiloxano, parafina, aceite de parafina, o una mezcla que contiene uno de estos adyuvantes de elaboración. Un adyuvante de elaboración especialmente preferente es polidimetilsiloxano, preferentemente con una viscosidad cinemática de
 40 aproximadamente 150 a 400 mm²/s, alternativas especialmente preferentes presentan una viscosidad de alrededor de 200 mm²/s o de alrededor de 350 mm²/s.

También es objeto de la invención el siguiente procedimiento para la producción de la composición, así como una composición obtenible según este procedimiento, que es especialmente pobre en cloro, de modo preferente con los siguientes pasos individuales,

45 1) preferentemente se disponen al menos un alcoxosilano con funcionalidad olefínica de la fórmula II, y en caso dado un alcoxosilano de la fórmula III, y en caso dado un alcoxosilano de la fórmula IV, en caso dado como mezcla, en caso dado se añade un disolvente para la dilución, preferentemente el alcohol correspondiente, para dar el alcohol de hidrólisis.

50 2) se añade al menos un catalizador ácido de hidrólisis, o bien condensación, como HCl, un ácido carboxílico orgánico saturado o insaturado, y se ajusta una proporción molar definida de agua respecto a grupos alcoxi de los alcoxosilanos. En este caso se ajusta preferentemente un valor de pH menor que 7, preferentemente de 1 a 6, de modo más preferente de 3 a 5. En caso dado, alternativamente se puede producir una mezcla (1+2) que contiene al menos uno de los silanos de la fórmula II, III, y en caso dado IV, en caso dado con un alcohol en una cantidad ponderal de 0,2 a 8 veces, preferentemente 0,2 a 1,0 veces, respecto a los silanos de las fórmulas II, III, y en caso
 55 dado IV, en especial metanol o etanol, según alcoxosilano empleado, y una cantidad de agua definida, estando disuelto preferentemente al menos un catalizador ácido de hidrólisis, o bien condensación, como HCl, en la cantidad

de agua definida. En este caso se ajusta preferentemente un valor de pH menor que 7, preferentemente de 1 a 6, de modo más preferente de 3 a 5.

También es objeto de la invención el siguiente procedimiento para la producción de la composición, así como una composición obtenible según este procedimiento, que es especialmente pobre en cloro, preferentemente con los siguientes pasos individuales,

1) se disponen al menos un alcoxisilano con funcionalidad olefínica de la fórmula II, y opcionalmente un alcoxisilano de la fórmula III, y opcionalmente, de manera independiente en cada caso, adicionalmente y en caso dado un alcoxisilano de la fórmula IV, disponiéndose los alcoxisilanos preferentemente como mezcla,

2) se añade una mezcla que comprende disolvente, agua y HCl como catalizador ácido de hidrólisis y/o condensación, siendo el disolvente el correspondiente alcohol, para dar el alcohol de hidrólisis, y se ajusta una proporción molar definida de agua respecto a grupos alcoxi de los alcoxisilanos de 1 : 2,57 a 1 : 5,0, preferentemente 1 : 3,0 a 1 : 4,5, empleándose el alcohol preferentemente en una cantidad ponderal de 0,2 a 8 veces respecto a los silanos de las fórmulas II, III, y opcionalmente IV, preferentemente 0,2 a 3,0 veces. Además es preferente una cantidad ponderal de alcohol de 0,2 a 1,5 veces, en especial 0,2 a 1,0 vez, de modo especialmente preferente 0,3 a 0,8 veces respecto al peso de silanos de las fórmulas II, III, y opcionalmente IV.

A tal efecto se hacen reaccionar alcoxisilanos y agua preferentemente en un depósito, como una caldera de agitación, bajo entremezclado. La cantidad de agua definida se puede dosificar continuamente o con al menos una interrupción durante un intervalo de tiempo de 1 a 1.000 minutos. La temperatura de la mezcla de reacción se ajusta preferentemente a 5 hasta 90°C para la reacción, preferentemente a 20 hasta 55°C, preferentemente a 30 hasta 40°C, o a aproximadamente 35°C. Tras la adición de la mezcla se aumenta ulteriormente la temperatura de la mezcla de reacción formada, en especial se ajusta a temperatura de reflujo del alcohol. A modo de ejemplo mediante calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura de 40 a 80°C, preferentemente de 50 a 80°C, de modo especialmente preferente a 55 hasta 80°C, según la invención aproximadamente a la temperatura de ebullición del alcohol.

La mezcla de reacción puede reaccionar posteriormente durante un intervalo de tiempo de al menos 10 minutos a 36 horas, preferentemente 10 minutos a 8 horas, a una temperatura de reacción de 5 a 80°C, preferentemente 40°C a 80°C, preferentemente bajo entremezclado, a modo de ejemplo bajo agitación.

3) una vez concluida la reacción se separa el alcohol. Preferentemente se calienta varias horas, a modo de ejemplo aproximadamente 2 a 10 horas, preferentemente 3 a 5 horas, de modo especialmente preferente alrededor de 3,5 horas bajo reflujo, y a continuación

4) se separa por destilación el alcohol que comprende el alcohol de hidrólisis y el alcohol empleado, así como agua en caso dado, preferentemente bajo vacío y a temperatura elevada, preferentemente hasta que la mezcla de reacción, o bien la composición obtenida, está sensiblemente exenta de disolventes, en especial exenta de alcohol.

La destilación del alcohol se efectúa preferentemente a una temperatura de ebullición de 0°C a 100°C y a una presión de 300 bar a 1 mbar, en este caso se separa por destilación simultáneamente HCl, de modo más preferente a 40°C hasta 100°C y a una presión de 250 bar a 10 bar. Se obtiene la composición de oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica según la invención.

Para el especialista es obvio que los oligómeros de siloxano funcionales producidos de este modo se pueden diluir, o también mezclar o componer con un polímero, como un polímero básico termoplástico, como PE, PP o un elastómero, como EVA, según aplicación deseada. Otros polímeros básicos y elastómeros termoplásticos son los citados a modo de ejemplo a continuación, el especialista sabe que son apropiados generalmente todos los polímeros básicos, o bien polímeros o elastómeros termoplásticos. Para el especialista son conocidos agentes diluyentes habituales para alcoxisiloxanos, en este caso se deben citar, a modo de ejemplo, alcoholes, éteres, cetonas, hidrocarburos, o también mezclas de los mismos. Por lo tanto, las composiciones de oligómeros de siloxano funcionales se pueden producir, según aplicación deseada, como concentrado o también como composición diluida de un 99,9 a un 0,001 % en peso, así como todos los valores intermedios, de oligómeros de siloxano funcionales en la composición total. Diluciones preferentes contienen un 10 a un 90 % en peso de oligómeros de siloxano funcionales, de modo especialmente preferente un 20 a un 80 % en peso, son más preferentes un 30 a un 70 % en peso.

Se entiende por polímeros básicos termoplásticos en el sentido de la invención en especial acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliamidas (PA), metacrilato de polimetilo (PMMA), policarbonato (PC), polietileno (PE), como LDPE,

LLD-PE, m-PE, polipropileno (PP), poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), cloropreno, así como los copolímeros basados en unidades etileno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), EPDM o EPM y/o celuloide o polímeros copolimerizados con silano, y, a modo de ejemplo, polímeros básicos producidos a partir de monómeros insaturados funcionales, incluyendo silanos, como VTMO, VTEO, y monómeros como etileno y otras olefinas, compuestos precursores monoméricos y/o prepoliméricos de estos polímeros básicos, como etileno, propileno. Se pueden seleccionar otros elastómeros preferentes a partir de la serie caucho de etileno-propileno (EPR), caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho natural (NR), caucho de copolímero de acrilato (ACM), caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR) y/o caucho de polibutadieno (BR).

También son objeto de la invención composiciones obtenibles conforme al procedimiento según la invención, que contienen oligómeros de siloxano de funcionalidad olefínica, en especial oligómeros de siloxano cuya media ponderal de peso molecular (Mw) es mayor o igual a 315 g/mol, y preferentemente cuya media numérica de peso molecular (Mn) es mayor o igual a 300 g/mol, situándose en especial la polidispersividad como cociente de Mw/Mn en 1,05 a 1,25, de modo especialmente preferente en 1,05 a 1,20. De modo más preferente, la media ponderal de peso molecular (Mw) es mayor o igual a 420 g/mol y la media numérica de peso molecular (Mn) es mayor o igual a 400 g/mol, situándose la polidispersividad como cociente de Mw/Mn en 1,05 a 1,25, de modo especialmente preferente en 1,05 a 1,17. En este caso es preferente además que las composiciones obtenibles presenten una cantidad mayor o igual a un 90 % (% de superficie, GPC) de oligómeros de siloxano con un peso molecular menor o igual a 1000 g/mol. Las composiciones obtenibles de este modo se pueden diluir fácilmente con un agente diluyente en cualquier momento. Debido al procedimiento, se puede obtener una composición que muestra un valor de pH ácido en presencia de humedad. El valor de pH se puede situar habitualmente entre 2 y 6.

Al mismo tiempo, de modo preferente, el contenido en cloruro total de estas composiciones es ventajosamente menor o igual a 250 mg/kg, en especial menor o igual a 80 mg/kg, de modo más preferente menor o igual a 50 mg/kg, respecto a la composición total.

Para permitir una distribución rápida en la extrusora sin sufrir pérdidas de masa demasiado elevadas en las extrusoras calientes se debe mantener una proporción equilibrada de peso molecular Mw respecto a temperatura de TGA a la que se produce un 5 % o un 50 % de pérdida de masa. Los compuestos citados con anterioridad muestran habitualmente una pérdida de masa de un 50 % a temperaturas claramente por encima de 200°C, en especial por encima de 220°C. Por lo tanto, las composiciones según la invención muy convenientemente apropiadas para aplicación en extrusoras, y permiten simultáneamente una rápida distribución de los oligómeros de siloxano en los termoplásticos debido al peso molecular ajustado de manera muy limitada. También las estructuras T ligeramente aumentadas en los siloxanos contribuyen a esta buena distribución, o bien dispersabilidad, ya que las moléculas son más compactas.

También es objeto de la invención el empleo de la composición según la invención o de las composiciones producidas conforme al procedimiento según la invención como agente adhesivo, como agente reticulante mediante copolimerización por injerto y/o condensación hidrolítica de modo conocido en sí, para la producción de polímeros injertados con oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, prepolímeros y/o de polímeros con cargas minerales (compuestos), en especial en la producción de termoplásticos o elastómeros, preferentemente de termoplásticos con cargas minerales, elastómeros o de prepolímeros de los mismos, para el injerto o en la polimerización de poliolefinas termoplásticas, como agentes desecantes, en especial como capturadores de agua para masas de sellado de silicona, en polímeros reticulables para la producción de cables, para la producción de polímeros reticulables, como fase oleaginosa en una emulsión y/o junto con organosilanos u organopolisiloxanos. Para el empleo común según la invención de la composición con organosilanos u organosiloxanos se hace referencia completamente a la manifestación del documento EP 1 205 481 B1, en especial al contenido divulgativo del párrafo [0039], y a la lista de organosilanos y organosiloxanos dada a conocer en la misma. Además, las composiciones según la invención se emplean ventajosamente para la modificación con cargas (revestimiento de cargas), la modificación con resina (aditivo), la modificación superficial (funcionalización, hidrofobización), como componente en sistemas de revestimiento (en especial sistemas sol-gel o sistemas híbridos), para la modificación de materiales catódicos y anódicos en baterías, como líquido electrolítico, como aditivo en líquidos electrolíticos, para la modificación de fibras, en especial fibras de vidrio y fibras naturales, así como para la modificación de materiales textiles, para la modificación de cargas para la industria de materiales sintéticos, como agentes de protección estructural o componente en agentes de protección estructural, como aditivo para masas de endurecimiento mineral, para la modificación de madera, fibras de madera y celulosa. Además, el contenido divulgativo total del documento DE 10 2011 086 862.3 con el día de solicitud 22.11.2011, presentado en la Oficina Alemana de Patentes y Marcas, se incluye en el contenido de la presente invención.

La invención se explica más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos sin limitarla a los mismos.

Ejemplos:

5 Determinación del peso molecular: la determinación de masas molares, o bien del peso molecular, así como de la distribución de masas molares, se puede efectuar por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). El procedimiento de análisis por GPC se describe detalladamente, entre otros, en "Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography", Andre Striegel et al, editorial Wiley & Sons, 2ª edición 2009. En este caso, para el calibrado de los métodos para análisis de siloxano como estándar se puede emplear, a modo de ejemplo, diviniltetrametoxidisiloxano o divinilteraetoxidisiloxano. Los datos porcentuales respecto a los oligómeros de siloxano olefínicos en el presente documento corresponden a una indicación en porcentaje de superficie, que se pueden determinar a partir de análisis por GPC. Columnas empleadas en técnica de análisis MZ: columnas: 50x8,0 mm, MZ-Gel SDplus (copolímero de estireno/divinilbenceno con grado de reticulación elevado, forma de partículas esférica), porosidad 50A (angstrom, Å), 5 µm (micrómetros) (columna previa), 300x8,0 mm, MZ-Gel SDplus, porosidad 50A (angstrom, Å), 5 µm, 300x8,0 mm, MZ-Gelplus, porosidad 100A (angstrom, Å), 5 µm, 300x8,0mm, MZ-Gel SDplus, porosidad 500A (angstrom, Å), 5 µm; agente eluyente y bomba de flujo: metilcetona (MEK) a 1 ml/min, sustancia estándar: patrón interno - 1 g/l de etilbenceno en disolución de muestra al 1 %. El aparato de medición se calibra previamente frente a la sustancia respectiva (monómero, dímero, trisiloxano, etc.). Aparato de medición de Agilent: 1100 series bomba isotáctica G1310A, 1100 series horno de columnas G1316A, 1100 series RID detector G1362A, inyector manual G1328A, 15 desgasificador de vacío G1322A, software de GPC (PSS WinGPC Unity).

Determinación del contenido en cloro, o bien del valor de cloruro total: en una bomba de calorímetro se disgrega el silano con oxígeno, y a continuación se hidroliza con ácido acético y ácido fluorhídrico. En la disolución obtenida se determina el contenido en cloruro mediante titración con una disolución de nitrato de plata definida previamente.

20 Determinación del contenido en cloro, así como del cloruro hidrolizable: tras hidrólisis con ácido acético se determina el contenido en cloruro mediante titración con una disolución de nitrato de plata bien definida.

Determinación del contenido en SiO₂ – método de crisol: el contenido en SiO₂ se determina mediante disgregación ácida con ácido sulfúrico concentrado y subsiguiente evaporación mediante fluorinación.

25 Analítica por GC: en el ámbito de la analítica estándar por GC, bastante conocida por el especialista, el contenido en monómeros se determina mediante un calibrado apropiado, y en caso dado patrón interno.

Espectroscopía de ²⁹Si-NMR: para la determinación del contenido en monómeros, así como de estructuras M, D y T, se puede emplear espectrometría de ²⁹Si-NMR, asimismo bastante conocida por el especialista.

Determinación de la viscosidad dinámica: la determinación de la viscosidad dinámica se llevó a cabo según DIN 53015.

30 Alcohol tras hidrólisis: se mezcla una cantidad definida de una muestra con ácido sulfúrico (al 25 %). A continuación se añade una cantidad definida de agua y se neutraliza con hidróxido sódico (al 20 %). Tras la puesta en práctica de una destilación de vapor de agua se determina el contenido en alcohol frente a un patrón interno por medio de GC (sec-butanol, HP 5890 con integrador HP 3396, 1 ml/min).

35 Determinación del punto de inflamación: DIN EN ISO 13736 (enero 2009), DIN EN ISO 2719 (septiembre 2003). Los puntos de inflamación por encima de 40°C se determinan por medio de la norma DIN EN ISO 2719 (= DIN 51758 = EN 22719) y entre -30°C y +40°C según la norma DIN EN ISO 13736 (= DIN 51755).

Contenido en agua: Karl-Fischer (DIN 51777)

40 TGA: en el TGA (análisis termogravimétrico) se coloca una muestra a analizar en un crisol en una balanza. La propia muestra se encuentra en un horno calentable durante la medición. El crisol está abierto habitualmente (sin tapa o tapa con orificios). El interior del horno se barre con un gas inerte (N₂) para evitar posibles reacciones ocasionadas por el contacto con oxígeno.

Aparato: TG 209 de la firma Netzsch, intervalo de temperaturas: RT hasta aproximadamente 1000°C

45 Tasa de calefacción: 10 K/min, pesada: aproximadamente 10 - 12 mg, crisol: platino con orificio en la tapa. Se encuentran otras informaciones sobre el análisis por TGA, a modo de ejemplo, en el libro de texto de Internet: Moderne Pharmazeutische Technologie 2009, Cornelia M. Keck, Reiner H. Müller, Kapitel 3.5, Thermoanalyse, Lothar Schwabe, FU Berlin, página 76, Fig.: 5, <http://pharmazie-lehrbuch.de/Moderne%20Pharmazeutische%20Technologie.pdf>, u otros libros de texto sobre métodos analíticos.

Tipo de sustancia	Denominación
Silano	Viniltrimetoxisilano (VTMO)
	Viniltriethoxisilano (VTEO)
	Propiltriethoxisilano (PTEO)
Alcohol	Metanol
	Etanol
Ácido	Ácido clorhídrico al 37%
Aceite de silicona	AK 350 (Wacker)
Estabilizador	Irganox 1010
Peróxido	Peróxido de dicumilo

Tabla 1: resumen de materias primas empleadas.

Ejemplo 1: oligómero deVTMO-siloxano – proporción agua respecto a alcoxi 1 : 3,7 - V087

5 Oligómero de viniltrimetoxisilano: se dispusieron 220 g de viniltrimetoxisilano en un matraz de reacción. Se mezclaron 95 g de metanol con 21 g de agua y 0,4 g de ácido clorhídrico al 20 %, y se trasladaron éstos a un embudo de goteo. A una temperatura de aproximadamente 25°C se añadió gota a gota lentamente al vinilsilano desde el embudo de goteo. Una vez concluida la adición se calentó el baño de aceite a 85°C, de modo que se llevó a ebullición el metanol bajo reflujo. Después de un tiempo de reacción de aproximadamente tres horas se destiló el metanol a la temperatura de baño de aceite citada y en un vacío de aproximadamente 150 a 180 mbar. Para la separación ulterior de metanol se ajustó el vacío a menos de 1 mbar.

10 Ejemplo 2: oligómero de VTEO-siloxano – proporción agua respecto a alcoxi 1 : 3,7 – V088

15 Oligómero de viniltriethoxisilano: se dispusieron 195 g de viniltriethoxisilano en un matraz de reacción. Se mezclaron 93 g de metanol con 14,8 g de agua y 0,2 g de ácido clorhídrico al 20 %, y se trasladaron éstos a un embudo de goteo. A una temperatura de aproximadamente 25°C se añadió gota a gota lentamente al vinilsilano desde el embudo de goteo. Una vez concluida la adición se calentó el baño de aceite a 85°C, de modo que se llevó a ebullición el etanol bajo reflujo. Después de un tiempo de reacción de aproximadamente tres horas se destiló el etanol a la temperatura de baño de aceite citada y en un vacío de aproximadamente 150 a 180 mbar. Para la separación ulterior de metanol se ajustó el vacío a menos de 1 mbar.

Ejemplo 3: oligómero de PTEO/VTEO-siloxano – proporción agua respecto a alcoxi 1: 4,0 - V089

20 Cooligómero de propiltriethoxisilano con viniltriethoxisilano: se dispusieron 98 g de viniltriethoxisilano y 100 g de propiltriethoxisilano en un matraz de reacción. Se mezclaron 87 g de etanol con 13 g de agua y 0,2 g de ácido clorhídrico al 20 %, y se trasladaron éstos a un embudo de goteo. A una temperatura de aproximadamente 25°C se añadió gota a gota lentamente al vinilsilano desde el embudo de goteo. Una vez concluida la adición se calentó el baño de aceite a 85°C, de modo que se llevó a ebullición el metanol bajo reflujo. Después de un tiempo de reacción de aproximadamente tres horas se destiló el etanol a la temperatura de baño de aceite citada y en un vacío de aproximadamente 150 a 180 mbar. Para la separación ulterior de etanol se ajustó el vacío a menos de 1 mbar.

Ejemplo 4: oligómero de VTEO/PTEO-siloxano – proporción agua respecto a alcoxi 1 : 4,8 - V097

- 5 Puesta en práctica: en un aparato de cuatro bocas de 2 l con refrigeración de agua y agitador magnético se dispusieron 190,3 g de VTEO y 206,2 g de PTEO (propiltriétoxissilano). A continuación se añadió con dosificación una mezcla de etanol, agua bidestilada y ácido clorhídrico (37 %) a 35°C y presión ambiental. Tuvo lugar una reacción exotérmica. La dosificación se interrumpió cuando la temperatura ascendía por encima de 60°C. El tiempo de reacción total ascendía a 5 horas de agitación, comenzando a 79°C tras dosificación completa de la mezcla de H₂O/EtOH/HCl. Tras el tiempo de reacción se destiló el alcohol a hasta 100°C y 100 mbar en el evaporador rotatorio. Una vez alcanzados 100 mbar se mantuvo éste aún 15 minutos antes de descargar la instalación. La cola obtenida era un oligómero de siloxano funcionalizado con propilo y vinilo de VTEO y PTEO (VTEO/PTEO-siloxano).

Sustancia	Pesada
VTEO	190,3 g
PTEO	206,2 g
Agua	22,7 g
Etanol	174,6 g
Ácido clorhídrico	0,19 g

Tabla 2: materias primas V097

- 10 Ejemplo 5: oligómero de VTEO/PTEO-siloxano – proporción agua respecto a alcoxi 1 : 4,0 - V098

- 15 Puesta en práctica: en un aparato de cuatro bocas de 2 l con refrigeración de agua y agitador magnético se dispusieron viniltrimetoxissilano (VTEO) y propiltriétoxissilano (PTEO). A continuación se añadió con dosificación una mezcla de etanol, agua bidestilada y ácido clorhídrico (37 %) a 35°C y presión ambiental. Tuvo lugar una reacción exotérmica. La dosificación se interrumpió cuando la temperatura ascendía por encima de 60°C. El tiempo de reacción total ascendía a 5 horas de agitación, comenzando a 79°C tras dosificación completa de la mezcla de H₂O/EtOH/HCl. Tras el tiempo de reacción se destiló el alcohol a hasta 100°C y 100 mbar en el evaporador rotatorio. Una vez alcanzados 100 mbar se mantuvo éste aún 15 minutos antes de descargar la instalación. La cola obtenida era un oligómero de VTEO-/PTEO-siloxano.

Sustancia	Pesada
VTEO	190,3
PTEO	206,4g
Agua	27,2g
Etanol	175,1g
Ácido clorhídrico	0,19g

Tabla 3: materias primas V098

Ejemplo 6: oligómero de VTEO/PTEO/TEOS-siloxano- proporción agua respecto a alcoxi 1 : 5,0 (5,1) - V099

- 5 Puesta en práctica: en un aparato de cuatro bocas de 2-1 con refrigeración de agua y agitador magnético se dispusieron 190,3 g de VTEO, 206,4 g de PTEO y 20,9 g de tetraetoxisilano. A continuación se añadió con dosificación una mezcla de etanol, agua bidestilada y ácido clorhídrico (37 %) a 35°C y presión ambiental. Tuvo lugar una reacción exotérmica. La dosificación se interrumpió cuando la temperatura ascendía por encima de 60°C. El tiempo de reacción total ascendía a 5 horas de agitación, comenzando a 79°C tras dosificación completa de la mezcla de H₂O/EtOH/HCl. Tras el tiempo de reacción se destiló el alcohol a hasta 100°C y 100 mbar en el evaporador rotatorio. Una vez alcanzados 100 mbar se mantuvo éste aún 15 minutos antes de descargar la instalación. La cola obtenida era un oligómero de siloxano funcionalizado con vinilo y propilo con elementos estructurales Q, basado en VTEO, PTEO y tetraetoxisilano empleado para la hidrólisis selectiva y condensación, o bien cocondensación.
- 10

Sustancia	Pesada
Agua	22,7 g
Etanol	174,8 g
Ácido clorhídrico	0,19 g

Tabla 4: sustancias de empleo adicionales V099

Ejemplo 7: oligómero de VTMO/PTMO - siloxano - V079

- 15 Puesta en práctica: en un aparato de cuatro bocas de 2-l-con refrigeración de agua y agitador magnético se dispusieron los dos monómeros, 370,58 g de viniltrimetoxisilano y 514,20 g de propiltrimetoxisilano. A continuación se añadió con dosificación una mezcla de 540,20 g de metanol, 1,02 de ácido clorhídrico (20 %) y 80,28 g de agua completamente desalinizada a RT y temperatura ambiente en el intervalo de 10 minutos, pudiéndose observar un proceso exotérmico. La temperatura aumentó a aproximadamente 40°C. A continuación se calentó la carga a 100°C de temperatura de baño de aceite. El tiempo de reacción total ascendía a 5 horas. Tras el tiempo de reacción se destiló el alcohol bajo presión reducida (< 1 mbar) a 100°C de temperatura de baño de aceite. Se obtuvieron 596,30g de oligómero de siloxano.
- 20

Los rendimientos en los Ejemplos 1 a 7 se pudieron aumentar a más de un 99 % mediante el procedimiento según la invención.

- 25 Ejemplo comparativo 1: V078 - Ejemplo 1 del documento EP0518057 B1 –Producción de un cocondensado de viniltrimetoxisilano y metiltrimetoxisilano con una proporción molar grupos vinilo : metoxi de aproximadamente 1 : 3

5 Puesta en práctica: en un aparato de cuatro bocas de 2-l- con refrigerador de agua y agitador magnético se dispusieron 397,6 g de viniltrimetoxisilano (VTMO) y 244,6 g de metiltrimetoxisilano a 20 °C. La mezcla se añadió a una disolución, que contenía 2400 ppm de cloruro de hidrógeno, de 49,9 g de agua destilada en 332,8 g de metanol; a tal efecto se utilizó un embudo de goteo de 500 ml. Después de un total de 16 horas se destiló el metanol total, incluyendo HCl, a aproximadamente 300 mbar. Después se destiló la mezcla de oligómeros obtenida de este modo hasta una presión de aproximadamente 1 mbar y un intervalo de ebullición hasta 113°C. De este modo se obtuvieron 170 g de producto claro.

Sustancia	Proveedor	Pesada
VTMO	Evonik Degussa GmbH	397,6 g
MTMS	Evonik Degussa GmbH	244,6 g
Ácido clorhídrico 2400ppm	Merck (HCl 37%) agua bidest	49,9 g
Metanol	ROTH	332,8 g

Tabla 5: materias primas V078

10 Ejemplo comparativo 2: V081 - Ejemplo 6 del documento EP 0518057 B1 –Producción de un condensado de viniltrimetoxisilano con una proporción molar de grupos vinilo : metoxi de aproximadamente 1 : 1,75

15 Puesta en práctica: en un aparato de cuatro bocas de 2-l-con refrigerador de agua y agitador magnético se dispusieron 693,83 g de VTMO a 20 °C. La mezcla se añadió a una disolución, que contenía 1100 ppm de cloruro de hidrógeno, de 52,82 g de agua destilada en 351,53 g de metanol. A tal efecto se utilizó un embudo de goteo de 500 ml. La temperatura aumentó a aproximadamente 36°C en el intervalo de 26 minutos. Después de un total de 13 horas se destiló el metanol total, incluyendo ácido clorhídrico, en el intervalo de 2 – 3 horas a aproximadamente 300 mbar. Después se destiló la mezcla de oligómeros obtenida de este modo hasta una presión de aproximadamente 1 mbar y un intervalo de ebullición hasta 100°C. De este modo se obtuvieron 240 g de producto claro.

Sustancia	Proveedor	Pesada
VTMO	Evonik Degussa GmbH	693,7 g
Metanol		351,5 g
Ácido clorhídrico 1100ppm	Merck (HCl 37%) agua bidest	52,8 g

Tabla 6: materias primas V081

Ejemplos comparativos 3 a 5 análogos al Ejemplo 6, EP 0518057:

20 El procedimiento dado a conocer en el Ejemplo 6 se reelaboró respectivamente para el compuesto VTMO y se llevó a cabo como nueva variante para los compuestos VTEO, VTMO, así como para los cooligómeros VTMO y propiltrimetoxisilano (PTMO) y para viniltriétoxosilano (VTEO) con propiltriétoxosilano (PTEO). En este caso, los procedimientos se llevaron a cabo con cantidades equimolares en una magnitud de carga con 1000 g de referencia.

25 En un aparato de agitación de 2 l se dispusieron respectivamente los silanos a temperatura ambiente (viniltrimetoxisilano (V074), viniltriétoxosilano (V075), viniltrimetoxi- y propiltrimetoxisilano (V076), así como viniltriétiloxi- y propiltriétiloxisilano (V077). Se añadió con dosificación la mezcla de agua/alcohol (Ejemplos V074, V076, metanol; Ejemplos V075, V077 = etanol), que contenía respectivamente 1100 ppm (0,11%) de cloruro de hidrógeno. Se pudo observar un desarrollo de temperatura exotérmico en cada caso. En este caso, la temperatura ascendió respectivamente a 35-40°C. Después de 13 h de tiempo de reacción se extrajo el alcohol a 300 mbar de

ES 2 689 771 T3

presión absoluta en el intervalo de 3 horas. A continuación se destiló la propia mezcla de oligómeros a una presión < 0,1 mbar.

Número de ensayo	V074	V075	V076	V077
Notas: destilados	Ejemplo 6	VTEO nueva variante del Ejemplo 6 EP 0518057	VTMO/PTMO nueva variante del Ejemplo 6 EP 0518057	VTEO/PTEO nueva variante del Ejemplo 6 EP 0518057
Silano A	VTMO	VTEO	VTMO	VTEO
	631,50 g	614,46 g	307,01 g	301,35 g
Silano B			PTMO	PTEO
			340,35 g	326,74 g
Catalizador (ácido clorhídrico al 20 %)	2,02 g	2,12 g	1,86 g	2,04 g
Alcohol	320,02 g	348,69 g	305,24 g	335,55 g
Agua	46,46 g	34,74 g	45,53 g	34,32 g
Rendimiento (%), sobre moles de Si	37,40	93,75	76,02	89,62

Tabla 7: sustancias de empleo y rendimiento

Resultados de análisis

Ensayo	V081	V074	V075	V076	V077
Viscosidad 20°C [mPa·s]		2,1	2,3	3	2,6
TGA					
Pérdida de peso %		99,5%, s. r.	98,3%, (1.1)	99,5%, (1.2)	98,2% (1.3)
DTG 1 (2)		176°C y 196°C	196 °C	222 °C	209 °C
5 % de pérdida de masa a T =	111 °C	118 °C	135 °C	135 °C	131 °C
50 % de pérdida de masa a T =	164 °C	162 °C	197 °C	203 °C	202 °C
95 % de pérdida de masa a T =		209 °C	235 °C	243 °C	238 °C

ES 2 689 771 T3

Ensayo	V081	V074	V075	V076	V077
Pérdida de masa [%] a 150°C	28	23	12	26	11
Pérdida de masa [%] a 200°C	99	86	59	49	50

Tabla 8: resultados de análisis de Ejemplos comparativos 3 a 5, s. r.: sin residuo, (1.1): puntos negros individuales en el fondo del crisol; (1.2) sin residuo identificable, (1.3) puntos negros en el fondo del crisol y el borde del fondo del crisol, (2): DTG1: temperatura a velocidad de descenso de masa máxima [dm/dt] – primer pico.

	Nº de ensayo V097	Nº de ensayo V098	Nº de ensayo V099
Cloruro total [mg/kg]	55	35	60
Cloruro hidrol. [mg/kg]	8	5	4
SiO ₂ [% (masa)]	39,1	41,4	38,6
Etanol libre [% (masa)]	0,5	0,5	0,6
VTEO/PTEO [% (masa)]	9	4,3	10,6
Apariencia	1	1	0
Índice de color (mg Pt-Co/l)	<5	<5	<5
Densidad a 20°C [g/cm ³]	0,965	0,98	0,964
Viscosidad a 20°C [mPa s]	2,3	3,2	2,2
Punto de inflamación (°C)	12	38	46
Alcohol tras hidrólisis (% VOC)	16	10	8,6

Tabla 9: resultados de análisis de oligómeros de siloxano de tipo VTEO/PTEO

Descripción	Oligómero de VTMO/PTMO	Oligómero de VTMO	Oligómero de VTEO	Oligómero de VTEO/PTEO
Oligómero	Producto de cola	Producto de cola	Producto de cola	Producto de cola
Número de ensayo	V079 Ejemplo 7	análogo a V087 Ejemplo 1	análogo a V088 Ejemplo 2	análogo a V089 Ejemplo 3
Cloruro total [mg/kg]	55,00	75,00	140,00	45,00
Cloruro hidrol. [mg/kg]	8,00	< 3	16,00	< 3

ES 2 689 771 T3

Descripción	Oligómero de VTMO/PTMO	Oligómero de VTMO	Oligómero de VTEO	Oligómero de VTEO/PTEO
Oligómero	Producto de cola	Producto de cola	Producto de cola	Producto de cola
Valor de pH	4,10	4,30	3,70	3,70
Metanol libre [% en peso]	< 0,1	< 0,1	-	-
Etanol libre [% en peso]	-	-	0,10	< 0,1
Contenido en SiO ₂ [Gew %]	50,50	54,40	46,50	42,90
Punto de inflamación [°C]	92,00	104,00	101,00	99,00
Densidad 20°C [g/mol]	1,05	1,09	1,02	0,99
Viscosidad 20°C [mPa·s]	5,60	5,10	3,70	4,40
Índice de refracción [20°C]	1,42	1,43	1,42	1,42
Alcohol tras hidrólisis [%VOC]	33,00	37,00	45,00	3,90

Tabla 10: resultados de análisis de oligómeros de siloxano producidos análogamente a V087 a V089 y V079.

Nº de ensayo V078	Cloruros totales [mg/kg]	Cloruro hidrolizable [mg/kg]	SiO ₂ (masa) [%]	VTMO (masa) [%]	Índice de color [mg Pt-Co/l]
Destilado (1)	230	16	52,4	<0,1	<5

Tabla 11: resultados de análisis para V078 (Ejemplo comparativo 1), (1) véase el Ejemplo 1 en el documento EP0518057B1.

Nº de ensayo V081	Cloruros totales [mg/kg]	Cloruro hidrolizable, [mg/kg]	SiO ₂ (masa) [%]	VTMO (masa) [%]	Índice de color [mg Pt-Co/l]
Destilado (2)	50	<3	48,6	1,7	<5

ES 2 689 771 T3

Tabla 12: resultados de análisis para V081 (Ejemplo comparativo 2), (2) (véase el Ejemplo 6 en el documento EP0518057B1).

Número de ensayo	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	D = Mw/Mn
V087	461,98	545,00	1,1797
V087 (2)	460,40	538,63	1,1699
V088	457,84	513,50	1,1606
V088 (2)	416,18	466,50	1,1209
V089	446,93	510,18	1,1415
V097	369,51	419,02	1,134
V098	418,20	456,81	1,0923
V099	363,06	411,36	1,1330
V078	275,13	291,11	1,0581
V081	254,06	269,90	1,0624

Tabla 13: valoración de los resultados de análisis por GPC (2) de la segunda carga análoga

Los análisis muestran una buena reproducibilidad de las masas molares, así como de la distribución de masas molares

5

Nº de ensayo	Proporciones en las composiciones de oligómeros de siloxano			
	Monómero de silano [% en moles]	Estructura M [% en moles]	Estructura D [% en moles]	Estructura T [% en moles]
V087	0,4 (VTMO)	44,6 (VS)	47,4 (VS)	7,6 (VS)
V088	0,7 (VTEO)	48,2 (VS)	45,7 (VS)	5,4 (VS)
V089	-	29,1 (VS)	20,4 (VS)	1,7 (VS)
	0,5 (PTEO)	32,5 (PS)	15,3 (PS)	0,5 (PS)
V097	1,4 (VTEO)	38,1 (VS)	11,2 (VS)	-
	5,3 (PTEO)	36,8 (PS)	7,3 (PS)	-

Nº de ensayo	Proporciones en las composiciones de oligómeros de siloxano			
	Monómero de silano [% en moles]	Estructura M [% en moles]	Estructura D [% en moles]	Estructura T [% en moles]
V098	0,6 (VTEO)	34,1 (VS)	15,3 (VS)	-
	2,5 (PTEO)	36,1 (PS)	11,4 (PS)	-
V099	1,9 (VTEO)	35,2 (VS)	9,8 (VS)	-
	6,3 (PTEO)	34,7 (PS)	8,1 (PS)	-
	0,5 (TEOS)	2,7 (ES)	0,8 (ES)	-

Tabla 14: resultados de los análisis por ²⁹Si-NMR en los oligómeros de siloxano de tipo VTEO, VTMO, VTEO/PTEO, así como VTEO/PTEO/TEOS, [VS = vinilsililo, PS = propilsililo, ES = etoxisililo]

Nº de ensayo comparativo	Proporciones en las composiciones de oligómeros de siloxano			
	Estructura M [% en moles]	Estructura D [% en moles]	Estructura T [% en moles]	Monómero de silano [% en moles]
V078	52,1 (VS)	9,1 (VS)	- (VS)	0,9 (VTMO)
	29,3 (MS)	8,6 (MS)	- (MS)	- (MTMS)
V081	91,8 (VS)	6,8 (VS)	- (VS)	1,2 (VTMO)

Tabla 15: resultados de los análisis por ²⁹Si-NMR en los productos de los ensayos comparativos V078 y V081, [VS = vinilsililo, MS = metilsililo]

Análisis	VTMO/PTMO (V079)	
GPC	Cola	
Mn [g/mol]	374,80	
Mw [g/mol]	428,99	
D	1,14	

5 Tabla 16a: véase 16e

ES 2 689 771 T3

Análisis	VTMO/PTMO (V079)	
Distribución: GPC	MP [D]	Superficies [%]
Disiloxano	214,65	8,44
Trisiloxano	320,66	35,64
Tetrasiloxano	420,89	27,29
Pentasiloxano	481,28	13,32
> Pentasiloxano	581,43	14,88

Tabla 16b: véase 16e, MP = pico de peso molecular

Análisis	VTMO/PTMO (V079)	
NMR: NMR 1H, 13C	Cooligómero	
Silano : alcoxi	2,4	
Alquilo : vinilo	0,83	
Alquilo : alcohol	0,02	
Vinilo : alcohol		
29 Si de siloxano	29 Si silano A	29 Si silano B
Contenido en monómero silano [%]	-	0,20
Señal adicional	-	
Estructura M [%]	16,70	25,70
Estructura D [%]	24,40	25,70
Estructura T [%]	3,90	2,20

Tabla 16c: véase 16e

ES 2 689 771 T3

Otros análisis:	VTMO/PTMO (V079)
Cloruro total [mg/kg]	55,00
Cloruro hidrol. [mg/kg]	8,00
Valor de pH	4,10
Metanol libre [% en peso]	< 0,1
Etanol libre [% en peso]	-
Contenido en SiO ₂ [% en peso]	50,50
Índice de color [mg Pt/Co/l]	< 5
Apariencia	1,00
Punto de inflamación [°C]	92,00
Densidad 20°C [g/mol]	1,05
Viscosidad 20°C [mPa·s]	5,60
Índice de refracción [20°C]	1,42
Alcohol tras hidrólisis [%VOC]	33,00

Tabla 16d: veáse 16e

TGA	V079
Pérdida de peso %	96,0 %
Fin TG : DTG 1 (1)	235 °C
5 % de pérdida de masa a T =	156 °C
50 % de pérdida de masa a T =	232 °C
95 % de pérdida de masa a T =	538 °C
Pérdida de masa [%] a 150°C	4

TGA	V079
Pérdida de masa [%] a 200°C	23

Tabla 16e: resultados de análisis V079, Ejemplo 7, (1)): DTG1: temperatura a velocidad de descenso de masa máxima [dm/dt] – primer pico

Oligómero de silano	<Disiloxano	Disiloxano, ciclotrisiloxano	Trisiloxano, ciclotetrasiloxano	Tetrasiloxano, ciclopentasiloxano	Pentasiloxano, ciclohexasiloxano	> Pentasiloxano,
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
VTMO (1)	0,28	9,73	24,34	25,37	16,83	23,45
VTEO (2)	0,25	19,73	39,39	18,94	9,49	12,20
VTEO/PTEO (3)	0,01	18,61	46,02	17,85	7,71	9,79
VTMO/PTMO (V079)	0,43	8,44	35,64	27,29	13,32	14,88

Tabla 17: fracciones de oligómeros de siloxano, así como su proporción en las composiciones en % de superficie, GPC de otros oligómeros de siloxano producidos análogamente a los Ej. 1 a 3 y 7, (1) análogamente al Ej.1, V087, (2) análogamente al Ej.2, V088, (3) análogamente al Ej.3, V089, los datos son proporciones en % de superficie, que se obtienen a través de medidas por GPC. Véase explicación en la página 72.

5

Oligómero de silano	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	D
VTMO (1)	543,09	469,25	1,16
VTEO (2)	515,66	450,10	1,15
VTEO/PTEO (3)	514,59	464,13	1,11
VTMO/PTMO (V079)	374,80	428,99	1,14

Tabla 18a: Mw, Mn y D de otros oligómeros de siloxano producidos análogamente a los Ej. 1 a 3 y 7, (1) análogamente alEj.1, V087, (2) análogamente al Ej.2, V088, (3) análogamente alEj.3, V089.

Muestra	0 - 250 MW rel. [%]	250 - 500 MW rel. [%]	500 - 750 MW rel. [%]	750 - 1000 MW rel. [%]	> 1000 MW rel. [%]
VTMO (1)	3,0	49,6	30,9	11,41	5,06
VTEO (2)	1,1	56,5	28,9	9,1	4,5
VTEO/PTEO	0,9	63,3	25,2	7,28	3,37

Muestra	0 - 250 MW rel. [%]	250 - 500 MW rel. [%]	500 - 750 MW rel. [%]	750 - 1000 MW rel. [%]	> 1000 MW rel. [%]
(V079)					

Tabla 18b: Mw (rel) de otros oligómeros de siloxano producidos análogamente a los Ej. 1 a 3 y 7, (1) análogamente al Ej.1, V087, (2) análogamente al Ej.2, V088. Los datos son proporciones en % de superficie, que se obtienen a través de mediciones por GPC. Véase explicaciones en la página 72.

5 Los análisis muestran que las composiciones de oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica según la invención con un contenido en siloxanos y/o ciclotrisiloxanos menor o igual a un 30 % (% de superficie, GPC), preferentemente menor o igual a un 20 %, muestran pérdidas de masa especialmente reducidas, de menos de un 50 %
 10 %, incluso a altas temperaturas de más de 210 a más de 220°C en el TGA. En este caso, una ventaja especial es también su elevado punto de inflamación de más de 80°C, o bien hasta más de 90°C. Se ha demostrado que muestran generalmente estas propiedades ventajosas composiciones con las siguientes proporciones de oligómeros
 15 de siloxano: menores o iguales a un 30 % de disiloxanos y/o ciclotrisiloxanos, y preferentemente mayores o iguales a un 20 %, de modo especialmente preferente mayores que un 23 % (% de superficie, GPC) de trisiloxanos y/o ciclotetrasiloxanos lineales, ramificados, y en especial mayores o iguales a un 10 %, en especial mayores que un 14
 20 (% de superficie, GPC) de tetrasiloxanos y/o ciclopentasiloxanos lineales, ramificados, y en lo posible están presentes proporciones de peso molecular más elevado preferentemente solo en cantidades reducidas. Los oligómeros de peso molecular elevado conducen a una peor distribuibilidad en la técnica de aplicación en los
 25 materiales sintéticos empleados, en especial durante el tiempo de funcionamiento de la extrusora, ya que no se pueden distribuir uniformemente con velocidad suficiente. Por lo tanto, además es preferente que las composiciones presenten oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica cuya proporción de pentasiloxanos y/o ciclohexasiloxanos lineales o ramificados se sitúa entre un 7 y un 40 % (% de superficie, GPC). Las composiciones
 30 presentan de modo especialmente preferente una proporción particularmente reducida de oligómeros de siloxano, como hexasiloxanos, cicloheptasiloxanos y siloxanos superiores lineales, ramificados, menor que un 30 %, de modo especialmente preferente menor que un 25 %. Debido a los citados requisitos de que, por una parte, el punto de inflamación sea muy elevado, y también las pérdidas de masa en el intervalo de temperaturas entre 150 y 200°C, preferentemente también entre 200 y 220°C, sean especialmente reducidas, y simultáneamente se obtenga una
 35 buena y rápida distribuibilidad en los productos, para cumplir los requisitos técnicos deseados es necesaria generalmente una proporción muy equilibrada y definida de manera restrictiva de pesos moleculares en las composiciones de oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica. Como se demuestra anteriormente por medio de la analítica, todas las composiciones producidas conforme al procedimiento según la invención cumplen los citados requisitos en pureza, bajo contenido en cloruro total, y presentan además puntos de inflamación elevados por encima de 90°C, con distribuibilidad en polímeros, prepolímeros, o mezclas de éstos, en caso dado junto con monómeros, simultáneamente buena. En este caso, la manifestación citada anteriormente no se limita a los ejemplos concretos, sino que se considera para todas las composiciones y procedimientos según la invención. Debido a las pérdidas de masa reducidas a 220°C se pudo reducir ulteriormente el contenido en VOC durante una reacción a alta temperatura, a modo de ejemplo en extrusoras. Como se demuestra a continuación en los ejemplos de aplicación, también se pudo reducir ulteriormente la absorción de agua de los compuestos para cables producidos bajo empleo de los oligómeros de siloxano según la invención.

Nota: respectivamente producto de cola	Oligómero de VTMO (1)	Oligómero de VTEO (2)	Oligómero de VTMO-PTMO (Ej.7, V079)	Oligómero de VTEO-PTEO (3)
5 % de pérdida de masa a T =	146 °C	149 °C	156 °C	156 °C
50 % de pérdida de masa a T =	232 °C	228 °C	232 °C	242 °C
Pérdida de masa [%] a 150°C	7	6	4	3
Pérdida de masa [%] a 200°C	28	29	23	23

Tabla 19: TGA de otros oligómeros de siloxano producidos análogamente a los Ej. 1 a 3 y 7 según la invención [(1) análogamente al Ej.1, V087, (2) análogamente alEj.2, V088, (3) análogamente alEj.3, V089]

Nota: las temperaturas de elaboración típicas en el material sintético y en el sector de goma se sitúan entre 150 y 200°C

5 Amasados

Tipo de sustancia	Denominación
Polímero	EVA (acetato de etilenvinilo)
Carga	ATH (trihidróxido de aluminio)
Estabilizador	Irganox 1010
Peróxido	Peróxido de dicumilo (DCUP)

Tabla 20: resumen de sustancias de empleo utilizadas para el estudio de amasado

Preparación de los cuerpos de medición: tras un almacenaje a 23°C y en un 50 % de humedad relativa del aire se elaboraron cuerpos de ensayo de las muestras producidas para ensayos de tracción y para la determinación de la capacidad de absorción de agua, o bien la determinación del índice de fusión.

Carga dis. silano-DCUP	Pesada DCUP	Pesada Silano	Para Ensayo nº
V078	9,81g	0,19g	V116
V081	9,81g	0,19g	V118
Silano/siloxano	VTMO-siloxano		
V087	4,91g	0,09g	V150

10 Tabla 21: mezclas de peróxido para amasados

Estudio de amasado: se elaboraron los siguientes amasados con un perfil de temperatura de "3 min a 140 °C, de 140 °C a 170 °C en 2 min, 5 min a 170 °C" a un índice de revoluciones de 30 U/min en la amasadora de HAAKE. De cada carga se prensaron a continuación dos placas respectivamente a 165°C y a una presión de carga de 20 t.

Nº de ensayo	Pesada	Pesada	Pesada	Carga dis. silano-DCUP	Nota
	EVA	ATH	Dis. DCUP-Silan		
V150			0,43g	V087	
V116	27,72g	41,61g	0,45g	V078	
V118			0,44g	V081	Ejemplos

ES 2 689 771 T3

Nº de ensayo	Pesada	Pesada	Pesada	Carga dis. silano-DCUP	Nota
	EVA	ATH	Dis. DCUP-Silan		
V153			-	-	Valor en blanco

Tabla 22: pesadas de ensayos de amasado

Ensayos técnicos de aplicación: tras un almacenaje a 23°C y en un 50 % de humedad relativa del aire en cámara climatizada se realizaron cuerpos de ensayo de las muestras producidas para la determinación de la capacidad de absorción de agua.

Información	Número de ensayo	Valor [mg/cm ²] 7d de almacenaje
Sin silano	V153	3,81
V078	V116	1,55
V081	V118	1,40
VTMO-siloxano, V087	V150	1,22

5 Tabla 23: resultados de capacidad de absorción de agua

Las composiciones según la invención muestran una absorción de agua menor que los sistemas conocidos en compuestos para cables.

REIVINDICACIONES

1.- Composición que contiene oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, que presentan como máximo un resto olefínico en el átomo de silicio, caracterizado por que

- 5 los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica presentan elementos estructurales reticulados con Si-O, que forman estructuras en forma de cadenas, cíclicas, reticuladas u opcionalmente reticuladas espacialmente, correspondiendo al menos una estructura a la fórmula general I,



- 10 - derivándose los elementos estructurales de alcoxisilanos, y
- correspondiendo A en el elemento estructural a un resto olefínico, que se selecciona en especial a partir de un grupo funcional alqueno o cicloalqueno alqueno lineal, ramificado o cíclico, respectivamente con 2 a 16 átomos de carbono, y
- 15 - correspondiendo B en el elemento estructural a un resto hidrocarburo saturado, que se selecciona en especial a partir de un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 16 átomos de carbono,
- correspondiendo Y a OR^3 o en estructuras reticuladas, y de manera opcional reticuladas espacialmente, independientemente entre sí, OR^3 u $O_{1/2}$,
- correspondiendo R^1 , independientemente entre sí, a un resto alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 4 átomos de carbono, u opcionalmente H,
- 20 - correspondiendo R^3 , respectivamente de modo independiente entre sí, a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 4 átomos de carbono o H, correspondiendo R^2 , respectivamente de modo independiente, a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 15 átomos de carbono, y correspondiendo R^4 , respectivamente de modo independiente entre sí, a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 15 átomos de carbono,
- 25 - correspondiendo a, b, c, x e y a números enteros independientemente, con $1 \leq a$, $0 \leq b$, $0 \leq c$, siendo x 0 o 1 independientemente entre sí, y 0 o 1 independientemente entre sí, y $(a+b+c) \geq 2$,
- presentándose los elementos estructurales $[(R^1O)_{1-x}(R^2)_xSi(A)O]_a$, $[Si(B)(R^4)_y(OR^3)_{1-y}O]_b$ y $[Si(Y)_2O]_c$ en la fórmula general I conjuntamente como estructura M respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I en una cantidad menor o igual a un 80 % y mayor o igual a un 30 %,
- siendo la media ponderal de peso molecular (Mw) mayor que 315 g/mol, y
- 30 - con un contenido en residuos del catalizador ácido empleado en la producción menor o igual a 250 mg/kg.

2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada

por que los oligómeros de siloxano presentan elementos estructurales derivados de al menos uno de los alcoxisilanos,

(i) a partir de alcoxisilanos con funcionalidad olefínica de la fórmula general II,



- 40 con A un resto olefínico, que se selecciona en especial a partir de un grupo funcional alqueno o cicloalqueno alqueno con 2 a 16 átomos de carbono respectivamente, con R^2 , respectivamente de modo independiente entre sí, un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 15 átomos de carbono y x igual a 0 o 1, y siendo R^1 , respectivamente de modo independiente entre sí, un grupo metilo, etilo o propilo, y opcionalmente

(ii) a partir de alcoxisilanos saturados funcionalizados con un resto hidrocarburo de la fórmula III,



con B un resto hidrocarburo no sustituido, que se selecciona a partir de un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 16 átomos de carbono, con R^4 , independientemente en cada caso, un resto alquilo lineal,

ramificado o cíclico con 1 a 15 átomos de carbono, e y igual a 0 o 1, y siendo R³, independientemente en cada caso, un grupo metilo, etilo o propilo, y opcionalmente

(iii) a partir de un tetraalcoxisilano de la fórmula general IV igual a Si(OR³)₄, con R³, independientemente entre sí, como se define anteriormente.

5 3.- Composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que en el alcoxisilano con funcionalidad olefínica de la fórmula general II x es igual a 0, y opcionalmente y es igual a 0 en el alcoxisilano funcionalizado con un resto hidrocarburo saturado de la fórmula III.

4.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el contenido en residuos del catalizador ácido empleado en la producción en cloro, cloruro o cloruro total es menor o igual a 250 mg/kg.

10 5.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que

se selecciona, independientemente entre sí en cada caso:

(i) el elemento estructural [(R¹O)_{1-x}(R²)_xSi(A)O]_a en la fórmula general I, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, se presenta en un 0,0 a un 8,0% como estructura T,

15 (ii) los elementos estructurales [(R¹O)_{1-x}(R²)_xSi(A)O]_ay [Si(B)(R⁴)_y(OR³)_{1-y}O]_by [Si(Y)₂O]_c en la fórmula general I se presentan conjuntamente, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, en una cantidad menor o igual a un 75 hasta un 40 % como estructura D,

(iii) el elemento estructural [(R¹O)_{1-x}(R²)_xSi(A)O]_a en la fórmula general I, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, se presenta en un 25 a un 55 % como estructura M,

20 (iv) el elemento estructural [Si(B)(R⁴)_y(OR³)_{1-y}O]_b en la fórmula general I, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, se presenta en una cantidad menor o igual a un 40 % como estructura M,

(v) el elemento estructural [Si(Y)₂O]_c en la fórmula general I se presenta en una cantidad mayor o igual a un 20 % como estructura D, y

(vi) el elemento estructural [Si(Y)₂O]_c en la fórmula general I se presenta en un 0,0 a un 1 % como estructura T.

25 6.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la media ponderal de peso molecular (Mw) es mayor o igual a 350 g/mol hasta 800 g/mol.

7.- Composición según la reivindicación 6, caracterizada por que la media ponderal de peso molecular (Mw) es mayor o igual a 350 g/mol hasta 750 g/mol.

8.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que

30 - el resto olefínico A en las fórmulas I y/o II, independientemente en cada caso, se selecciona a partir de un grupo vinilo, alilo, butenilo, como 3-butenilo, pentenilo, hexenilo, etilhexenilo, heptenilo, octenilo, ciclohexenil-C1 a C8-alkuilenciclohexenil-2-etileno, 3'-ciclohexenil-2-etileno, ciclohexadienil-C1 a C8-alkuileno o ciclohexadienil-2-etileno, e independientemente entre sí

- el resto hidrocarburo no sustituido B en las fórmulas I y/o III, independientemente en cada caso, se selecciona a partir de un grupo metilo, etilo, propilo, i-butilo, octilo o hexadecilo, y

35 - respectivamente de modo independiente entre sí R¹ es un grupo metilo, etilo o propilo, y R³ es independientemente un grupo metilo, etilo o propilo.

9.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que

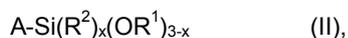
- el resto olefínico A en las fórmulas I y/o II es un grupo vinilo, e independientemente entre sí

- el resto hidrocarburo no sustituido B en las fórmulas I y/o III se selecciona a partir de metilo, etilo, propilo, butilo, i-butilo, n-butilo, terc-butilo, pentilo, n-pentilo, iso-pentilo, neo-pentilo, hexilo, i-hexilo, neo-hexilo, heptilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, octilo, n-octilo, iso-octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, $C_{13}H_{27}$, $C_{14}H_{29}$, $C_{15}H_{31}$ y hexadecilo, y
- 5 - independientemente entre sí en cada caso, R^1 es un grupo metilo, etilo o propilo, y R^3 es independientemente un grupo metilo, etilo o propilo.
- 10.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica se presentan en una proporción mayor o igual a un 90 % de superficie, medida mediante GPC correspondientemente a la descripción, respecto a la composición total con un peso molecular menor o igual a 1000 g/mol en la composición.
- 10 11.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que la media ponderal de peso molecular (M_w) es mayor que 315 g/mol, y la media numérica de peso molecular (M_n) es mayor que 300 g/mol, situándose la polidispersividad (D) como cociente de M_w/M_n en 1,05 a 1,25.
- 12.- Composición según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que c en la fórmula I es igual a 0.
- 15 13.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que la media ponderal de peso molecular (M_w) es mayor o igual a 420 g/mol, y la media numérica de peso molecular (M_n) es mayor o igual a 400 g/mol, situándose la polidispersividad (D) como cociente de M_w/M_n en 1,05 a 1,25.
- 14.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada por que la media ponderal de peso molecular (M_w) es mayor que 450 g/mol a 590 g/mol, y la media numérica de peso molecular (M_n) es mayor que 410 g/mol a 510 g/mol, situándose la polidispersividad (D) como cociente de M_w/M_n en 1,05 a 1,25.
- 20 15.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada por que los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica se presentan en la composición en una proporción mayor o igual a un 45 % de superficie, medido mediante GPC correspondientemente a la descripción, como trisiloxano, tetrasiloxano, ciclotetrasiloxano y/o ciclopentasiloxano en la composición.
- 25 16.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada por que se produce una pérdida de masa de la composición de un 50 % en peso, determinada por medio de TGA, a una temperatura por encima de 210°C.
- 17.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada por que la pérdida de masa de la composición, determinada según TGA con crisol de platino, tapa con orificio, 10 K/min a una temperatura hasta 140°C, se sitúa por debajo de un 5 % en peso.
- 30 18.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizada por que la proporción de estructuras M respecto a estructuras D en el oligómero de siloxano o de la fórmula general I, respecto a todos los átomos de silicio, se sitúa en 1 : 2 a 10 : 1.
- 19.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizada por que
- 35 a) los oligómeros de siloxano y al menos una estructura de la fórmula I, derivada respectivamente de alcoxisilanos de la fórmula II, presentan como resto olefínico A un grupo vinilo, correspondiendo R^1 , respectivamente de modo independiente entre sí, a un grupo metilo o etilo,
- b) los oligómeros de siloxano y al menos una estructura de la fórmula I, derivada respectivamente de alcoxisilanos de la fórmula II, presentan como resto olefínico A un grupo vinilo, y derivada de alcoxisilanos de la fórmula III, presentan como resto hidrocarburo B un grupo propilo, correspondiendo R^1 y R^3 , respectivamente de modo
- 40 independiente entre sí, a un grupo metilo o etilo, o
- c) los oligómeros de siloxano y al menos una estructura de la fórmula I, derivada respectivamente de alcoxisilanos de la fórmula II y de la fórmula IV, y opcionalmente de la fórmula III, se seleccionan a partir de a) o b), correspondiendo R^3 derivado de la fórmula IV, respectivamente de modo independiente entre sí, a un grupo metilo o etilo.

20.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizada por que los oligómeros de siloxano, independientemente en cada caso, se derivan de al menos un alcoxisilano con funcionalidad olefínica de la fórmula general II, que se selecciona a partir de viniltrietoxisilano, viniltrimetoxisilano, y opcionalmente a partir de al menos un alcoxisilano de la fórmula III, seleccionándose el alcoxisilano de la fórmula III, independientemente en cada caso, a partir de metiltrietoxisilano, etiltrietoxisilano, etiltrimetoxisilano, propiltrietoxisilano, propiltrimetoxisilano, butiltrietoxisilano, butiltrimetoxisilano, n-butiltrietoxisilano, n-butiltrimetoxisilano, i-butiltrietoxisilano, i-butiltrimetoxisilano, hexiltrietoxisilano, hexiltrimetoxisilano, n-hexiltrietoxisilano, n-hexiltrimetoxisilano, iso-hexiltrietoxisilano, iso-hexiltrimetoxisilano, octiltrietoxisilano, octiltrimetoxisilano, n-octiltrietoxisilano, n-octiltrimetoxisilano, iso-octiltrietoxisilano, iso-octiltrimetoxisilano, undeciltrietoxisilano, undeciltrimetoxisilano, deciltrietoxisilano, deciltrimetoxisilano, nonadeciltrietoxisilano, nonadeciltrimetoxisilano, dodeciltrietoxisilano, dodeciltrimetoxisilano, C₁₃H₂₇-trietoxisilano, C₁₃H₂₇-trimetoxisilano, C₁₄H₂₉-trietoxisilano, C₁₄H₂₉-trimetoxisilano, C₁₅H₃₁-trietoxisilano, C₁₅H₃₁-trimetoxisilano, hexadeciltrietoxisilano y hexadeciltrimetoxisilano, así como sus productos de transesterificación.

21.- Procedimiento para la producción de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 20, que contiene oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica,

(i) haciéndose reaccionar (al menos) un alcoxisilano con funcionalidad olefínica de la fórmula general II,



correspondiendo A en la fórmula II a un resto olefínico, que se selecciona en especial a partir de un grupo funcional alqueno o cicloalqueno lineal, ramificado o cíclico, respectivamente con 2 a 16 átomos de carbono, correspondiendo R² independientemente a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 15 átomos de carbono, y siendo x igual a 0 o 1, y correspondiendo R¹ independientemente a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 4 átomos de carbono,

(ii) en presencia de un catalizador ácido de hidrólisis y/o condensación,

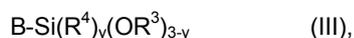
(iii) con agua en una proporción molar definida de agua respecto a grupos alcoxi de los alcoxisilanos de 1 : 2,75 a 1 : 5,0, en presencia de un disolvente, para dar los oligómeros de siloxano,

(iv) separándose esencialmente el alcohol de hidrólisis y el disolvente presente, y

(v) obteniéndose la composición que contiene oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica como producto de cola a continuación del paso (iv).

22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado por que (i) se hace reaccionar un alcoxisilano con funcionalidad olefínica de la fórmula general II en (ii), en presencia de un catalizador ácido de hidrólisis y/o condensación, con

(i.1) al menos un alcoxisilano de la fórmula III,



correspondiendo B en la fórmula III a un resto hidrocarburo saturado, que se selecciona a partir de un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 16 átomos de carbono, R³, independientemente entre sí en cada caso, a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 4 átomos de carbono, y R⁴ a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 15 átomos de carbono, y siendo y igual a 0 o 1.

23.- Procedimiento según la reivindicación 21 o 22, caracterizado por que (i) se hace reaccionar un alcoxisilano con funcionalidad olefínica de la fórmula general II, y opcionalmente (i.1) al menos un alcoxisilano de la fórmula III, en (ii) en presencia de un catalizador ácido de hidrólisis y/o condensación, con

(i.2) al menos un tetraalcoxisilano de la fórmula IV,



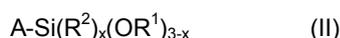
siendo R³ en la fórmula IV, independientemente entre sí en cada caso, un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 4 átomos de carbono.

24.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 23, caracterizado por que la reacción se efectúa en presencia de un alcohol como disolvente.

5 25.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 24, caracterizado por que el alcoxisilano de la fórmula II, al menos uno, y opcionalmente al menos un alcoxisilano de la fórmula III, se hacen reaccionar con agua en una proporción molar definida de agua respecto a grupos alcoxi de los alcoxisilanos de 1 : 3 a 1 : 4,5 respecto a los oligómeros de siloxano.

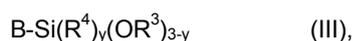
26.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 25, caracterizado por que

10 - en el alcoxisilano con funcionalidad olefínica de la fórmula general II,



15 A se selecciona a partir de un grupo vinilo, alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, etilhexenilo, heptenilo, octenilo, ciclohexenil-C1 a C8-alquileo, ciclohexenil-2-etileno, 3'-ciclohexenil-2-etileno y ciclohexadienil-C1 a C8-alquileo, y R¹ es independientemente un grupo metilo, etilo o propilo, y x es igual a 0 o 1, e independientemente

- en el alcoxisilano de la fórmula III,



20 el resto hidrocarburo no sustituido B se selecciona a partir de un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, i-butilo, octilo, butilo, n-butilo, terc-butilo, pentilo, n-pentilo, iso-pentilo, neo-pentilo, hexilo, i-hexilo, neo-hexilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, heptilo, n-octilo, iso-octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, C₁₃H₂₇, C₁₄H₂₉, C₁₅H₃₁ y hexadecilo, y R³ es un grupo metilo, etilo o propilo, e y es igual a 0 o 1.

25 27.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 26, caracterizado por que x es igual a 0 en los alcoxisilanos con funcionalidad olefínica de la fórmula general II, y/o y es igual a 0 en el alcoxisilano funcionalizado con un resto hidrocarburo saturado de la fórmula III.

28.- Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque, independientemente en cada caso,

30 - el alcoxisilano con funcionalidad olefínica de la fórmula general II se selecciona a partir de viniltriatoxisilano, aliltriatoxisilano, buteniltriatoxisilano, penteniltriatoxisilano, hexeniltriatoxisilano, etilhexeniltriatoxisilano, hepteniltriatoxisilano, octeniltriatoxisilano, ciclohexenil-C1 a C8-alquilentriatoxisilano, ciclohexenil-2-etilentriatoxisilano, 3'-ciclohexenil-2-etilentriatoxisilano, ciclohexadienil-C1 a C8-alquilentriatoxisilano o ciclohexadienil-2-etilentriatoxisilano, viniltrimetoxisilano, aliltrimetoxisilano, buteniltrimetoxisilano, penteniltrimetoxisilano, hexeniltrimetoxisilano, etilhexeniltrimetoxisilano, hepteniltrimetoxisilano, octeniltrimetoxisilano, ciclohexenil-C1 a C8-alquilentrimetoxisilano, ciclohexenil-2-etilentrimetoxisilano, 3'-ciclohexenil-2-etilentrimetoxisilano, ciclohexadienil-C1 a C8-alquilentrimetoxisilano o ciclohexadienil-2-etilentrimetoxisilano, e independientemente entre sí

35 - el alcoxisilano de la fórmula III se selecciona a partir de metiltriatoxisilano, etiltriatoxisilano, n-propiltriatoxisilano, iso-propiltriatoxisilano, butiltriatoxisilano, n-butiltriatoxisilano, i-butiltriatoxisilano, hexiltriatoxisilano, n-hexiltriatoxisilano, iso-hexiltriatoxisilano, heptiltriatoxisilano, octiltriatoxisilano, n-octiltriatoxisilano, iso-octiltriatoxisilano, undeciltriatoxisilano, deciltriatoxisilano, nonadeciltriatoxisilano, dodeciltriatoxisilano, C₁₃H₂₇-triatoxisilano, C₁₄H₂₉-triatoxisilano o C₁₅H₃₁-triatoxisilano, hexadeciltriatoxisilano, metiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, iso-propiltrimetoxisilano, butiltrimetoxisilano, n-butiltrimetoxisilano, i-butiltrimetoxisilano, hexiltrimetoxisilano, n-hexiltrimetoxisilano, iso-hexiltrimetoxisilano, heptiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, n-octiltrimetoxisilano, iso-octiltrimetoxisilano, undeciltrimetoxisilano, deciltrimetoxisilano, nonadeciltrimetoxisilano, dodeciltrimetoxisilano, C₁₃H₂₇-trimetoxisilano, C₁₄H₂₉-trimetoxisilano o C₁₅H₃₁-trimetoxisilano y hexadeciltrimetoxisilano, e independientemente en cada caso

- el alcoxisilano de la fórmula IV se selecciona a partir de tetraetoxisilano y tetrametoxisilano.

29.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 28, caracterizado por que se emplea un viniltrimetoxisilano o un viniltriatoxisilano.

- 30.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 29, caracterizado por que los alcoxisilanos de las fórmulas II, III y/o IV se hidrolizan y se condensan al menos parcialmente en presencia del catalizador ácido cloruro de hidrógeno.
- 5 31.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 30, caracterizado por que (v) se ajusta un contenido en cloruro total menor o igual a 250 mg/kg.
- 32.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 31, caracterizado por que (v) el número total de átomos de silicio en el oligómero de siloxano se presentan en una cantidad menor o igual a un 80 % hasta mayor o igual a un 35 % como estructura M, con una media ponderal de peso molecular (Mw) mayor o igual a 315 g/mol.
- 33.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 32, caracterizado por que en el procedimiento
- 10 a) se emplea viniltrimetoxisilano como alcoxisilano de la fórmula II,
- b) se emplea viniltrietoxisilano como alcoxisilano de la fórmula II,
- c) se emplean viniltrimetoxisilano y propiltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano y propiltrietoxisilano, viniltrietoxisilano y propiltrimetoxisilano, o viniltrimetoxisilano y propiltrietoxisilano como alcoxisilanos de las fórmulas II y III, o en a), b) y c) se emplean los correspondientes alcoxisilanos con funcionalidad mixta metoxi y etoxi, o
- 15 d) adicionalmente se emplea un tetraetoxisilano, tetrametoxisilano o una mezcla de los mismos como alcoxisilano de la fórmula IV en a), b), o c).
- 34.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 21 a 33, caracterizado por los pasos aislados
- 1) disposición al menos de un (i) alcoxisilano con funcionalidad olefínica de la fórmula II o al menos de un (i.1) alcoxisilano con funcionalidad olefínica de la fórmula I, y al menos un alcoxisilano de la fórmula III, y en cada caso
- 20 opcionalmente al menos de un (i.2) alcoxisilano de la fórmula IV,
- 2) adición de una mezcla que comprende disolvente, agua y HCl como catalizador ácido de hidrólisis y/o condensación, siendo el disolvente el correspondiente alcohol, para dar el alcohol de hidrólisis, y ajustándose una proporción molar definida de agua respecto a grupos alcoxi de los alcoxisilanos de 1 : 2,75 a 5,0, preferentemente de 3,0 a 1 : 4,5, empleándose el alcohol en una cantidad ponderal de 0,2 a 8 veces respecto al peso de alcoxisilanos
- 25 de las fórmulas II, III, y opcionalmente IV.
- 35.- Procedimiento según la reivindicación 34, caracterizado por que el alcohol se emplea en una cantidad ponderal de 0,2 a 1,5 veces respecto al peso de los silanos de las fórmulas II, III y opcionalmente IV.
- 36.- Composición que contiene oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica obtenibles conforme a un procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 35.
- 30 37.- Empleo de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 20 o 36, o producida según una de las reivindicaciones 21 a 35, como agente adhesivo, como agente reticulante mediante copolimerización por injerto y/o condensación hidrolítica de modo conocido en sí, para la producción de polímeros injertados con oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, prepolímeros y/o de polímeros con cargas minerales, para la producción de
- 35 polímeros injertados con oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, prepolímeros y/o de termoplásticos o elastómeros con cargas minerales, o de prepolímeros de los mismos, para el injerto o en la polimerización de poliolefinas termoplásticas, como agentes desecantes, en especial como capturadores de agua para masas de sellado de silicona, en polímeros reticulables para la producción de cables, para la producción de polímeros reticulables, como fase oleaginosa en una emulsión y/o junto con organosilanos u organopolisiloxanos, para la modificación de cargas, revestimiento de cargas, modificación de resina, aditivo para resina, modificación superficial,
- 40 funcionalización superficial, hidrofobización superficial, como componente en sistemas de revestimiento, como componente en sistemas sol-gel, sistemas de revestimiento o sistemas de revestimiento híbridos, para la modificación de materiales catódicos y anódicos en baterías, como líquido electrolítico, como aditivo en líquidos electrolíticos, para la modificación de fibras, en especial fibras de vidrio y fibras naturales, así como para la modificación de materiales textiles, para la modificación de cargas para la industria de materiales sintéticos, como
- 45 agentes de protección estructural o componente en agentes de protección estructural, como aditivo para masas de endurecimiento mineral, para la modificación de madera, fibras de madera y celulosa.