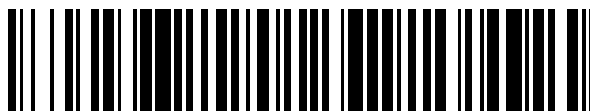


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 308**

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/EP2012/072964**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2013 WO13076032**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2012 E 12788200 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 2782951**

54 Título: **Composiciones pobres de cloruro de oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica basados en alcóxidosilanos**

30 Prioridad:

22.11.2011 DE 102011086865

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

23.09.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WEISSENBACH, KERSTIN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 725 308 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

Composiciones pobres de cloruro de oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica basados en alcoxisilanos

5 La presente invención se refiere a composiciones seleccionadas de oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, que son derivados de alcoxisilanos con funcionalidad olefínica, que se pueden presentar como mezclas de oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, presentan como máximo un resto olefínico por átomo de silicio, presentan un peso molecular definido, y cuyo contenido en cloruro es especialmente reducido, así como a procedimientos para su producción, así como a su empleo.

10 Desde hace tiempo es conocido 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 un medio lo más pobre en VOC posible, 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 orgánicos volátiles").

15 También es conocido transformar viniltrióxosilano en un alcohol, en caso dado en mezclas con alquiltrióxosilanos y/o tetraetoxisilano, mediante hidrólisis ácida catalizada con HCl y condensación, en presencia de una cantidad calculada de agua. A continuación se separa el alcohol. El ácido empleado permanece en el producto o se debe eliminar de nuevo de manera costosa de los productos brutos producidos tras la reacción de los alcoxisilanos organofuncionales, en el caso de hidrocioruro, o bien cloruro de hidrógeno (HCl), para no contribuir a una corrosión de las superficies metálicas de las máquinas de elaboración. Esto se efectúa mediante destilación de los productos brutos de siloxano.

20 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. Estos 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 describe 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.

55 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 aislado 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 preconcentrados 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.

10 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-
15 o alquiltrialcoxisilanos, empleándose por mol de Si del silano empleado 0,63 moles de agua para la hidrólisis y la 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. En el caso de
20 entrada de humedad o debido a condensación gradual a través de la presencia de HCl en la mezcla de oligómeros se puede liberar alcohol. Si de este modo se produce una liberación de alcohol durante el almacenamiento de la mezcla de oligómeros, esto conduce generalmente a un descenso no deseado del punto de inflamación. Por este motivo, ya en la elaboración, un producto según el documento EP 0 518 057 B1 se destila bajo vacío en forma pura de un modo que requiere mucha energía y costoso, para reducir el contenido en HCl. Dichas mezclas de oligómeros se aplican como agentes reticulantes para poliolefinas termoplásticas mediante polimerización por injerto y condensación hidrolítica.

25 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.

30 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.

35 En algunos oligómeros de siloxano en el estado de la técnica, el punto de inflamación desciende a menos de 50°C en el intervalo de pocos días en el transcurso de un almacenaje, 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.

40 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 preconcentración, 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.

45 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 JP2004-099872A no se pudo recuperar, como se da a conocer. De este modo, el ejemplo 1 no se pudo recuperar, como se indica.

50 La presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición otras mezclas de oligómeros de siloxano puramente olefínicas, especialmente pobres en cloro, en especial basadas en alquenalcoxisilanos, o bien mezclas especialmente pobres en cloro de oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica y alquímica, en especial basados en alquenal/alquilalcoxisilanos, así como un procedimiento para la producción de tales mezclas. Además, existía un deseo de obtener en lo posible una mejora en la elaborabilidad con termoplásticos o elastómeros, así

como también el rendimiento de los termoplásticos o elastómeros producidos con los mismos, a través de los oligómeros de siloxano modificados 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. Según la invención se debía aún reducir claramente el contenido en cloro, en especial el contenido en cloruro total, y/o también el contenido en cloruro hidrolizable según el procedimiento. Además, los oligómeros de siloxano producidos según el procedimiento debían presentar puntos de inflamación muy elevados, considerarse pobres en VOC también a temperaturas elevadas, y ser empleables en la técnica de aplicación a temperaturas elevadas sin otras medidas de seguridad. Los oligómeros de siloxano mostrarán también pérdidas de masa apenas reducidas incluso a temperaturas elevadas, como por ejemplo en extrusoras. Como otras tareas, los oligómeros de siloxano olefínicos debían presentar una buena estabilidad también durante intervalos de tiempo de almacenamiento más largos, y preferentemente también un aumento de la viscosidad de la mezcla, a modo de ejemplo mediante formación de gel o mediante floculaciones o mediante condensación posterior, durante un intervalo de tiempo más largo.

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, y en caso dado tetraalcoxisilano, se pueden hacer reaccionar de modo sencillo y económico mediante reacción con una cantidad definida de agua, en especial mayor o igual a 0,5 hasta 1,5 moles de agua por mol de átomos de silicio de los alcoxisilanos empleados, y en caso dado en presencia de un disolvente, preferentemente alcohol, para dar composiciones de oligómeros de siloxano olefínicos especialmente pobres en cloro, si el alcohol de hidrólisis y el disolvente, presente en caso dado, se separan esencialmente, en especial se separa por destilación solo el disolvente y/o el alcohol de hidrólisis, y se dosifica posteriormente y se separa respectivamente una cantidad definida de alcohol, al menos una vez durante la elaboración destilativa o a continuación, en especial se destila el alcohol.

Era sorprendente que los oligómeros de siloxano obtenidos de este modo mostraran un contenido muy reducido en cloruro, o bien un contenido en cloruro total, ya como producto de cola. Según la invención, las composiciones obtenidas de este modo presentan un contenido en cloro especialmente reducido, y un contenido en monómeros especialmente reducido, preferentemente ya no son identificables monómeros. El procedimiento según la invención es especialmente rentable, ya que solo se debe destilar el disolvente de bajo punto de ebullición, en especial el alcohol añadido y/o alcohol de hidrólisis. El propio producto de cola de punto de ebullición elevado ya no se destila ventajosamente. Además, en composiciones según la invención se puede aumentar el contenido en estructuras T y el peso molecular. También se pudo mejorar de nuevo la estabilidad de dichas composición, en especial la estabilidad cualitativa.

Las composiciones según la invención y las composiciones de oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica producidas conforme al procedimiento según la invención, al contrario que los oligómeros conocidos, no requieren ninguna otra elaboración, como por ejemplo una destilación final de las composiciones de oligómeros de siloxano. Las composiciones producidas conforme al procedimiento según la invención, el producto de cola oligomérico, muestra el mismo o un rendimiento mejor que los oligómeros de siloxano conocidos, pero purificados por medio de destilación. 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.

Además, según la invención se emplean catalizadores ácidos, gaseosos bajo condiciones normales, en especial HCl, que se pueden disolver en fase acuosa o alcohólica, como catalizadores de hidrólisis y/o condensación. 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 casi completamente el catalizador gaseoso de las composiciones.

Se dan a conocer procedimientos para la producción de una composición y aquellas composiciones obtenibles según estos procedimientos, que contienen 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 reticuladas espacialmente, correspondiendo al menos una estructura en forma idealizada a la fórmula general I,



- derivándose los elementos estructurales de alcoxisilanos, y
- correspondiendo A a un resto olefínico, en especial con 2 a 16 átomos de C, en el elemento estructural ,y

- correspondiendo B en especial a un resto hidrocarburo lineal, ramificado, ramificado o cíclico saturado con 1 a 16 átomos de C, en el elemento estructural con 1 a 16 átomos de C,
- correspondiendo Y a OR³ o, independientemente entre sí, OR³ u O_{1/2} en estructuras reticuladas, y correspondiendo Y, independientemente entre sí, a OR³ u O_{1/2} en estructuras reticuladas espacialmente,
- 5 - correspondiendo R¹, independientemente entre sí, a un resto alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 4 átomos de C, y en caso dado H,
- correspondiendo R³, respectivamente de modo independiente entre sí, a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 4 átomos de C, y en caso dado H, y correspondiendo R², respectivamente de modo independiente, a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 15 átomos de C, y correspondiendo R⁴,
- 10 - respectivamente de modo independiente entre sí, a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 15 átomos de C,
- correspondiendo a, b, c, x y a números enteros independientemente, con 1 ≤ a, 0 ≤ b, 0 ≤ c, siendo x 0 o 1 independientemente entre sí, y 0 o 1 independientemente entre sí, y (a+b+c) ≥ 2, siendo x = 0 e y = 0 de modo especialmente preferente,
- 15 - siendo en especial el contenido en cloruro total menor o igual a 100 mg/kg, en caso dado hasta 0 mg/kg, en especial menor o igual a 75 mg/kg, preferentemente menor o igual a 50 mg/kg, de modo más preferente menor o igual a 45 mg/kg, de modo especialmente preferente menor o igual a 40 mg/kg, preferentemente menor o igual a 20 mg/kg, preferentemente menor o igual a 10 mg/kg, de modo más preferente menor o igual a 5 mg/kg hasta 0 mg/kg, siendo adicionalmente el contenido en cloruro hidrolizable en especial menor que 20 mg/kg, en especial menor o igual a 10 mg/kg, preferentemente menor o igual a 5 mg/kg hasta 0 mg/kg, en especial en la composición como producto de cola, y, en especial,
- 20 - siendo la media ponderal de peso molecular (Mw) mayor o igual a 410 g/mol hasta 580 g/mol, y siendo la media numérica de peso molecular (Mn) mayor o igual a 370 hasta 470 g/mol, situándose la polidispersividad como cociente de Mw/Mn en 1,00 a 1,25,
- 25 - presentándose los elementos estructurales de oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica [(R¹O)_{1-x}(R²)_xSi(A)O]_a, [Si(B)(R⁴)_y(OR³)_{1-y}O]_b y [Si(Y)₂O]_c en la fórmula general I conjuntamente en una cantidad mayor o igual a un 3 % como estructura T, y preferentemente menor de un 10 % como estructura T, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I.

Según una forma de realización especialmente preferente, la media ponderal de peso molecular (Mw) es mayor o igual a 430 hasta 550 g/mol, en especial 450 a 530 g/mol, además se deben citar los respectivos valores numéricos 415, 420, 425, 435, 440, 445, 455, 460, 465, 470, 475, 480, 485, 490, 495, 500, 505, 510, 515, 520, 525, 535, 540, 545, 555, 560, 565, 570, así como 575 g/mol, y, de modo igualmente preferente, la media numérica de peso molecular (Mn) se sitúa en el intervalo de 390 g/mol a 450 g/mol, en especial 400 a 435 g/mol, además se deben citar los respectivos valores numéricos 375, 380, 385, 395, 405, 410, 415, 420, 425, 430, 440, 445, 455, 460, así como 465 g/mol, situándose la polidispersividad como cociente de Mw/Mn preferentemente en 1,00 a 1,25. Además es preferente que la polidispersividad se sitúe en el intervalo de 1,01 a 1,24, incluyendo todos los valores intermedios, en especial también 1,01, 1,02, 1,03, 1,04, 1,05, 1,06, 1,07, 1,08, 1,09, 1,1, 1,11, 1,12, 1,13, 1,14, 1,15, 1,16, 1,17, 1,18, 1,19, 1,2, 1,21, 1,22, 1,23.

Media ponderal de peso molecular (Mw)

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

y media numérica de peso molecular (Mn)

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

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. En general se considera que la denominación disiloxano, trisiloxano, tetrasiloxano, pentasiloxano, comprende los siloxanos lineales y/o ramificados en cada caso, y ciclotrisiloxano, ciclotetrasiloxano, cicloheptasiloxano comprende los siloxanos cíclicos.

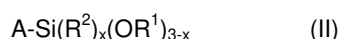
Además es objeto de la divulgación una composición que contiene oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, en los que los elementos estructurales $[(R^1O)_{1-x}(R^2)_xSi(A)O]_a$, $[Si(B)(R^4)_y(OR^3)_{1-y}O]_b$ y $[Si(Y)_2O]_c$ en la fórmula general I se presentan preferentemente en una cantidad mayor o igual a un 4 %, preferentemente mayor o igual a un 5 %, como un 5 a un 10 %, de modo especialmente preferente mayor o igual a un 7,5 %, de modo más preferente mayor o igual a un 10 %, mayor o igual a un 11 %, mayor o igual a un 13, mayor o igual a un 15 %, alternativamente mayor o igual a un 20 %, o según otra alternativa mayor o igual a un 25 %. Según una alternativa, 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 total, es decir, en suma, en la fórmula general I se presentan conjuntamente en una cantidad mayor o igual a un 5 % como estructura T, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, con la condición de que sean $1 \leq a$, $0 \leq b$, $0 \leq c$ y $(a+b+c) \geq 2$, o alternativamente los elementos estructurales $[(R^1O)_{1-x}(R^2)_xSi(A)O]_a$ en suma, respecto a la suma total de átomos de silicio en la fórmula general I, se presentan en una cantidad mayor o igual a un 5 % como estructura T, como un 5 a un 10 %, en especial mayor o igual a un 7,5 %, preferentemente mayor o igual a un 10 %, de modo especialmente preferente mayor o igual a un 11 %, de modo más preferente mayor o igual a un 13 %, mayor o igual a un 15 %, alternativamente mayor o igual a un 20 %, o mayor o igual a un 25 % según otra alternativa.

Del mismo modo, también es objeto de la divulgación una composición que contiene oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, cuyo contenido en átomos de silicio de alcoxisilanos monomeros es menor o igual a un 3 %, en especial hasta el límite de identificación o un 0,0 %, respecto a todos los átomos de silicio de los oligómeros de siloxano, en especial respecto a los átomos de silicio de la fórmula general I, con la condición de que sean $1 \leq a$, $0 \leq b$, $0 \leq c$ y $(a+b+c) \geq 2$, el contenido en monómeros es preferentemente menor o igual a un 2 %, de modo más preferente menor o igual a un 1 %, de modo especialmente preferente el contenido es menor o igual a un 0,75 % hasta un 0 % en peso, de modo igualmente preferente menor o igual a un 0,5 %.

Además es objeto de la divulgación una composición que contiene oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, en los que 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 se presentan conjuntamente en una cantidad mayor o igual a un 1 % como estructuras T, en especial mayor o igual a un 2 %, preferentemente mayor o igual a un 3 %, mayor o igual a un 4 %, preferentemente mayor o igual a un 5 %, como un 5 a un 10 %, de modo especialmente preferente mayor o igual a un 7,5 %, de modo más preferente mayor o igual a un 10 %, mayor o igual a un 11 %, mayor o igual a un 13, mayor o igual a un 15 %, alternativamente mayor o igual a un 20 %, o mayor o igual a un 25 % según otra alternativa, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I.

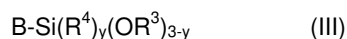
Según una alternativa, los elementos estructurales $[(R^1O)_{1-x}(R^2)_xSi(A)O]_a$, $[Si(B)(R^4)_y(OR^3)_{1-y}O]_b$ y $[Si(Y)_2O]_c$ en total, es decir, en suma, en la fórmula general I se presentan conjuntamente en una cantidad mayor o igual a un 5 % como estructura T, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, con la condición de que sean $1 \leq a$, $0 \leq b$, $0 \leq c$ y $(a+b+c) \geq 2$, o alternativamente los elementos estructurales $[(R^1O)_{1-x}(R^2)_xSi(A)O]_a$ en suma, respecto a la suma total de átomos de silicio en la fórmula general I, se presentan en una cantidad mayor o igual a un 5 % como estructura T, como un 5 a un 10 %, en especial mayor o igual a un 7,5 %, preferentemente mayor o igual a un 10 %, de modo especialmente preferente mayor o igual a un 11 %, de modo más preferente mayor o igual a un 13 %, mayor o igual a un 15 %, alternativamente mayor o igual a un 20 %, o mayor o igual a un 25 % según otra alternativa.

Se da a conocer 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 elementos estructurales en forma de cadenas, cíclicos, reticulados y/o reticulados espacialmente, correspondiendo al menos una estructura en forma idealizada a la fórmula general I, presentando los oligómeros de siloxano elementos estructurales derivados a partir de al menos uno de los alcoxisilanos, (i) a partir de alcoxisilanos con funcionalización olefínica de la fórmula general II,



con A un resto olefínico, con R^2 y x como se definen anteriormente, preferentemente x igual a 0, y R^1 , independientemente entre sí, un resto alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 4 átomos de C, o en caso dado una mezcla de alcoxisilanos de la fórmula II, y

(i.1) opcionalmente a partir de alcoxisilano funcionalizado con (al menos) un resto hidrocarburo saturado de la fórmula III,



con B un resto hidrocarburo no sustituido, con R^3 , R^4 e y como se define anteriormente, y preferentemente igual a 0, o en caso dado una mezcla de alcoxisilanos de la fórmula II, y

(i.2) opcionalmente a partir de (al menos) un tetraalcoxisilano de la fórmula general IV igual a $Si(OR^3)_4$ con R^3 , independientemente entre sí como se define anteriormente, siendo el contenido en cloro, en especial cloruro total, menor o igual a 100 mg/kg, en especial menor o igual a 75 mg/kg hasta 0 mg/kg, de modo más preferente menor o igual a 50 mg/kg, y de modo preferente presentándose los elementos estructurales conjuntamente en una cantidad mayor o igual a un 1 % como estructura T, preferentemente mayor o igual a un 2 %, mayor o igual a un 3 %, mayor o igual a un 5 %, como un 5 a un 10 %, en especial mayor o igual a un 7,5 %, preferentemente mayor o igual a un 10 %, de modo especialmente preferente mayor o igual a un 11 %, de modo más preferente mayor o igual a un 13 %, mayor o igual a un 15 %, alternativamente mayor o igual a un 20 %, o mayor o igual a un 25 % según otra alternativa, respecto a todos los átomos de silicio del oligómero de siloxano. De modo especialmente preferente son $x = 0$ e $y = 0$.

Todos los restos alquilo, como R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , con 1 a 4 átomos de C, pueden ser, respectivamente de modo independiente entre sí, preferentemente metilo, etilo, propilo, n-propilo, iso-propilo, butilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo y/o 2-metilbutilo. En este caso, los restos alquilo R^2 y/o R^4 , respectivamente de modo independiente entre sí, pueden corresponder a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 15 átomos de C, como metilo, etilo, propilo, n-propilo, iso-propilo, butilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, o con 5 átomos de C 2-metilbutilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, etc, así como los correspondientes iso-alquilo, así como ciclopentilo, ciclohexilo, así como ciclopentilo y ciclohexilo sustituidos con alquilo. En este caso, los restos alquilo R^2 y R^4 , respectivamente de modo independiente, se puede seleccionar a partir de un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, i-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, octilo, n-octilo, iso-octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, $C_{13}H_{27}$, $C_{14}H_{29}$ y $C_{15}H_{31}$.

Los oligómeros de siloxano, así como los alcoxisilanos de las fórmulas II, III y IV, se pueden emplear o aislar como productos de transesterificación. A modo de ejemplo como metoxidietioxisilano o metoxidietoxivinilsilano.

Según formas de realización especialmente preferentes, el resto olefínico A en las fórmulas I y/o II corresponde a un resto olefínico no hidrolizable, en especial a un grupo alqueno o cicloalquenalqueno lineal, ramificado o cíclico, respectivamente con 2 a 16 átomos de C, preferentemente con 2 a 8 átomos de C, de modo especialmente preferente 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 alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 16 átomos de C, en especial un grupo metilo, etilo, propilo, i-butilo, octilo o hexadecilo.

Según una alternativa, los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, en especial de la fórmula I, pueden presentar preferentemente 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 $(a+b+c)$ sea 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.

Del mismo modo se dan a conocer procedimientos en los que se obtienen composiciones que contienen oligómeros de siloxano y 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, en especial de modo independiente respectivamente,

(i) el elemento estructural $[(R^1O)_{1-x}(R^2)_xSi(A)O]_a$ en la fórmula general I se presenta en una cantidad mayor o igual a un 1 % como estructura T, en especial mayor o igual a un 2 %, mayor o igual a un 3 %, preferentemente mayor o igual a un 4 %, de modo especialmente preferente mayor o igual a un 5 %, alternativamente mayor o igual a un 7,5 %, o mayor igual a un 8 %, de modo preferente menor que un 10 %, preferentemente menor que un 9,5 %, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, y en caso dado

(ii) los elementos estructurales $[(R^1O)_{1-x}(R^2)_xSi(A)O]_a$ y $[Si(B)(R^4)_y(OR^3)_{1-y}O]_b$ y $[Si(Y)_2O]_c$ en la fórmula general I se presentan conjuntamente, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, en una cantidad mayor o igual a un 20 % como estructura D, en especial mayor o igual a un 25 %, preferentemente mayor o igual a un 30 %, de modo especialmente preferente mayor o igual a un 35 %, un 40 %, o también un 45 %, y preferentemente menor que un 55 %, en especial para a mayor o igual a 1, b mayor o igual a 0, c mayor o igual a 0, preferentemente a

mayor o igual a 1, y b = 0, c = 0, o a mayor o igual a 1 y b mayor o igual a 1, c igual a 0, o respectivamente a, b y c, independientemente entre sí, mayor o igual a 1, y en caso dado

(iii) el elemento estructural $[(R^1O)_{1-x}(R^2)_xSi(A)O]_a$ en la fórmula general I se presenta en una cantidad menor o igual a un 60 % como estructura M, en especial menor o igual a un 55 %, preferentemente menor o igual a un 50 %, de modo especialmente preferente menor o igual a un 45 %, y preferentemente mayor que un 30 %, en especial mayor o igual, respecto a todos los átomos de silicio de la fórmula general I, y en caso dado

(iv.a) 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 45 % como estructura M, en especial en una cantidad menor o igual a un 40 %, preferentemente menor o igual a un 38 %, preferentemente mayor que un 30 %, y/o en caso dado

(iv.b) el elemento estructural $[Si(B)(R^4)_y(OR^3)_{1-y}O]_b$ en la fórmula general I se produce como estructura M en una cantidad mayor o igual a un 10 %, en especial mayor o igual a un 20 %, en especial mayor o igual a un 25 %, preferentemente mayor o igual a un 30 %, y/o en caso dado

(v) el elemento estructural $[Si(Y)_2O]_c$ en la fórmula general I se presenta como estructura D preferentemente entre un 15 y un 52 %, o predominantemente como estructura D, de manera alternativa, más de un 20 % de los elementos estructurales $[Si(Y)_2O]_c$ en la fórmula general I se presentan como estructura D, en especial más de un 25 %, preferentemente más de un 30 %, de modo especialmente preferente más de un 35 %.

Según una alternativa especialmente preferente, un oligómero de siloxano puramente olefínico producido, en especial con los elementos estructurales $[(R^1O)_{1-x}(R^2)_xSi(A)O]_a$ en la fórmula general I, presenta estructuras M en un 38 a un 60 %, estructuras D en un 35 a un 55 %, y estructuras T una cantidad mayor o igual a un 3 %, en especial mayor de un 3,5 % de estructuras T.

El contenido en estructuras M, D, T o Q se determina según uno de los métodos conocidos por el especialista, como, preferentemente, por medio de ^{29}Si -NMR.

La definición de 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 M = $[-O_{1/2}-Si(R)_3]$, D = $[-O_{1/2}-Si(R)_2-O_{1/2}-]$, T = $[RSi(-O_{1/2}-)_3]$ y Q = $[Si(-O_{1/2}-)_4]$. $-O_{1/2}-$ 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 "Römpf 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 , octaalcoxitrisiloxano), 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 topes 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 tri-alcoxisilanos hidrolizados completamente pueden ocasionar ramificaciones, unidades T $[-Si(-O-)_3/2]$, 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 -, 13C - 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.

5 Según el procedimiento dado a conocer se obtienen composiciones en las que la proporción de estructuras M : D en los oligómeros de siloxano olefínicos asciende preferentemente a 1 : 2 hasta 3,5 : 1, en especial 1 : 2 a 2,5 : 1, alternativamente 1 : 2 a 1,5 : 1, en especial con un contenido en alcoxisilanos monómeros menor o igual a un 3 % hasta un 0 %, preferentemente menor o igual a un 2 %, de modo especialmente preferente menor o igual a un 1 %, siendo el contenido en estructuras T en suma mayor o igual a un 1 %, preferentemente mayor o igual a un 3 %.

10 Debido al contenido reducido en alcoxisilanos monoméricos, las composiciones que presentan las estructuras citadas anteriormente disponen de un grado de reticulación constante, y presentan un contenido en cloro especialmente reducido. Una ventaja a destacar de las composiciones según la invención y del procedimiento según la invención es que los oligómeros de siloxano olefínicos producidos, en especial los oligómeros vinílicos, al contrario que los oligómeros conocidos, no requieren otra elaboración, como destilación de las composiciones de oligómeros de siloxano. El producto de cola oligomérico producido muestra el mismo, o un rendimiento mejor que oligómeros de siloxano conocidos, pero purificados por medio de destilación.

Una ventaja especial de los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica producidos según la invención es que el contenido reducido en cloro y el contenido elevado en estructuras T de los oligómeros de siloxano mejora inmediatamente la elaborabilidad de oligómeros de siloxano con polímeros, a modo de ejemplo en el amasado o en la composición. Concretamente se mejora el índice de fusión, de modo que el gasto de energía en la elaboración desciende. Además disminuye la corrosión de máquinas que contienen hierro, ya que el contenido en cloro se pudo reducir ulteriormente. Además, la capacidad de absorción de agua de los polímeros compuestos con los oligómeros de siloxano según la invención se reduce, y su alargamiento de rotura, así como generalmente la resistencia a la tracción, se mejora frecuentemente. 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.

Puede ser preferente que la composición y/o el oligómero de siloxano presenten además grupos trialkilsilano, como grupos trimetilsilano o trietilsilano, a modo de ejemplo mediante la adición de alcoxitrialkilsilano, para ajustar el grado de oligomerización.

30 Se obtienen composiciones de mezclas de oligómeros de siloxano olefínicos, en las que en especial más de un 20 % en peso de los oligómeros de siloxano presentan un grado de oligomerización mayor o igual a 4, opcionalmente mayor o igual a 8, es decir, el número de átomo(s) de silicio por oligómero es mayor o igual a 4, opcionalmente mayor o igual a 8 ($n \geq 8$), además, al mismo tiempo, la proporción de oligómeros de siloxano con estructura T es preferentemente mayor o igual a (\geq) un 1 %, en especial mayor o igual a un 2 %, preferentemente mayor o igual a un 3 %, como un 3 a un 10 %, siendo al mismo tiempo la viscosidad preferentemente menor o igual a ≤ 3.000 mPa s, en especial menor o igual a 1.000 mPa s y preferentemente mayor o igual a 5 mPa s, de modo especialmente preferente menor o igual a 500 mPa s y en especial mayor o igual a 10 mPa s. Alternativamente es preferente que la viscosidad de la composición que contiene siloxanos con funcionalidad olefínica sea menor o igual a 3.000 mPa s y mayor o igual a 7 mPa s, preferentemente menor o igual a 2.500, en especial menor o igual a 500 mPa s y mayor o igual a 10 mPa s, de modo alternativo preferentemente menor o igual a 1.000 mPa s, en especial menor o igual a 500 mPa s y mayor o igual a 12 mPa s. Tales composiciones se pueden componer idealmente con elastómeros o termoplásticos, y presentan las propiedades mejores citadas a continuación. Generalmente, los oligómeros de siloxano pueden ser oligómeros lineales y/o cíclicos con estructuras M, D y estructura T. Solo en el caso de adición de tetraalcoxisilano durante la producción o antes de la elaboración de oligómeros se forman oligómeros de siloxano con estructuras M, D, Q, y en caso dado T. Las composiciones según la invención presentan oligómeros de siloxano en los que la suma de (a + b) es igual a un número entero mayor o igual a 2, en especial mayor o igual a 4 hasta 30, preferentemente mayor o igual a 6 hasta 30, opcionalmente mayor o igual a 8 hasta 30, y c en caso dado mayor o igual a 1, como por ejemplo 1 a 20, en especial 2 a 15. En el caso de grados de oligomerización demasiado elevados no se pueden obtener propiedades de producto homogéneas y reproducibles en los oligómeros de siloxano. Por lo tanto, para el ajuste del grado de oligomerización durante la producción de la composición puede ser preferente añadir un alcoxitrialkilsilano, como preferentemente un etoxitrimetilsilano o metoxitrimetilsilano a la composición a producir, para una ruptura de cadenas en un momento deseado.

Las composiciones obtenidas según el procedimiento pueden presentar al menos un 20 % en peso de oligómeros de siloxano, en los que el grado de oligomerización de los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica es mayor o igual a 4, en especial mayor que 6, opcionalmente mayor o igual a 8. En este caso es preferente además que, en al menos un 20 % de oligómeros, en especial de la fórmula I, la suma de (a + b) sea un número entero mayor o igual a 4, alternativamente mayor o igual a 5, la suma de (a+b) es especialmente mayor o igual a 6, opcionalmente 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, preferentemente mayor o igual a 3, en especial, independientemente entre sí, mayor o igual a 4, y en caso dado con c en (a+b+c) mayor o igual a 1. Según una alternativa preferente, o adicionalmente a las características citadas anteriormente, un 95 % a un 100 % de oligómeros de siloxano presentan un grado de oligomerización de 2 a 20, preferentemente de 2 a 6, alternativamente 2 a 7, preferentemente de 3 a 10.

Según una alternativa preferente, b es mayor o igual a 1, en especial mayor o igual a 2, preferentemente mayor o igual a 4. De modo más preferente, al menos un 20 % de oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, en especial de la fórmula I, presentan un grado de oligomerización (a+b+c) mayor o igual a 4, opcionalmente mayor o igual a 8, con a mayor o igual a 1 y b mayor o igual a 1, y en caso dado c mayor o igual a 1, siendo la proporción de oligómeros de siloxano con estructura T mayor o igual (\geq) a un 1 %, y siendo la viscosidad preferentemente menor o igual a \leq 1.000 mPa s, y en especial mayor o igual a 5 mPa s. De modo más preferente, la proporción de estructuras T de los oligómeros de siloxano es mayor o igual a un 3 %, alternativamente mayor o igual a un 1 hasta un 10 %, siendo simultáneamente la viscosidad menor o igual a 500 mPa.s

La composición obtenida según un control de procedimiento alternativo presenta adicional o alternativamente a una o varias de las características citadas anteriormente, de modo preferente tras hidrólisis completa de todos los grupos alcoxi, un contenido en alcohol menor o igual a un 20 % en peso, en especial menor o igual a un 18 % en peso, preferentemente menor o igual a un 16 %, de modo más preferente menor o igual a un 15 % en peso hasta una cantidad menor o igual a un 0,1 % en peso, de modo igualmente preferente menor o igual a un 12 % en peso hasta una cantidad menor o igual a un 1 % en peso, con la condición de que se añada solo tanta agua como se requiere para la hidrólisis. Para la determinación no se efectúa otra dilución.

De manera adicional o alternativa a una o varias de las características citadas anteriormente, la composición obtenida conforme al procedimiento 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 más preferente que la composición obtenida según el procedimiento presente oligómeros de siloxano olefínicos en los que

(i) la proporción de átomos de silicio, seleccionados a partir de átomos de silicio con funcionalidad olefínica y a partir de átomos de silicio funcionalizados con un hidrocarburo saturado respecto a grupos alcoxi en el oligómero de siloxano, o en caso dado en la fórmula general I, es de 1 : 0,3 a 1 : 3,5, en especial 1 : 0,3 a 1 : 2,0, de modo especialmente preferente 1 : 1,0 a 1 : 1,8, no obstante, también son igualmente preferentes 1 : 0,4 a 1 : 1,8, 1 : 0,4 a 1 : 1,6, preferentemente 1 : 0,4 a 1 : 1,5, alternativamente en el caso de adición de más agua de 1 : 0,4 a 1 : 0,9, en especial de 1 : 0,4 a 1 : 0,8, de modo igualmente preferente 1 : 0,4 a 1 : 0,7, con la condición de que el oligómero de siloxano con funcionalidad olefínica sea derivado de alcoxisilanos de la fórmula general II y III,

(ii) la proporción de átomos de silicio, seleccionados a partir de átomos de silicio con funcionalidad olefínica y a partir de átomos de silicio funcionalizados con un hidrocarburo saturado respecto a grupos alcoxi en el oligómero de siloxano, o en caso dado en la fórmula general I, asciende de 1 : 0,9 a 1 : 2,5, en especial 1 : 0,9 a 1 : 1,5, en especial de 1 : 1,0 a 1 : 1,4, alternativamente en el caso de adición de más agua de 1 : 1,0 a 1 : 1,3, preferentemente de 1 : 1,0 a 1 : 1,2, con la condición de que el oligómero de siloxano con funcionalidad olefínica sea derivado de alcoxisilanos de la fórmula general II y IV, y de la fórmula 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, presentándose preferentemente al menos un 20 % en peso de oligómeros de siloxano con a mayor o igual a 4, opcionalmente mayor o igual a 8. Grupos olefínicos preferentes son grupos funcionales alqueno, cicloalqueno, alqueno lineales, ramificados o cíclicos, respectivamente con 2 a 16 átomos de C, en especial con 2 a 8 átomos de C, 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. Es especialmente preferente vinilo. 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 alquílica, en especial de la fórmula I con a mayor o igual a 1 y b mayor o igual a 1, y en especial al menos un 20 % en peso de oligómeros de siloxano, en especial de la fórmula I, presentan (a + b) igual a un número entero mayor o igual a 4, opcionalmente mayor o igual a 8. En estas composiciones es más preferente 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, y en especial con un 20 % en peso de siloxanos con (a+b) igual a un número entero mayor o igual a 4, opcionalmente mayor o igual a 8, preferentemente con una proporción molar de restos A respecto a restos B 1 : 0 a 1 : 8, en especial 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 $\text{Si}(\text{OR}^3)_4$, ascendiendo preferentemente el contenido en átomos de silicio de alcoxisilanos monoméricos a menos de un 1 % hasta un 0 %, y siendo el contenido en elementos estructurales de los oligómeros de siloxano con estructuras T mayor o igual a un 1 %, en especial un 1 a un 10 %, además, al menos un 20 % de los oligómeros de siloxano pueden presentar un grado de oligomerización de (a+b+c) mayor o igual a 4, opcionalmente mayor o igual a 8.

Generalmente, se entiende por un elemento estructural – una unidad de siloxano monomérica – la unidad estructural individual M, D, T o Q, 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, como preferentemente: $(\text{R}^1\text{O})[(\text{R}^1\text{O})_{1-x}(\text{R}^2)_x\text{Si}(\text{A})\text{O}]_a\text{R}^1$; $(\text{R}^1\text{O})[(\text{R}^1\text{O})_{1-x}(\text{R}^2)_x\text{Si}(\text{A})\text{O}]_a$; $[(\text{R}^1\text{O})_{1-x}(\text{R}^2)_x\text{Si}(\text{A})\text{O}]_a$; $[(\text{R}^1\text{O})_{1-x}(\text{R}^2)_x\text{Si}(\text{A})\text{O}]_a\text{R}^1$; $(\text{R}^3\text{O})[\text{Si}(\text{Y})_2\text{O}]_c$; $[\text{Si}(\text{Y})_2\text{O}]_c\text{R}^3$; $(\text{R}^3\text{O})[\text{Si}(\text{Y})_2\text{O}]_c\text{R}^3$; $[\text{Si}(\text{Y})_2\text{O}]_c$; $(\text{R}^3\text{O})[\text{Si}(\text{B})(\text{R}^4)_y(\text{OR}^3)_{1-y}\text{O}]_b\text{R}^3$; $[\text{Si}(\text{B})(\text{R}^4)_y(\text{OR}^3)_{1-y}\text{O}]_b\text{R}^3$; $[\text{Si}(\text{B})(\text{R}^4)_y(\text{OR}^3)_{1-y}\text{O}]_b$; $(\text{R}^3\text{O})[\text{Si}(\text{B})(\text{R}^4)_y(\text{OR}^3)_{1-y}\text{O}]_b\text{R}^3$, 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/u homo- o cocondensación y/o condensación en bloques de los citados elementos estructurales, basados en los alcoxisilanos sustituidos con restos A o B de las fórmulas II, III y/o IV 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 espacialmente, 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 C, con $-\text{OR}^1$, R^1 puede ser igualmente un resto alquilo con 1 a 4 átomos de C, como se define.

También se da a conocer 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 otros componentes 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 durante la producción de la composición, así como también en un momento posterior a la composición.

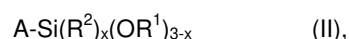
Una ventaja especial de la composición consiste en que, debido a la producción, ésta presenta un contenido muy reducido en cloro y, por consiguiente, conduce a una mejora considerable de la propiedad ignífuga en una elaboración en masas para cables. Por consiguiente, una ventaja esencial de la composición es que ésta se puede emplear directamente como producto de cola, en caso dado tras separación del alcohol de hidrólisis y del disolvente,

añadido en caso dado, de modo ventajoso según la invención. Otra ventaja de las composiciones según la invención es que ésta, debido a la proporción elevada de estructuras T, conducen a un alargamiento de rotura mejorado, con buena elaborabilidad en extrusoras, de los termoplásticos y elastómeros elaborados con las mismas, y también se pueden mejorar las propiedades de tracción.

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

Es 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
15 procedimiento,

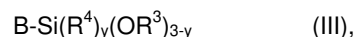
(i) haciéndose reaccionar un alcoxisilano con funcionalidad olefínica de la fórmula general II,



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

(ii) en presencia de un catalizador de hidrólisis y/o condensación, en especial de HCl, ácidos orgánicos saturados o insaturados, como ácido fórmico o ácido acético, y/o ácidos grasos, como ácido mirístico, y/o ácidos orgánicos polibásicos, como ácido cítrico, ácido fumárico,
25

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



30 correspondiendo B en la fórmula III 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 C, R³, respectivamente de modo independiente entre sí, a un resto alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 4 átomos de C, y R⁴ a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 5 átomos de C, y siendo y igual a 0 o 1,

(i.2) opcionalmente con (al menos) un tetraalcoxisilano de la fórmula IV, siendo R³ en la fórmula IV, respectivamente de modo independiente entre sí, un resto alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 4 átomos de C,
35



y

(iii) con una cantidad definida de agua, en especial mayor o igual a 0,5 hasta 1,5 moles, en especial de 0,70 a 1,5 moles, preferentemente mayor o igual a 0,75 hasta 1,5 moles, de modo especialmente preferente de 1,0 a 1,5 moles, de modo alternativo preferentemente 0,75 a 1,0 mol de agua por mol de átomos de silicio de los alcoxisilanos empleados, en caso dado en presencia de un disolvente, preferentemente alcohol, en especial en presencia de, en cada caso, 0,001 a 5,0 unidades volumétricas de alcohol por unidad volumétrica de alcoxisilano, para dar los oligómeros de siloxano, en especial con x = 0 y y = 0, y
40

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

(v) dosificándose posteriormente al menos una vez durante el paso (iv) o a continuación respectivamente una cantidad definida de alcohol, y separándose, preferentemente mediante una destilación, en especial añadiéndose con dosificación 0,001 a 5,0 unidades volumétricas de alcohol por unidad volumétrica de alcoxisilano, y en especial produciéndose una composición que contiene un oligómero de siloxano, o bien oligómeros de siloxano,
45

(vi) en especial obteniéndose con un contenido en cloro, en especial cloruro total, en la composición menor o igual a 100 mg/kg hasta 0 mg/kg, en especial menor o igual a 70 mg/kg, preferentemente menor o igual a 50 mg/kg, siendo más preferentemente el contenido en cloruro hidrolizable menor o igual a 20 mg/kg hasta 0 mg/kg, preferentemente menor o igual a 10 mg/kg, de modo más preferente menor o igual a 5 mg/kg, y

5 (vii) obteniéndose una media ponderal de peso molecular (Mw) mayor que 410 g/mol, siendo la media ponderal de peso molecular (Mw) en especial mayor o igual a 410 g/mol y la media numérica de peso molecular (Mn) mayor o igual a 370 g/mol, situándose la polidispersividad como cociente de Mw/Mn en 1,00 a 1,25, y en caso dado (ix) presentándose una cantidad mayor o igual a un 1 % de átomos de silicio en el oligómero de siloxano con funcionalidad olefínica como estructura T, preferentemente mayor o igual a un 3 a menor a un 10 %,
10 preferentemente mayor o igual a 4 hasta 10, respecto a la suma total de átomos de silicio en el oligómero de siloxano.

Según la invención, la composición que contiene oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, en especial en el paso (v) tras la separación del alcohol, o una vez concluido el paso (v), se obtiene en especial a continuación del paso (v) como producto de cola.

15 Según una forma de realización especialmente preferente, como disolvente se emplea un alcohol que se selecciona preferentemente a partir de metanol, etanol, o una mezcla que contiene ambos alcoholes.

Conforme al procedimiento según la invención es especialmente preferente que en el paso (iii) se haga reaccionar con una cantidad definida de agua en presencia de un alcohol, en una cantidad de 0,001 a 5,0 unidades volumétricas de alcohol respectivamente por unidad volumétrica de alcoxisilano, y/o en el paso (v) se dosifique posteriormente, al menos una vez durante el paso (iv) o a continuación, y se separe una cantidad definida de alcohol, el alcohol se elimina en especial por destilación. Preferentemente, se puede añadir el alcohol 1 a 6 veces, preferentemente 2 a 6 veces, en las citadas cantidades. El alcohol corresponde preferentemente al alcohol de hidrólisis formado.

20 El peso molecular y la distribución de pesos moleculares se pueden ajustar óptimamente a través de la frecuencia de adición y/o la cantidad añadida de disolvente, preferentemente alcohol, junto con la cantidad de agua, y de este modo se puede evitar una formación de oligómeros de peso molecular elevado. Los oligómeros de peso molecular elevado no deseados se forman solo con un contenido reducido.

25 Preferentemente en el paso (vii), en el paso (v) tras la separación del alcohol o a continuación del paso (v), se obtiene una composición con oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, cuyo peso molecular Mw es mayor o igual a 250 hasta 750 g/mol en una cantidad mayor o igual a un 85 % (% de superficie, GPC), respecto a la composición total.

30 Además es preferente que, en especial en el paso (vii), en el paso (v) tras la separación del alcohol o a continuación del paso (v), se obtenga una composición con oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, cuyo peso molecular Mw es mayor o igual a 250 hasta 1000 g/mol en una cantidad mayor o igual a un 95 % (% de superficie, GPC), respecto a la composición total.

35 Según una variante de procedimiento especialmente preferente, en el paso (iii) se hace reaccionar con una cantidad definida de agua en presencia de un alcohol, en una cantidad de 0,05 a 2,5 unidades volumétricas de alcohol respectivamente por unidad volumétrica de alcoxisilano, en especial con 1,0 a 2,0 unidades volumétricas de alcohol por unidad volumétrica de alcoxisilano, preferentemente 0,2 a 1,5, de modo especialmente preferente 0,2 a 1,0 o 0,2 a 0,9. Preferentemente 0,5 más/menos 0,4 unidades volumétricas de alcohol por unidad volumétrica de alcoxisilano. En este caso, en una reacción de VTMO o VTEO, para la dilución más dosificación se dosifica posteriormente 0,5 a 2,5 o 0,5 a 2,0 y/o en el paso (v) al menos una vez durante el paso (iv) o a continuación, y se separa una cantidad definida de alcohol. Para la dosificación posterior en (v), (iv) o a continuación se pueden dosificar 0,001 a 5 unidades volumétricas, en especial 0,1 a 2,5 unidades volumétricas de alcohol por unidad volumétrica de alcoxisilano. Estas medidas se pueden repetir a voluntad, preferentemente 1 a 10 veces. En este caso se puede emplear de nuevo el agua destilada y purificada previamente. Conforme al procedimiento según la invención se puede obtener de manera sencilla y rentable una composición que contiene oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, en los que una cantidad mayor o igual a un 1 % de los átomos de silicio en el oligómero de siloxano con funcionalidad olefínica, respecto a la suma total de átomos de silicio en el oligómero de siloxano, se obtienen como estructura T, en especial
40 un 0,5 a un 10, preferentemente un 1,0 a un 10,0 %.
45
50

Del mismo modo, conforme al procedimiento según la invención se puede obtener de modo sencillo y rentable una composición que contiene oligómeros de alcoxisilanos con funcionalidad olefínica, cuyo contenido en átomos de silicio de alcoxisilanos monoméricos, en especial de la fórmula II, III, y/o IV, o sus productos de hidrólisis, se obtiene menor o igual a un 3 %, en especial hasta el límite de identificación o hasta un 0 %, respecto a todos los átomos de silicio, preferentemente menor o igual a 2 %, más preferentemente menor o igual a un 1 %, de modo especialmente preferente menor o igual a un 0,5 %.

Conforme al procedimiento según la invención, es especialmente preferente que en el paso (v) se haga reaccionar con una cantidad definida de agua en presencia de un alcohol, en una cantidad de 0,001 a 5,0 unidades volumétricas de alcohol por unidad volumétrica de alcoxisilano, y/o en el paso (vii) se dosifique posteriormente, al menos una vez durante el paso vi o a continuación, y se separe una cantidad definida de alcohol, el alcohol se elimina en especial por destilación. Preferentemente, se puede añadir el alcohol 1 a 6 veces, preferentemente 2 a 6 veces, en las citadas cantidades. El alcohol corresponde preferentemente al alcohol de hidrólisis formado.

La proporción de alcohol en el paso (iii) respecto al paso (v) se sitúa preferentemente en 1: 5 a 5 : 1, preferentemente en 1 : 2 a 2 : 1, de modo especialmente preferente en 1 : 1. Además, en el procedimiento según la invención es preferente que se añada y a continuación se separe una cantidad definida de alcohol de 0,0001 a 5,0 unidades volumétricas de alcohol por unidad volumétrica de alcoxisilano, el alcohol se elimina en especial por destilación. A tal efecto se destila bajo presión reducida y temperatura elevada, en especial a una presión menor que 300 mbar, preferentemente menor que 180 mbar, de modo especialmente preferente menor que 120 bar, ajustándose la presión preferentemente de modo que la carga térmica del producto de cola se sitúe alrededor de 90°C o a una temperatura menor, en especial de 0 a 90°C, preferentemente 20 a 90°C.

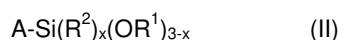
Preferentemente, en el sentido del paso (v) del procedimiento según la invención, también se puede dosificar posteriormente, o bien añadir con dosificación más de una vez una cantidad definida de alcohol, preferentemente 2 a 5 veces, en especial 2, 3 o 4 veces. La dosificación se puede efectuar respectivamente en una porción o respectivamente de manera continua, pudiéndose efectuar una dosificación respectivamente continua de modo ventajoso durante 1 minuto hasta una hora. Además, la dosificación, o bien la dosificación posterior de alcohol, se efectúa preferentemente bajo el nivel de líquido del producto de reacción en la cola. En este caso se puede entremezclar la cola adicionalmente, a modo de ejemplo mediante agitación. De modo preferente se dosifica posteriormente casi el mismo volumen de alcohol que se empleó anteriormente durante la reacción en el paso (iii). Respectivamente por unidad volumétrica de trialcoxisilano se pueden emplear de modo ventajoso 0,001 a 5 unidades volumétricas de alcohol.

En el procedimiento según la invención es preferente hidrolizar al menos parcialmente y condensar los alcoxisilanos de las fórmulas II, III y/o IV en presencia de un catalizador ácido, en especial con cloruro de hidrógeno, y el alcohol se elimina preferentemente por completo, en especial comprendiendo el alcohol empleado en el paso v, el alcohol de hidrólisis, así como el alcohol añadido del paso vii.

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 alqueni-trialcoxisilano, y en caso dado un alquil-trialcoxisilano. La reacción se puede llevar a cabo opcionalmente en presencia de un disolvente, preferentemente se emplea el correspondiente alcohol de alcoxisilano. En el procedimiento según la invención, por unidad volumétrica de alcoxisilano, en especial trialcoxisilano, se emplean de modo especialmente ventajoso 0,001 a 5 unidades volumétricas del correspondiente alcohol. De modo más preferente, se emplean de 0,1 a 4, en especial 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2, 2,5, 3, 3,5 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 menor o igual a 1 ppm. En el caso de disolventes con un contenido en agua, este contenido en agua se debe considerar en la reacción.

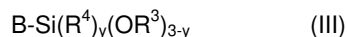
Como alcoxisilano con funcionalidad olefínica se emplea preferentemente un silano de la fórmula general II,



con A seleccionado a partir de un grupo lineal, ramificado o cíclico, con funcionalidad alqueno o cicloalqueno/alqueno, respectivamente con 2 a 18 átomos de C, en especial con 2 a 16 átomos de C, preferentemente con 2 a 8 átomos de C, más preferentemente un grupo alqueno con uno a dos dobles enlaces, preferentemente un grupo vinilo, alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, etilhexenilo, heptenilo, octenilo, ciclohexenil-C1 a

C8-alkileno, preferentemente ciclohexenil-2-etileno, como 3'-ciclohexenil-2-etileno y/o ciclohexadienil-C1 a C8-alkileno, de modo especialmente preferente un grupo ciclohexadienil-2-etileno, A es de modo especialmente preferente vinilo, x es en especial igual a 0, y R¹, independientemente, un resto alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 4 átomos de C, en especial un grupo metilo, etilo o propilo.

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



- 10 seleccionándose el grupo B a partir de un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, i-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, octilo, n-octilo, iso-octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, C₁₃H₂₇, C₁₄H₂₉, C₁₅H₃₁, y un grupo hexadecilo, y siendo R³ un grupo metilo, etilo o propilo, e y es igual a 0 o 1.

- 15 Y R² y R⁴ en la fórmula II y III pueden ser, independientemente entre sí, de modo preferente, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, así como otros 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 cíclicos ramificados y/o cíclicos con 3 a 16 átomos de C. Según otra alternativa preferente de la invención, se emplean restos alquilo lineales con 1 a 7 átomos de C como resto hidrocarburo no sustituido B.

- 20 Se hidroliza al menos parcialmente y se cocondensa, en especial al menos parcialmente, de modo preferente, los alcoxisilanos condensables, hidrolizados parcialmente, se condensan sensiblemente por completo. De modo especialmente preferente, solo tiene lugar en la medida de una hidrólisis parcial y condensación, como es deseable para la producción de oligómeros de un grado de oligomerización preferente.

- 25 Según la invención, el alcohol de hidrólisis se elimina por completo, 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 30 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.

- 35 De modo igualmente preferente, en el procedimiento se puede emplear 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 alcoxisilanos de la fórmula III, seleccionándose los alcoxisilanos de la fórmula III a partir de metiltrietoxisilano, metiltrimetoxisilano, 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, undecilrietoxisilano, undeciltrimetoxisilano, deciltrietoxisilano, deciltrimetoxisilano, nonadecilrietoxisilano, nonadeciltrimetoxisilano, dodecilrietoxisilano, dodeciltrimetoxisilano, C₁₃H₂₇-rietoxisilano, C₁₃H₂₇-trimetoxisilano, C₁₄H₂₉-rietoxisilano, C₁₄H₂₉-trimetoxisilano, C₁₅H₃₁-rietoxisilano, C₁₅H₃₁-trimetoxisilano, hexadecilrietoxisilano y hexadeciltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano (DMDMO), dimetildietoxisilano, propilmetildimetoxisilano, propilmetildietoxisilano, n-octil-metil-dimetoxisilano, n-hexil-metil-dimetoxisilano, n-hexil-metil-dietoxisilano, propil-metil-dietoxisilano, propil-metil-dietoxisilano, ciclohexil-rietoxisilano, n-propil-tri-n-butoxisilano, hexadecilmetildimetoxisilano y/o hexadecilmetildietoxisilano, así como 45 mezclas de estos silanos, o una mezcla que comprende al menos dos de los silanos, así como sus productos de transesterificación.

- 50 Según el procedimiento según la invención se obtiene una composición que contiene oligómeros de siloxano, preferentemente como producto de cola, preferentemente tras realización del paso (v), que, tras realización de los pasos ii, iii, iv y v, así como en caso dado los pasos i.1 y/o i.2, presenta ya el contenido en cloro, en especial cloruro total, preferentemente reducido según la invención, menor o igual a 100 mg/kg a 0 mg/kg, en especial menor o igual a 75 mg/kg, preferentemente menor o igual a 50 mg/kg, siendo preferentemente el contenido en cloruro hidrolizable menor que 5 mg/kg a 0 mg/kg, preferentemente menor o igual a 4 mg/kg, y en la que preferentemente una cantidad mayor o igual a un 3 % de los átomos de silicio en el oligómero de siloxano con funcionalidad olefínica, respecto a la 55 suma total de átomos de silicio en el oligómero de siloxano, se presentan como estructura T.

La reacción se efectúa preferentemente en presencia de una cantidad definida de agua mayor que 0,60 a 1,48 moles de agua por mol de átomos de silicio de los alcoxisilanos empleados de la fórmula II y/o III, y en caso dado de la fórmula IV", en especial 0,70 a 1,45 moles de agua, preferentemente mayor que 0,75 a 1,43 moles de agua, de modo especialmente preferente mayor o igual a 1,2 hasta 1,43 moles de agua, preferentemente de 1,25 a 1,4 moles de agua por mol de átomos de silicio de los alcoxisilanos empleados de la fórmula II y/o III, así como, en caso dado, de la fórmula IV. Del mismo modo se consideran divulgados todos los valores numéricos de moles de agua, incluidos en el intervalo dado a conocer, en especial hasta la segunda cifra decimal, como 0,61; 0,62; 0,63; 0,64; 0,65; 0,66; 0,67; 0,68; 0,69; 0,70 a 1,05, así como todos los valores numéricos intermedios 1,06; 1,07; 1,08; 1,09; 1,11; 1,12; 1,13; 1,14; 1,15; 1,16; 1,17; 1,18; 1,19; 1,21; 1,22; 1,23; 1,24; 1,26; 1,27; 1,28; 1,29; 1,30; 1,31; 1,32; 1,33; 1,34; 1,35; 1,36; 1,37; 1,38; 1,39; 1,40; 1,41; 1,42; 1,43; 1,44; 1,45; 1,46; 1,47. De modo preferente, el agua está completamente desalinizada. En este caso, para el especialista es obvio que el agua se puede tanto disponer, añadir al procedimiento en porciones, continuamente, o junto con uno o todos los silanos. De modo preferente, el agua se dosifica continuamente, 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 preferentemente en el intervalo de 40°C a 80°C, de modo más preferente en el intervalo de 50 a 80°C, en especial a un pH inferior a 7.

Generalmente se puede añadir el agua o una cantidad de agua, según el punto v del procedimiento a) 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 37 a 90°C, preferentemente 40 a 90°C, de modo especialmente preferente de 50 a 90°C, de modo más preferente 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. Preferentemente, la reacción se puede efectuar entonces de modo que b) la mezcla de a) (mezcla de reacción) se trata, en caso dado durante al menos 10 minutos a 36 horas, en especial de 10 minutos a 8 horas (h), preferentemente 5 a 80°C, de modo más preferente 40 a 80°C, y se hace reaccionar adicionalmente, de modo preferente bajo entremezclado, en caso dado, la mezcla de reacción puede también reaccionar posteriormente en el enfriamiento. Para el ajuste del peso molecular se puede añadir al procedimiento un alcoxitrialkilsilano, en especial alcoxitrimetilsilano. La composición obtenida de este modo se puede decantar o calentar para la eliminación por destilación del alcohol, como el alcohol de hidrólisis. A partir de este producto bruto se elimina preferentemente el alcohol, de manera opcional incluyendo catalizador, en especial HCl, bajo calentamiento y presión reducida, mediante destilación.

Según una forma de realización preferente, en el procedimiento según el punto vi se separa por destilación el alcohol de hidrólisis y el disolvente, presente en caso dado, en especial el alcohol añadido, y preferentemente se añade (15.i, véase reivindicación 15) al menos una vez, preferentemente dos a seis veces, durante la elaboración por destilación, en especial en el paso iv o v, o a continuación, una cantidad definida de alcohol, en especial se añaden con dosificación 0,001 a 5,0 unidades volumétricas de alcohol por unidad volumétrica de alcoxisilano, y/o (15.ii, véase la reivindicación 15) antes o durante la separación por destilación del alcohol de hidrólisis, en especial en el paso iv o v, y en caso dado disolvente, una cantidad definida de un agente reductor, como metal alcalino, metal alcalinotérreo, aluminio, un hidruro metálico, o una cantidad definida de una base, como preferentemente HMDS, una amina o un alcoholato alcalino, y a continuación se filtra, o alternativamente se decanta, en especial el oligómero de siloxano con funcionalidad olefínica, que se presenta como producto de cola, o se efectúa adicionalmente una puesta en contacto con un intercambiador iónico. 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 amoniaco, LDA (diisopropilamida de Li), isopropilhexilamida de Li, hexametildisilazano potásico, hexametildisilazano, un alcoholato alcalino, en especial 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, o bases, que pueden formar precipitados poco solubles con el cloruro de hidrógeno, para reducir adicionalmente 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 Cl-Si.

En todas las variantes de procedimiento según la invención, el alcohol ya presente y/o producido en la reacción se elimina esencialmente, de modo preferente por completo de la mezcla de reacción, de modo que el contenido en alcohol libre asciende preferentemente como máximo a un 1,0 % en peso, en especial menos de un 0,8 % a un 0,0001 % en peso. La separación por destilación del alcohol se realiza preferentemente bajo presión reducida. La eliminación por destilación del alcohol se realiza preferentemente hasta que en la cabeza de la columna se alcanza una temperatura que es la temperatura de ebullición del agua, o preferentemente hasta que se puede ajustar de manera duradera un vacío de 100 mbar, en especial menor o igual a 100 mbar, y mayor o igual a 0,01 mbar. Por

regla general, la composición resultante está entonces sensiblemente exenta de disolvente, en especial exenta de alcohol. De modo preferente, la composición obtenida de este modo corresponde directamente a la composición según la invención, y de modo preferente no se tiene que purificar adicionalmente en sí misma.

5 Antes o también tras 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.

10 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.

15 Además, según el procedimiento es preferente emplear el silano de la fórmula II y el silano de la fórmula III en proporción 1 : 0 a 1 : 8, y/o emplear el silano de la fórmula II en proporción respecto al silano de la fórmula IV en proporción 1 : 0 a 1 : 0,22, preferentemente 1 : 0 a 1 : 0,20, en especial de 1 : 0 a 1 : 0,15, preferentemente 1 : 0 a 1 : 0,10, de modo especialmente preferente 1 : 0 a 1 : 0,05, el silano de la fórmula II y el silano de la fórmula III se emplean preferentemente en proporción de aproximadamente 1 : 0 o aproximadamente en proporción 1 : 1, o en proporción de 1 : 0 a 1 : 2, preferentemente 1 : 0 a 1 : 1. Alternativamente, también es preferente un procedimiento en el que el silano de la fórmula II y el silano de la fórmula III se emplean en proporción de 1 : 0 a 1 : 2, preferentemente en 1 : 1, y/o emplear el silano de la fórmula II en proporción respecto al silano de la fórmula IV en proporción 1 : 0 a 1 : 0,20, preferentemente 1 : 0 a 1 : 0,10, de modo especialmente preferente 1 : 0 a 1 : 0,5, preferentemente en proporción de 1 : 0,10 a 1 : 0,05, en 1 : 0,1. Los oligómeros de siloxano producidos en las citadas proporciones muestran propiedades especialmente homogéneas desde el punto de vista técnico de aplicación, el silano de la fórmula IV se emplea preferentemente para una reticulación más fuerte en el oligómero, o como también del oligómero con un sustrato.

20 De modo especialmente preferente, según una alternativa se puede emplear el silano de la fórmula II y el silano de la fórmula III aproximadamente en proporción 1 : 1, según otra alternativa preferente, el silano de la fórmula II y el silano de la fórmula IV se emplean en proporción de aproximadamente 1 : 0,1, presentándose adicionalmente, de modo preferente, el silano de la fórmula II y el silano de la fórmula III en proporción de aproximadamente 1 : 1. Los alcoholes preferentes corresponden al alcohol de hidrólisis, que se produce mediante la 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 de modo preferente 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.

30 Según otra variante de procedimiento preferente, el grado de oligomerización de al menos un 20 % en peso de oligómeros de siloxano con n igual al número de átomos de silicio, se ajusta de modo que n sea mayor o igual a 8 en éstos. De modo más preferente, conforme al procedimiento según la invención se obtiene en especial más de un 1 % de átomos de silicio con funcionalidad olefínica como estructura T, éste puede ser también mayor de un 2 %, preferentemente mayor o igual a un 3 %, de modo especialmente preferente mayor o igual a un 4 %, o también mayor o igual a un 5 %, y también mayor o igual a un 7,5 % a un 10 %, adicionalmente o de manera alternativa también mayor de un 0,3 % de átomos de silicio funcionalizados con un hidrocarburo saturado en el oligómero de siloxano como estructura T, en especial un 0,3 a un 2 %.

35 En el procedimiento según la invención, la viscosidad dinámica de la composición se ajusta preferentemente a una cantidad menor o igual a 1.000 mPa s, preferentemente menor o igual a 740 mPa s, de modo especialmente preferente menor o igual a 500 mPa s a mayor o igual a 1 mPa s.

40 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. En el procedimiento según la invención, la puesta en contacto con el intercambiador iónico se puede combinar también con una de las medidas en las que se añade una cantidad definida de metal alcalino, metal alcalinotérreo, aluminio, un hidruro metálico o una base.

Preferentemente, mediante la puesta en contacto con un intercambiador iónico, 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.

En el caso de oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica con un contenido en cloro, es decir, 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, es decir, 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 %, de modo igualmente preferente al menos en un 95 %, y de modo más preferente al menos en un 98 %, no condensándose adicionalmente 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 %.

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 dialquilamino, 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 dialquilamino 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 olefínicos 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 el caso de 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 C, 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.

Según la invención es además preferente que los alcoxisilanos de las fórmulas II, III y/o IV se hidrolicen al menos parcialmente y se condensen en presencia de la cantidad definida de agua y un catalizador de hidrólisis y condensación, como por ejemplo un ácido mineral, como HCl, un ácido carboxílico orgánico saturado o insaturado, como ácido fórmico, y/o ácido graso, y que el alcohol, en especial tanto el alcohol de hidrólisis como también el alcohol añadido en caso dado, se elimine preferentemente. 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 0,001 % en peso, en especial menor que un 2 % en peso a un 0,01 % en peso, de modo especialmente preferente menor o igual a un 1 % en peso hasta un 0,01 % en peso hasta el límite de identificación.

Sorprendentemente, ha resultado que los oligómeros de siloxano funcionales obtenidos mediante el procedimiento según la invención en base a la reducción adicional del contenido en cloro son claramente más estables frente a una

hidrólisis, si bien, a diferencia del pasado, ya no se destilan de manera costosa. De este modo, los oligómeros de siloxano según la invención se muestran más estables que los oligómeros conocidos, y su contenido en alcóxidos monoméricos se reduce simultáneamente frente a los productos de cola oligoméricos del estado de la técnica.

- 5 El contenido en disolventes, estable durante un intervalo de tiempo de 3 a 6 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 una cantidad menor o igual a un 1 % en peso, de modo especialmente preferente en una cantidad menor o igual a un 0,4 % en peso, preferentemente en una cantidad menor o igual a un 0,3 % en peso hasta el límite de identificación.
- 10 Son compuestos de la fórmula II empleables en el procedimiento según la invención: viniltrióxidosilano, viniltrimetoxisilano, aliltrióxidosilano, aliltrimetoxisilano, buteniltrióxidosilano, buteniltrimetoxisilano, ciclohexenilalquiltrimetoxisilano, en especial ciclohexenil-2-etiltrimetoxisilano, ciclohexenil-2-etiltrióxidosilano, de modo más preferente 3'-ciclohexenil-2-etiltrióxidosilano y/o 3'-ciclohexenil-2-etiltrimetoxisilano, ciclohexenodienilalquiltrióxidosilano, hexeniltrióxidosilano, hexeniltrimetoxisilano, etilhexeniltrimetoxisilano, etilhexeniltrióxidosilano, octeniltrióxidosilano, octeniltrimetoxisilano, siendo especialmente preferentes los sustituidos con metoxi. Se pueden emplear igualmente alcóxidos de funcionalidad mixta con grupos etoxi y metoxi.

- 15 Son compuestos de alquilalcóxidos 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 C, en especial con 1 a 8 átomos de C, preferentemente un resto metilo, etilo, de modo especialmente preferente n-propilo, iso-propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, hexadecilo u octadecilo, R^4 a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 15 átomos de C, en especial con 1 a 8 átomos de C, 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 C, 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.

- 20 De modo igualmente preferente, el resto hidrocarburo no sustituido B, independientemente en las fórmulas I y/o III, puede corresponder a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 6 átomos de C, en especial un grupo metilo, etilo, propilo, n-propilo, iso-propilo, butilo, n-butilo, i-butilo, 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, neo-pentilo, 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, $C_{13}H_{27}$, $C_{14}H_{29}$ y $C_{15}H_{31}$. Según una alternativa, el resto alquilo puede ser ramificado o cíclico con 3 a 16 átomos de C, o lineal con 2 a 7 átomos de C.

- 25 Es especialmente preferente que el resto olefínico A sea un grupo vinilo en las fórmulas I y/o II, e independientemente en las fórmulas I y/o III, el resto hidrocarburo no sustituido B se seleccione a partir de un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, i-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, octilo, n-octilo, iso-octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, $C_{13}H_{27}$, $C_{14}H_{29}$, $C_{15}H_{31}$ y hexadecilo, y respectivamente de modo independiente entre sí, R^1 sea un grupo metilo, etilo o propilo, y R^3 independientemente un grupo metilo, etilo o propilo.

- 30 Son compuestos de la fórmula III preferentes citados como ejemplos: metiltrimetoxisilano, metiltrióxidosilano (MTES), propiltrimetoxisilano (PTMO), dimetildimetoxisilano (DMDMO), dimetildietoxisilano, propilmetildimetoxisilano, propilmetildietoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-propiltrióxidosilano, iso-propiltrimetoxisilano, iso-propiltrióxidosilano, n-octil-metil-dimetoxisilano, n-hexil-metil-dimetoxisilano, n-hexil-metil-dietoxisilano, propil-metil-dietoxisilano, propil-metil-dietoxisilano, propiltrióxidosilano, butiltrimetoxisilano, i-butiltrimetoxisilano, i-butiltrióxidosilano, octiltrimetoxisilano, octiltrióxidosilano, n-octiltrimetoxisilano, n-octiltrióxidosilano, i-octiltrimetoxisilano, i-octiltrióxidosilano, n-hexil-trióxidosilano, ciclohexiltrióxidosilano, n-propil-tri-n-butoxisilano, n-propil-trimetoxisilano, n-propil-trióxidosilano, hexadeciltrióxidosilano, hexadeciltrimetoxisilano, octadeciltrióxidosilano, octadeciltrimetoxisilano, octadecilmetildietoxisilano, octadecilmetildimetoxisilano, hexadecilmetildietoxisilano y/o hexadecilmetildietoxisilano, así como mezclas de estos silanos, o una mezcla que comprende dos de los silanos. Los compuestos de la fórmula III se pueden seleccionar igualmente a partir de etiltrióxidosilano, etiltrimetoxisilano, propiltrióxidosilano, propiltrimetoxisilano, butiltrióxidosilano, n-butiltrióxidosilano, n-butiltrimetoxisilano, hexiltrióxidosilano, hexiltrimetoxisilano, n-hexiltrióxidosilano, n-hexiltrimetoxisilano, iso-hexiltrióxidosilano, iso-hexiltrimetoxisilano, undeciltrióxidosilano, undeciltrimetoxisilano, deciltrióxidosilano, deciltrimetoxisilano, nonadeciltrióxidosilano, nonadeciltrimetoxisilano, dodeciltrióxidosilano, dodeciltrimetoxisilano, $C_{13}H_{27}$ -trióxidosilano, $C_{13}H_{27}$ -trimetoxisilano,

$C_{14}H_{29}$ -trietoxisilano, $C_{14}H_{29}$ -trimetoxisilano, $C_{15}H_{31}$ -trimetoxisilano, $C_{15}H_{31}$ -trietoxisilano, así como mezclas de estos productos de transesterificación.

5 En el procedimiento se emplean de modo especialmente preferente alcoxisilanos con funcionalidad olefínica de la fórmula general II, que se seleccionan a partir de viniltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano. Según una alternativa, se emplean alcoxisilanos con funcionalidad olefínica de la fórmula general II, que se seleccionan a partir de viniltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano y alcoxisilanos de la fórmula III seleccionados a partir de los anteriores.

10 Son combinaciones especialmente preferentes de compuestos de las fórmulas II, III y/o IV para la producción de los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, o bien los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica obtenibles a partir de los mismos: viniltriethoxisilano y tetraetoxisilano; viniltrimetoxisilano y tetrametoxisilano; viniltriethoxisilano y metiltriethoxisilano; viniltriethoxisilano, metiltriethoxisilano y tetraetoxisilano; viniltrimetoxisilano y metiltrimetoxisilano; viniltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano y tetraetoxisilano o tetrametoxisilano; viniltriethoxisilano y etiltriethoxisilano; viniltriethoxisilano, etiltriethoxisilano y tetraetoxisilano; viniltrimetoxisilano y etiltrimetoxisilano; viniltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano y tetraetoxisilano o tetrametoxisilano; viniltriethoxisilano y propiltriethoxisilano; viniltriethoxisilano, propiltriethoxisilano y tetraetoxisilano; viniltrimetoxisilano y propiltrimetoxisilano; viniltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano y tetraetoxisilano o tetrametoxisilano; viniltriethoxisilano y iso-butiltriethoxisilano; viniltriethoxisilano, iso-butiltriethoxisilano y tetraetoxisilano; viniltrimetoxisilano y iso-butiltrimetoxisilano; viniltrimetoxisilano, iso-butiltrimetoxisilano y tetrametoxisilano; viniltriethoxisilano y octiltriethoxisilano; viniltriethoxisilano, octiltriethoxisilano y tetraetoxisilano; en especial con viniltriethoxisilano y tetraetoxisilano en proporción de 1 : 0,20 a 1 : 0; viniltrimetoxisilano y octiltrimetoxisilano; viniltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano y tetrametoxisilano; en especial con viniltrimetoxisilano y tetrametoxisilano en proporción de 1 : 0,20 a 1 : 0.

25 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 metal, en especial óxidos metálicos, y exentas de compuestos que contienen azufre, en especial compuestos que contienen azufre ácido.

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

50 También es objeto de la invención el siguiente procedimiento para la producción de la composición, así como una composición obtenible según este procedimiento, que presenta en especial un contenido especialmente reducido en cloro, y preferentemente un contenido especialmente reducido en % de átomos de silicio de alcoxisilanos monoméricos, en especial menor que un 1,5 %, preferentemente menor que un 1,0 % a un 0,0 %, preferentemente con los siguientes pasos individuales,

55 1) al menos un alcoxisilano con funcionalidad olefínica de la fórmula II, en caso dado un alcoxisilano de la fórmula III y/o un alcoxisilano de la fórmula IV, en caso dado como mezcla, preferentemente se disponen

los mismos, en caso dado se añade un disolvente para la dilución, como el correspondiente alcohol para dar el alcohol de hidrólisis.

- 2) Al menos un catalizador ácido de hidrólisis, o bien condensación, como HCl, un ácido carboxílico orgánico saturado o insaturado, que está disuelto en una cantidad definida de agua. 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. Alternativamente, en caso dado 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, con una cantidad definida de alcohol, en especial por unidad volumétrica de alcoxisilano 0,001 a 5,0 unidades volumétricas de alcohol, preferentemente 0,25 a 1, respecto a los silanos de la fórmula II, III y/o IV, en especial metanol o etanol, según alcoxisilano empleado, y una cantidad definida de agua, estando disuelto el catalizador de hidrólisis, o bien condensación, al menos uno, como HCl, un ácido orgánico saturado o insaturado, en la cantidad definida de agua. 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. A tal efecto se añaden preferentemente 0,5 a 1,5 moles de agua preferentemente a una instalación, como una caldera de agitación, bajo entremezclado, y como cantidad definida de agua. La cantidad definida de agua 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 adicionalmente la temperatura de la mezcla de reacción formada, en especial se ajusta a la 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 50 a 80°C, de modo especialmente preferente 55 a 80°C, según la invención a aproximadamente la temperatura de ebullición del alcohol. Durante un intervalo de tiempo de al menos 10 minutos hasta 36 horas, preferentemente 1 hora (h) a 8 h, a una temperatura de reacción de 5 a 80°C, preferentemente 40°C a 80°C, la mezcla de reacción puede reaccionar posteriormente, de modo preferente bajo entremezclado, a modo de ejemplo bajo agitación, y
- 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, en caso dado, agua, preferentemente bajo vacío y a temperatura elevada, preferentemente hasta que la mezcla de reacción, o bien la composición obtenida, esté sensiblemente exenta de disolvente, en especial exenta de alcohol. La destilación del alcohol se efectúa preferentemente a una temperatura de ebullición de 0°C a 90°C, y a una presión de 500 bar a 1 mbar, en este caso se separa por destilación algo de HCl simultáneamente, de modo más preferente a 90°C hasta 10°C, y a una presión de 300 bar a 10 mbar, preferentemente 150 mbar a 50 mbar.
- 5) A continuación se ajusta presión normal; se dosifica posteriormente una cantidad definida de alcohol, en especial por unidad volumétrica de alcoxisilano 0,001 a 5,0 unidades volumétricas de alcohol, y en caso dado se añade una cantidad definida de un agente reductor, como metal alcalino, preferentemente sodio, metal alcalinotérreo, preferentemente magnesio o calcio, aluminio, hidruro metálico, preferentemente hidruro de Li-aluminio, hidruro de aluminio, o una cantidad definida de base, en especial gas de amoníaco, diisopropilamida de Li, isopropilhexilamida de Li, hexametildisilazano, alcoholato alcalino, como metanolato de Na, o bien K, o etanolato de Na, o bien K, alquilato alcalino, como butil-Li. En caso dado se destila de nuevo a una presión de 300 a 10 mbar, dejándose reaccionar la mezcla en el caso de adición de un metal alcalino. El producto de ebullición se puede filtrar o decantar a continuación de la destilación. De manera alternativa o adicional se puede efectuar una puesta en contacto con un intercambiador iónico. Se obtiene la composición de oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica según la invención con un contenido en alcohol libre de menos de un 2 % en peso y un contenido en cloro de ≤ 100 mg/kg, referido a la composición con una viscosidad menor o igual a 1.000 mPa s.

Las composiciones según la invención, obtenibles conforme al procedimiento según la invención, contienen 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 reticuladas espacialmente, derivándose los elementos estructurales de alcoxisilanos de la fórmula II, así como, de manera opcional, adicionalmente a partir de alcoxisilanos seleccionados a partir de las fórmulas III y IV, correspondiendo opcionalmente al menos a un oligómero de siloxano de la fórmula general I, siendo la media ponderal de peso molecular (Mw) de los oligómeros de siloxano mayor o igual a 410 g/mol hasta 580 g/mol, y siendo la media numérica de peso molecular (Mn) mayor o igual a 370 hasta 470 g/mol, y situándose la polidispersividad como cociente de Mw/Mn en 1,00 a 1,25, y presentándose opcionalmente los elementos estructurales, de manera conjunta respecto a todos los átomos de silicio del oligómero de siloxano, como estructura T en una cantidad mayor o igual a un 3 %. De modo especialmente preferente, la media ponderal de peso molecular (Mw) de oligómeros de siloxano es mayor o igual a 430 g/mol hasta 550 g/mol, y la media numérica de peso molecular (Mn) es mayor o igual a 400 hasta 450 g/mol, situándose la polidispersividad como cociente de Mw/Mn en 1,00 a 1,25, en 1,00 a 1,20, preferentemente en 1,00 a 1,19, y y presentándose en

especial los elementos estructurales, conjuntamente respecto a todos los átomos de silicio del oligómero de siloxano, como estructura T en una cantidad mayor o igual a un 3 %.

5 Son preferentes composiciones en las que se presenta una cantidad mayor o igual a un 85 % (% de superficie, GPC), en especial mayor o igual a un 90 %, con un peso molecular Mw mayor o igual a 250 hasta menor o igual a 750 g/mol (Mw rel.) en la composición total. De manera alternativa o adicional es preferente que una cantidad mayor o igual a un 95 % presente un Mw mayor o igual a 250 a menor o igual a 1000 g/mol.

Adicionalmente a los parámetros citados anteriormente, los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica se presentan preferentemente en una cantidad mayor o igual a un 85 % (% de superficie), respecto a la composición total, con un peso molecular mayor o igual a 250 hasta 750 g/mol en la composición total.

10 De modo más preferente, los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica se presentan en la composición en una cantidad mayor o igual a un 95 % (% de superficie), respecto a la composición total, con un peso molecular mayor o igual a 250 hasta 1000 g/mol en la composición total. Los % de superficie se refieren siempre a los % de superficie de la composición total. Además, las composiciones según la invención presentan un peso molecular máximo menor que 2500 g/mol, preferentemente menor que 2200 g/mol, de modo más preferente menor que 2100 g/mol, es decir, un 100 % de la composición presenta un peso molecular menor que 2100 g/mol.

Asimismo, los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica se presentan preferentemente en la composición total en una cantidad mayor o igual a un 75 % (% de superficie, GPC) como disiloxano, trisiloxano, tetrasiloxano, pentasiloxano, ciclotrisiloxano, ciclotetrasiloxano, ciclopentasiloxano y/o ciclohexasiloxano, en especial mayor o igual a un 85 %, preferentemente mayor o igual a un 90 %, de modo especialmente preferente mayor o igual a un 95 %.

20 Del mismo modo, los oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica se pueden presentar en la composición en una cantidad mayor o igual a un 5 hasta menor o igual a un 50 % (% de superficie, GPC) como disiloxano y/o ciclotrisiloxano, en especial mayor o igual a un 20 hasta menor o igual a un 40 %, y mayor o igual a un 20 a menor o igual a un 50 % (% de superficie, GPC) como trisiloxano y/o ciclotetrasiloxano, en especial mayor o igual a un 20 hasta menor o igual a un 45 %, así como mayor o igual a un 10 a menor o igual a un 30 % (% de superficie, GPC), como tetrasiloxano y/o ciclopentasiloxano, en especial mayor o igual a un 10 a menor o igual a un 25 %, y mayor o igual a un 0 a menor o igual a un 20 %, preferentemente menor o igual a un 20 %, preferentemente un 5 a un 20 %, un 5 a un 17 %, de modo especialmente preferente un 5 a un 10 %, y pentasiloxano y/o ciclohexasiloxano se presentan en una cantidad mayor o igual a un 0 hasta menor o igual a un 20 %, en especial mayor o igual a un 5 a menor a un 20 %, en especial mayor o igual a un 5 a menor o igual a un 10 % en la composición total. En especial se presentan hexasiloxanos lineales o ramificados, cicloheptasiloxanos y oligómeros de siloxano de peso molecular elevado, en una cantidad menor a un 10 % de superficie en la composición total, preferentemente menor o igual a un 9 %. En este caso, el peso molecular máximo se sitúa en una cantidad menor o igual a 2000 g/mol.

35 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 %. De manera alternativa, preferentemente una cantidad mayor o igual a un 90 % de oligómeros de siloxano se presentan como disiloxanos hasta ciclohexasiloxano, pero no como hexasiloxano lineal y/o ramificado, ciclohexasiloxano y compuesto de peso molecular elevado.

40 Son preferentes composiciones en las que los oligómeros de siloxano olefínicos con un peso molecular Mw mayor o igual a 250 hasta 500 g/mol se presentan en una cantidad mayor o igual a un 40 %, en especial mayor o igual a un 45 %, preferentemente entre un 40 % y un 70 % (% de superficie, GPC), y los de un peso molecular Mw mayor o igual a 500 hasta 750 g/mol se presentan en una cantidad mayor o igual a un 20 %, en especial mayor o igual a un 25 %, preferentemente mayor o igual a un 20 hasta menor o igual a un 35 %, y los de un peso molecular mayor o igual a 1000 g/mol se presentan en una cantidad menor o igual a un 12 %, en especial menor o igual a un 10 %, de modo especialmente preferente menor o igual a un 7 %, respecto a la composición total. Los pesos moleculares de 750 a menos de 1000 g/mol, menores o iguales, se pueden situar, a modo de ejemplo, en el intervalo de hasta un 15 %, en especial menor o igual a un 12 % (GPC de superficie).

50 Los productos de esterificación pueden comprender alcóxidos con diversos grupos alcoxi, como por ejemplo alcóxidos funcionalizados con grupos metoxi y etoxi de las fórmulas II, III, IV, o también de la fórmula I. Los oligómeros de siloxano, así como los alcóxidos de las fórmulas II, III y IV, se pueden presentar como productos de transesterificación.

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.

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.

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 celuloides 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 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 minerales, para la modificación de madera, fibras de madera y celulosa.

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

Ejemplos:

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 diviniltetraetoxidisiloxano. 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: 50 x 8,0 mm, MZ-Gel SDplus (copolímero de estireno/divinilbenceno con grado de reticulación elevado, forma de partículas esférica), porosidad 50 A (angstrom, Å), 5 µm (micrómetros) (columna previa), 300 x 8,0 mm, MZ-Gel SDplus, porosidad 50A (angstrom, Å), 5 µm, 300 x 8,0 mm, MZ-Gelplus, porosidad 100A (angstrom, Å), 5 µm, 300 x 8,0mm, MZ-Gel SDplus, porosidad 500 A (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, desgasificador de vacío G1322A, software de GPC (PSS WinGPC Unity).

15 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.

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.

20 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.

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.

25 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.

1. Síntesis

1.1 Oligómero de VTMO con dosificación de alcohol – V082

30 Realización: en una instalación de 2 l se disponen 401,2 g de VTMO (viniltrimetoxisilano) y se diluye una proporción de etanol. A continuación se añade con dosificación una mezcla de metanol, agua bidestilada y ácido clorhídrico (37 %) a 25°C y presión atmosférica bajo agitación. Tiene lugar una reacción exotérmica. Si la temperatura aumenta por encima de 45°C, se interrumpe la dosificación. El tiempo de reacción total asciende a 5 horas, comenzando con la dosificación de la mezcla de H₂O/HCl/metanol. Tras el tiempo de reacción se destila el alcohol en el evaporador rotatorio hasta a 90°C y 100 mbar. Una vez alcanzados 100 mbar, se mantienen éstos 15 minutos antes de descargar la instalación. La cola obtenida es una composición de oligómeros de siloxano de VTMO, y se denomina "cola 1". Ahora se efectúa una toma de muestras. La cola 1 se mezcla de nuevo con 256,91 g de metanol y se agita 30 minutos a 25°C. A continuación se efectúa la destilación de metanol en el evaporador rotatorio hasta a 90°C y 100 mbar. Una vez alcanzados 100 mbar se mantiene éste 15 minutos antes de descargar la instalación. La cola obtenida es una composición de oligómeros de siloxano de VTMO, basada en VTMO, y se denomina "cola 2".

Tabla 1: materias primas V082

Sustancia	Pesada
Metanol (dilución)	83,5g
Metanol (dosificación)	173,2g
Ácido clorhídrico	0,43g
Agua bidestilada	39,7g

1.2 Oligómero de siloxano de VTEO con dosificación de alcohol – V083

Realización: en una instalación de 2 l se disponen 400,0 g de VTEO. A continuación se añade con dosificación una mezcla de etanol, agua bidestilada y ácido clorhídrico (37 %) a 35 °C y presión atmosférica bajo agitación. Tiene lugar una reacción exotérmica. Si la temperatura aumenta por encima de 60°C, se interrumpe la dosificación. El tiempo de reacción total asciende a 5 horas, comenzando a 77°C tras dosificación completa de la mezcla de H₂O/EtOH/HCl. Tras el tiempo de reacción se destila el alcohol en el evaporador rotatorio hasta a 100°C y 100 mbar. Una vez alcanzados 100 mbar, se mantiene éste 15 minutos antes de descargar la instalación. La cola obtenida es una composición de oligómeros de siloxano de VTEO, y se denomina "cola 1". Se efectúa una toma de muestras. La cola 1 se mezcla de nuevo con 190,46 g de etanol y se agita 30 minutos a 25°C. A continuación se efectúa la destilación de etanol en el evaporador rotatorio hasta a 100°C y 100 mbar. Una vez alcanzados 100 mbar se mantiene éste 15 minutos antes de descargar la instalación. La cola obtenida es una composición de oligómeros de siloxano de VTEO, y se denomina "cola 2".

Tabla 2: materias primas V083

Sustancia	Pesada
Etanol	190,50
Agua	30,64
Ácido clorhídrico	0,24

1.3 Oligómero de siloxano de VTEO/PTEO con dosificación de alcohol – V084

Realización: en una instalación de 2 l se disponen 211,7 g de viniltrióxosilano (VTEO) y 216,5 g de propiltrióxosilano (PTEO). A continuación se añade con dosificación una mezcla de etanol, agua bidestilada y ácido clorhídrico (37 %) a 35 °C y presión atmosférica bajo agitación. Tiene lugar una reacción exotérmica. Si la temperatura aumenta por encima de 60°C, se interrumpe la dosificación. El tiempo de reacción total asciende a 5 horas, comenzando a 79°C tras dosificación completa de la mezcla H₂O/EtOH/HCl. Tras el tiempo de reacción se destila el alcohol en el evaporador rotatorio hasta a 100°C y 100 mbar. Una vez alcanzados 100 mbar, se mantiene éste 15 minutos antes de descargar la instalación. La cola obtenida es una composición de oligómeros de siloxano de VTEO/PTEO, y se denomina "cola 1". Se efectúa una toma de muestras. La cola 1 se mezcla de nuevo con 189,50 g de etanol y se agita 30 minutos a 25°C. A continuación se efectúa la destilación de etanol en el evaporador rotatorio hasta a 100°C y 100 mbar. Una vez alcanzados 100 mbar se mantiene éste 15 minutos antes de descargar la instalación. La cola obtenida es una composición de oligómeros de siloxano de VTEO/PTEO, y se denomina "cola 2".

Tabla 3: materias primas V084

Sustancia	Pesada
Agua	29,6g
Etanol	189,5g
HCl	0,22g

2. Intercambiador iónico – integrable en el procedimiento según la invención

Ejemplo 2.1: se añadieron 150 g de cooligómero de siloxano con funcionalidad vinilo/alilo (contenido en cloruro hidrolizable: 255 ppm en peso, o bien mg/kg) con una velocidad de flujo de 2,01 m/h sobre el intercambiador iónico Lewatit MP 62 (disponible en la firma Lanxess) en la forma de OH⁻. Tras elaboración se obtuvieron 140,1 g de cooligómero de siloxano con funcionalidad vinil/alquilo con 32 ppm en peso de cloruro hidrolizable. El contenido en etanol del producto incoloro obtenido tras elución ascendía a un 18 % en peso de EtOH. Se pudo eliminar EtOH en el evaporador rotatorio.

Ejemplo 2.2: se añadieron 150 g de cooligómero de siloxano con funcionalidad vinilo/alilo (contenido en cloruro hidrolizable: 110 ppm en peso) con una velocidad de flujo de 2,05 m/h sobre el intercambiador iónico Lewatit MP 62 (disponible en la firma Lanxess) en la forma de OH⁻. Tras elaboración se obtuvieron 142,8 g de cooligómero de siloxano con funcionalidad vinil/alquilo con 4 ppm en peso de cloruro hidrolizable.

3. Analítica

3.1 Analítica general

Tabla 4: resultados de análisis de V082, V083 y V084

Nº de ensayo	V082		V083		V084	
	"Cola 1"	"Cola 2"	"Cola 1"	"Cola 2"	"Cola 1"	"Cola 2"
Cloruro total [mg/kg]	<35	40	35	<35	115	70
Cloruro hidrolizable [mg/kg]	24	4	3	<3	4	4
SiO ₂ [% en masa]	54,7	54,9	45,4	45,4	41,6	41,6
Alcohol libre [% en masa]	0,3	0,2	0,7	0,7	0,5	0,5
Monómero [% en masa]	1,7	0,7	1,5	0,9	3,2	2,5

5 3.2 Análisis por GPC

Tabla 5a: resultados de los análisis por GPC para los ejemplos V082, V083 y V084

Nº de ensayo	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	D
V082 Cola 1	424,50	516,97	1,2191
V082 Cola 2	425,90	513,49	1,2056
V083 Cola 1	409,36	476,39	1,1638
V083 Cola 2	426,97	492,92	1,1545
V084 Cola 1	416,27	456,23	1,0960
V084 Cola 2	423,00	464,28	1,0976

10 Tabla 5b: resultados de los análisis por GPC de otros oligómeros de siloxano producidos análogamente a los ejemplos 1.1 - V082, ej. 1.2 - V083 y ej. 1.3 - V084.

Ensayos análogos	Mn g/mol	Mw g/mol	D	Mmax [g/mol]
V082 Cola 1	474	556,3	1,17	2000
V082 Cola 2	482,9	561,1	1,16	2000
V083 Cola 1	435,4	488,2	1,12	1300
V083 Cola 2	447,9	503,4	1,12	1500
V084 Cola 1	427,2	469,7	1,09	1200
V084 Cola 2	427,7	475,7	1,11	1200

Tabla 5c: explicación véase tabla 5d

análogamente a	< Disiloxano [%]	Disiloxano + Ciclotrisiloxano [%]	Trisiloxano + Ciclotetrasiloxano [%]	Tetrasiloxano + Ciclopentasiloxano [%]	Pentasiloxano + ciclohexasiloxano [%]	> Pentasiloxano [%]
V082 Cola 1	< 0,1	8,9	25,8	23,3	14,8	17,3
V082 Cola 2	< 0,1	8,5	25,5	23,4	15,2	27,5
V083 Cola 1	1,4	25,1	39,8	17,7	8,4	7,6
V083 Cola 2	< 0,1	23,4	40,5	18,2	8,9	8,9
V084 Cola 1	2,5	36,5	38	14,1	5,5	3,5
V084 Cola 2	2	35,2	38	14,5	5,9	4,4

Tabla 5d: resultados de los análisis por GPC (proporciones en % de superficie) de otros oligómeros de siloxano producidos análogamente a los ejemplos 1.1 - V082, ej. 1.2 - V083 y ej. 1.3 - V084.

	0 - 250 MW rel. [%]	250 - 500 MW rel. [%]	500 - 750 MW rel. [%]	750 - 1000 MW rel. [%]	> 1000 MW rel. [%]
V082 Cola 1	1,46	48,84	32,03	12,21	5,47
V082 Cola 2	1,35	48,12	32,47	12,45	5,61
V083 Cola 1	1,85	63,56	26,44	6,65	1,5
V083 Cola 2	0,51	62,57	27,41	7,41	2,1
V084 Cola 1	2,45	66,73	25,47	4,64	0,71
V084 Cola 2	2	65,81	25,96	5,26	0,97

5 Tabla 6: resultados de análisis por NMR para V082

Nº de ensayo	¹ H- y ¹³ C-NMR	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]
V082 Cola 1	1,4 moles de SiOMe	1,1 (VTMO)	41,1	49,8	8,0
V082 Cola 2	1,3 moles de SiOMe	0,5 (VTMO)	40,4	50,4	8,7

Tabla 7: resultados de análisis por NMR para V083

Nº de ensayo	¹ H- y ¹³ C-NMR	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]
V083 Cola 1	1,4 moles de SiOEt	1,0 (VTEO)	56,2	39,8	3,0
V083 Cola 2	1,4 moles de SiOEt	0,6 (VTEO)	52,7	42,6	4,1

Tabla 8: resultados de análisis por NMR para zu V084

Nº de ensayo	¹ H- y ¹³ C-NMR	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]
V084 Cola 1	3,0 moles de SiOEt y 0,94 moles de propilsililo	- (VTEO)	33,4	17,6	0,9
		1,8 (PTEO)	33,9	12,4	-
V084 Cola 2	3,0 moles de SiOEt y 0,94 moles de propilsililo	- (VTEO)	33,8	16,4	1,0
		1,4 (PTEO)	35,1	12,3	-

4. Ejemplos comparativos

Ejemplo comparativo 1:

V078 – Ejemplo 1 del documento EP0518057 B1 – producción de un cocondensado de viniltrimetoxisilano y metiltrimetoxisilano con una proporción molar de grupos vinilo : metoxi de alrededor de 1 : 3

- 5 Realización: en una instalación 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 combinó con una disolución de 49,9 g de agua destilada en 332,8 g de metanol, que contenía 2400 ppm de cloruro de hidrógeno; a tal efecto sirvió un embudo de goteo de 500 ml. Después de un total de 16 horas se destiló el metanol total junto con 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.

Tabla 9: materias primas V078

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

Ejemplo comparativo 2:

- 15 **V081 – Ejemplo 6 del documento EP0518057 B1 – producción de un condensado de viniltrimetoxisilano con una proporción molar de grupos vinilo : metoxi de aproximadamente 1 : 1,75**

- 20 Realización: en una instalación 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 combinó con una disolución de 52,82 g de agua destilada en 351,53 g de metanol, que contenía 1100 ppm de cloruro de hidrógeno. A tal efecto sirvió 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 junto con ácido clorhídrico durante 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.

Tabla 10: materias primas V081

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

- 25 Resultados de análisis para los ensayos comparativos:

Tabla 11: Resultados de análisis para V078 (ejemplo comparativo 1)

Nº de ensayo V078	Cloruro total [mg/kg]	Cloruro hidrolizable [mg/kg]	SiO ₂ (masa) [%]	VTMO (masa) [%]	Índice de color [mg de Pt-Co/l]
Destilado (véase el ejemplo 1 en el documento EP0518057B1)	230	16	52,4	<0,1	<5

Tabla 12: Resultados de análisis para V081 (ejemplo comparativo 2)

Nº de ensayo V081	Cloruro total [mg/kg]	Cloruro hidrolizable [mg/kg]	SiO ₂ (masa) [%]	VTMO (masa) [%]	Índice de color [mg de Pt-Co/l]
Destilado (véase el ejemplo 6 en el documento EP0518057B1)	50	<3	48,6	1,7	<5

Tabla 13: valoración de los resultados de análisis por GPC

5

Número de ensayo	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	D = Mw/Mn
V078	275,13	291,11	1,0581
V081	254,06	269,90	1,0624

Tabla 14: resultados de los análisis por ²⁹Si-NMR en los productos de los ejemplos comparativos V078 y V081, [VS= vinilsililo, MS= metilsililo]

Nº de ensayo comparativo	Proporciones en las composiciones de oligómeros de siloxano			
	Estructura M [% en moles]	Estructura D [% en moles]	Estructura T [% en moles]	Silan Monómero [% 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)

10 5. Ensayos técnicos de aplicación

Tabla 14: asignación de producto para ensayos AT

Producto de ensayo Nº	AT-Nº de ensayo
V082 Cola 1	-
V082 Cola 2	V127
V083 Cola 1	-
V083 Cola 2	V128
V084 Cola 1	-
V084 Cola 2	V129
V078	V116
V081	V118

5.1 Ensayos de amasado

15 Se elaboraron los siguientes amasados con un perfil de temperatura de "3 minutos a 140 °C, de 140 °C a 170 °C en 2 minutos, 5 minutos a 170°C" con un índice de revoluciones de 30 rpm en la amasadora de HAAKE. Antes de cada carga se prensaron a continuación respectivamente dos placas a 190°C y una presión de carga de 20 t. Para simplificar la adición de peróxido se prepararon disoluciones de silano/peróxido.

5.2 Preparación de cuerpos de medida

20 Tras un almacenaje a 23°C y en un 50 % de humedad relativa del aire en la cámara climatizada se hicieron cuerpos de ensayo de las muestras producidas para ensayos de tracción y la determinación de la capacidad de absorción de agua, o bien la determinación del índice de fusión.

Tabla 15: materias primas y cargas de la técnica de aplicación

Sustancia	Carga
ATH	M56/15
EVA	M56/156
DCUP	M56/026

Tabla 16: mezclas de peróxidos para amasados

Carga en disol. de oligómeros de siloxano-DCUP	Pesada DCUP	Pesada de oligómeros de siloxano	Para Nº de ensayo AT
V078	9,81g	0,19g	V116
V081	9,81g	0,19g	V118
V082	9,81g	0,19g	V127
V083	9,81g	0,19g	V128
V084	9,82g	0,19g	V129

5

Tabla 17: pesadas de los ensayos de amasado

Nº de ensayo	Pesada	Pesada	Pesada	Carga en disol. de oligómeros de siloxano-DCUP
	EVA	ATH	Disolución de oligómeros de siloxano-DCUP	
V116	27,72g	41,61g	0,45g	V078
V118	27,72g	41,61g	0,44g	V081
V127	27,72g	41,61g	0,42g	V082
V128	27,72g	41,61g	0,42g	V083
V129	27,72g	41,61g	0,44g	V084
V153 (Blindprobe)	27,72g	41,61g	-	-

5.3 Determinaciones del índice de fusión (MFR) y del índice de fluidez volumétrica (MVR)

10 La elaboración y valoración se efectuaron en ajuste a la norma DIN ISO 1133 (procedimiento B), cuyo contenido se toma como referencia en su totalidad, y se integra en el contenido de la divulgación. Aparato de ensayo: aparato de control de fluidez Zwick 4106. La determinación del índice de fusión (MFR), o bien del índice de fluidez volumétrica (MVR), se efectúa bajo carga por cizallamiento determinada y temperatura definida (T_{PT}) y carga definida (m_{nom}) de una fusión de material sintético mediante una tobera normalizada. Se determina la variación de trayectoria del émbolo durante el tiempo y se calcularon MVR y MRF según las fórmulas conocidas por el especialista. Se cortaron 15 ~7 g de muestras individuales y se determinó el índice de fusión ("MFR") a una temperatura de 160°C y una carga de 21,6 kg.

Tabla 18: resultados del análisis del índice de fusión (MFR) y del índice de fluidez volumétrica (MVR) de V116 y V118

Nº de ensayo	V116	V118
Oligómero de siloxano de	V078	V081
Temperatura de ensayo	160°C	
Tiempo de calefacción previa	4 min	
Peso de carga	21,6 kg	

Nº de ensayo	V116	V118
MFR [g min]	3,19	3,39
MVR [cm ³ min]	2,36	2,51
Densidad [g/cm ³]	1,352	1,348

Tabla 19: resultados del análisis del índice de fusión (MFR) y del índice de fluidez volumétrica (MVR) de V127, V128, V129 y V153 (ensayo en blanco)

Nº de ensayo	V153	V127	V128	V129
Oligómero de siloxano de	-	V082	V083	V084
Temperatura de ensayo	160°C			
Tiempo de calefacción previa	4min			
Peso de carga	21,6kg			
MFR [g min]	2,03	3,27	3,47	3,67
MVR [cm ³ min]	1,50	2,43	2,57	2,72
Densidad [g/cm ³]	1,349	1,350	1,351	1,351

5 5.4 Capacidad de absorción de agua

5.4.1 Determinación de la capacidad de absorción de agua

Se almacenan cuerpos de ensayo de geometría definida bajo condiciones definidas (temperatura, tiempo) en un baño de agua. En este caso se registra la variación de peso de muestras resultante, antes, durante el almacenamiento, y tras los procesos de secado. La capacidad de absorción de agua se determinó por medio de los cuerpos de ensayo producidos tras un intervalo de tiempo de 24 horas mediante una determinación triple, almacenándose éstos en baño de agua a 70°C durante dicho intervalo de tiempo.

Tabla 20: resultados de la capacidad de absorción de agua

Nº de ensayo	Valor [mg/cm] tras 7 días de almacenaje
V153	3,81
V116	1,55
V118	1,40
V127	1,22
V128	1,64
V129	1,64

15 5.5 Determinación de las propiedades de tracción

La determinación de las propiedades de tracción se efectuó en ajuste a la norma DIN EN ISO 527-1, 527-2, 527-3, cuyo contenido se toma como referencia en su totalidad, y se integra en el contenido de la solicitud. A tal efecto se fija una vara de muestra de geometría definida en la máquina de ensayo de tracción, y se carga hasta rotura (alargamiento de un eje con velocidad de alargamiento definida). En este caso se registra la variación de tensión en la vara de ensayo a través del alargamiento del cuerpo de ensayo, y se determina la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura. Aparato de ensayo: aparato de ensayo universal Zwick 4115. Por medio de los cuerpos de ensayo producidos, o bien varas de ensayo ("huesos"), tras 24 horas de almacenaje en cámara climatizada a 23°C y en un 50 % de humedad relativa del aire, las propiedades de tracción (alargamiento de rotura y resistencia a la tracción) de las muestras se han determinado con una determinación quintuple con una velocidad de ensayo de 200 mm/min y una fuerza previa de 0,2 MPa.

ES 2 725 308 T3

Tabla 21: visión de conjunto total de resultados de propiedades de tracción y alargamientos de rotura

Producto del ensayo nº	AT-Nº de ensayo	Alargamiento de rotura [%]	Resistencia a la tracción [MPa]
V082	V127	73,81	8,87
V083	V128	88,01	8,14
V084	V129	55,15	8,07
V078	V116	80,37	8,66
V081	V118	85,61	9,31

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de una composición que contiene oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica,

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



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

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

(iii) con una cantidad definida de agua, en presencia de alcohol como disolvente, para dar los oligómeros de siloxano, y

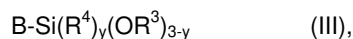
(iv) separándose esencialmente el alcohol de hidrólisis y el disolvente presente, y

15 (v) dosificándose posteriormente al menos una vez durante el paso (iv) o a continuación respectivamente una cantidad definida de alcohol, y separándose,

(vi) obteniéndose con un contenido en cloruro total en la composición menor o igual a 100 mg/kg, y

(vii) obteniéndose una media ponderal de peso molecular (Mw) mayor que 410 g/mol.

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



25 correspondiendo B en la fórmula III 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 C, R³, respectivamente de modo independiente entre sí, a un resto alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 4 átomos de C, y R⁴ a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 5 átomos de C, y siendo y igual a 0 o 1.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que

(i) se hace reaccionar un alcoxisilano con funcionalidad olefínica de la fórmula general II in

30 (ii) en presencia de un catalizador de hidrólisis y/o condensación con (i.2) al menos un tetraalcoxisilano de la fórmula IV,



35 siendo R³ en la fórmula IV, respectivamente de modo independiente entre sí, un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 4 átomos de C.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el alcohol es metanol, etanol, o una mezcla de uno o ambos alcoholes.

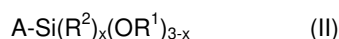
5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la composición que contiene oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica se obtiene a continuación del paso (v) como producto de cola.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que una cantidad mayor o igual a un 1 % de átomos de silicio en el oligómero de siloxano, respecto a la suma total de átomos de silicio en el oligómero de siloxano, se obtiene como estructura T, y/o se obtiene el contenido en átomos de silicio de alcoxisilanos monoméricos de las fórmulas II, III y/o IV, o sus productos de hidrólisis, menor o igual a un 3 %, respecto a todos los átomos de silicio.

5

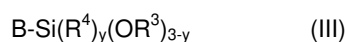
7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que

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



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

- en el alcoxisilano de la fórmula III



15

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

20 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que en el alcoxisilano con funcionalidad olefínica de la fórmula general II, x es igual a 0 y/o en el alcoxisilano funcionalizado con un resto hidrocarburo saturado de la fórmula III y es igual a 0.

25 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que se añade una cantidad definida de agua mayor o igual a 0,60 hasta 1,48 moles de agua por mol de átomo de silicio de los alcoxisilanos empleados de la fórmula II y/o III.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que los alcoxisilanos de las fórmulas II, III y IV se hidrolizan al menos parcialmente y se condensan en presencia de un catalizador ácido, y, de manera opcional, el alcohol se elimina sensiblemente por completo.

30 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 10, caracterizado por que el catalizador ácido es cloruro de hidrógeno.

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que

a) en el paso (iii) se hace reaccionar con una cantidad definida de agua en presencia de un alcohol, en una cantidad de 0,001 a 5,0 unidades volumétricas de alcohol respectivamente por unidad volumétrica de alcoxisilano, y/o

35 b) en el paso (v) se dosifica posteriormente, al menos una vez durante el paso (iv) o a continuación, y se separa una cantidad definida de alcohol.

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que en el paso (iii) se hace reaccionar con una cantidad definida de agua en presencia de un alcohol, en una cantidad respectivamente de 0,05 a 2,5 unidades volumétricas por unidad volumétrica de alcoxisilano, en especial con 1,0 a 2,0 unidades volumétricas de alcohol por unidad volumétrica de alcoxisilano.

40 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado por que, respectivamente de modo independiente entre sí,

- 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-alquileniltriatoxisilano, ciclohexenil-2-etileniltriatoxisilano, 3'-ciclohexenil-2-etileniltriatoxisilano, ciclohexadienil-C1 a C8-alquileniltriatoxisilano, ciclohexadienil-2-etileniltriatoxisilano, viniltrimetoxisilano, aliltrimetoxisilano, buteniltrimetoxisilano,

45

penteniltrimetoxisilano, hexeniltrimetoxisilano, etilhexeniltrimetoxisilano, hepteniltrimetoxisilano, octeniltrimetoxisilano, ciclohexenil-C1 a C8-alquiltrimetoxisilano, ciclohexenil-2-etiltrimetoxisilano, 3'-ciclohexenil-2-etiltrimetoxisilano, ciclohexadienil-C1 a C8-alquiltrimetoxisilano y ciclohexadienil-2-etiltrimetoxisilano, y, respectivamente de modo independiente entre sí,

5 - el alcoxisilano de la fórmula III se selecciona a partir de metiltrietoxisilano, etiltrietoxisilano, n-propiltrietoxisilano, iso-propiltrietoxisilano, butiltrietoxisilano, n-butiltrietoxisilano, i-butiltrietoxisilano, hexiltrietoxisilano, n-hexiltrietoxisilano, iso-hexiltrietoxisilano, heptiltrietoxisilano, octiltrietoxisilano, n-octiltrietoxisilano, iso-octiltrietoxisilano, undeciltrimetoxisilano, deciltrietoxisilano, nonadeciltrimetoxisilano, dodeciltrimetoxisilano, $C_{13}H_{27}$ -trietoxisilano, $C_{14}H_{29}$ -trietoxisilano o $C_{15}H_{31}$ -trietoxisilano,
 10 hexadeciltrimetoxisilano, 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, $C_{13}H_{27}$ -trimetoxisilano, $C_{14}H_{29}$ -trimetoxisilano o $C_{15}H_{31}$ -trimetoxisilano, y
 15 hexadeciltrimetoxisilano, y, respectivamente de modo independiente entre sí,

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

15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que el alcohol de hidrólisis y el disolvente se separan por destilación, y preferentemente

20 (15.i) se dosifica al menos una vez una cantidad definida de alcohol durante la elaboración por destilación en el paso iv o v, o a continuación, y/o

(15.ii) antes o durante la separación por destilación del alcohol de hidrólisis y del disolvente, en el paso iv o v se alimenta una cantidad definida de metal alcalino, metal alcalinotérreo, aluminio, un hidruro metálico o una base, y a continuación se filtra o se decanta, o se efectúa una puesta en contacto con un intercambiador iónico.

25 16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que en (vii) se obtiene una composición con oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, cuyo peso molecular Mw es mayor o igual a 250 hasta 750 g/mol en una cantidad mayor o igual a un 85 % (% de superficie, GPC), respecto a la composición total.

30 17.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que en (vii) se obtiene una composición con oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, cuyo peso molecular Mw es mayor o igual a 250 hasta 1000 g/mol en una cantidad mayor o igual a un 95 % (% de superficie, GPC), respecto a la composición total.

35 18.- Composición obtenible conforme a un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, 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 reticuladas espacialmente, derivándose los elementos estructurales de alcoxisilanos de la fórmula II, así como, de manera opcional, adicionalmente a partir de alcoxisilanos seleccionados a partir de las fórmulas III y IV, siendo la media ponderal de peso molecular (Mw) de los oligómeros de siloxano mayor o igual a 410 g/mol hasta 580 g/mol, y siendo la media numérica de peso molecular (Mn) mayor o igual a 370 hasta 470 g/mol, y situándose la polidispersividad como cociente de Mw/Mn en 1,00 a
 40 1,25.

45 19.- Composición según la reivindicación 18, caracterizado por que los oligómeros de siloxano olefínicos se presentan en la composición con un peso molecular Mw mayor o igual a 250 hasta 500 g/mol en una cantidad mayor o igual a un 45 % (% de superficie, GPC), con un peso molecular Mw mayor o igual a 500 hasta 750 g/mol en una cantidad mayor o igual a un 20 %, y con un peso molecular mayor o igual a 1000 g/mol en una cantidad menor o igual a un 10 %, respecto a la composición total.

50 20.- Empleo de una composición producida según una de las reivindicaciones 1 a 17, así como la composición según la reivindicación 18 o 19 como agente adhesivo, como agente reticulante mediante polimerización de injerto y/o condensación hidrolítica de modo conocido en sí, para la producción de oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica de polímeros injertados, prepolímeros y/o de polímeros con cargas minerales para la producción de polímeros injertados con oligómeros de siloxano con funcionalidad olefínica, prepolímeros y/o de termoplásticos o elastómeros con cargas minerales, preferentemente de termoplásticos, elastómeros con cargas minerales, o de prepolímeros de los mismos, para el injerto o en la polimerización de poliolefinas termoplásticas, como agentes

5 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 con cargas, revestimiento con cargas, modificación con resina, aditivo de resina, modificación superficial, funcionalización superficial, hidrofobización superficial, como componente en sistemas de revestimiento, como componente en sistemas sol-gel, o 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 agentes de protección estructural o componente en agentes de protección estructural, como aditivo para masas de endurecimiento minerales, para la modificación de madera, 10 fibras de madera y celulosa.