



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 125**

51 Int. Cl.:
C08G 83/00 (2006.01)
C08G 77/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05737639 .4**
96 Fecha de presentación : **15.04.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1740643**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.01.2007**

54 Título: **Polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado y método para su fabricación.**

30 Prioridad: **15.04.2004 NO 20041544**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.07.2011

73 Titular/es: **SINVENT AS**
S.P. Andersens Vei 5
7465 Trondheim, NO

72 Inventor/es: **Männle, Ferdinand;**
Simon, Christian;
Beylich, Jest y
Redford, Keith

74 Agente: **Veiga Serrano, Mikel**

ES 2 363 125 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).

DESCRIPCION

Polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado y método para su fabricación

5 **Sector de la técnica**

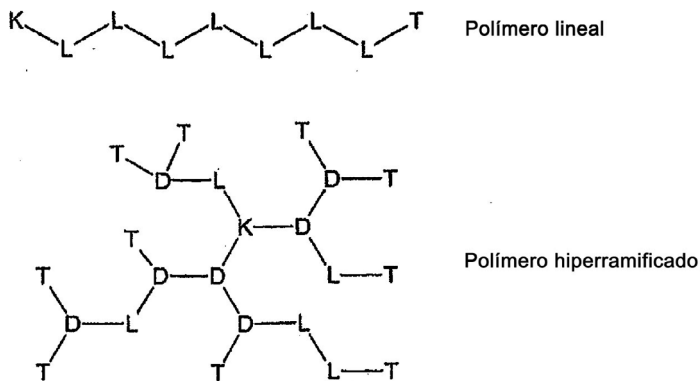
La presente invención se refiere a un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado tal como se define mediante el preámbulo según la reivindicación 1 y a un método para su fabricación.

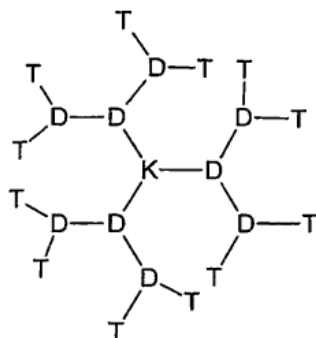
10 **Estado de la técnica**

Los materiales poliméricos se utilizan en un número creciente de categorías de productos, tales como componentes para coches, barcos, aviones, en la industria de productos electrónicos y otras industrias avanzadas, así como en pinturas y otros recubrimientos, para envasado especial, etc. Los usos de materiales poliméricos en nuevas categorías de productos sólo están limitados por las propiedades de los productos. Por tanto existe una necesidad continua de desarrollo de productos poliméricos con propiedades mejoradas, por ejemplo con respecto a la resistencia al rayado aumentada, la resistencia a la intemperie mejorada, la resistencia a UV aumentada, la resistencia química aumentada y propiedades mejoradas con respecto a la antioxidación, la anticorrosión, etc.

Además de materiales poliméricos puros también se han desarrollado productos a base de materiales que pueden describirse como híbridos entre materiales inorgánicos y orgánicos, lo que significa que estos materiales son macromoléculas que pueden tener un núcleo inorgánico y ramificaciones orgánicas.

Las moléculas poliméricas orgánicas con estructuras ramificadas tienen un potencial de crecimiento económico enorme, particularmente como componentes en nuevos materiales. Los denominados dendrímeros son ejemplos importantes de tales moléculas poliméricas con una estructura perfectamente ramificada, así como polímeros hiperramificados con ramificaciones progresivas estadísticamente. Tanto los dendrímeros como los polímeros hiperramificados se denominan polímeros dendríticos. Dendrítico (del griego: "dendron" = árbol) caracteriza el principio de una ramificación progresiva que es más o menos perfecta (G.R. Newkome, C.N. Moorefield, F. Vögtle, "Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications", Wiley-VCH, Weinheim, (2001)). La fórmula 1 ilustra la diferencia principal entre polímeros lineales y polímeros dendríticos (polímeros hiperramificados y dendrímeros).





Dendrímeros

K = germen (el inicio de la molécula polimérica)

L = propagación lineal

D = ramificación dendrítica

T = terminación (el final de la molécula polimérica)

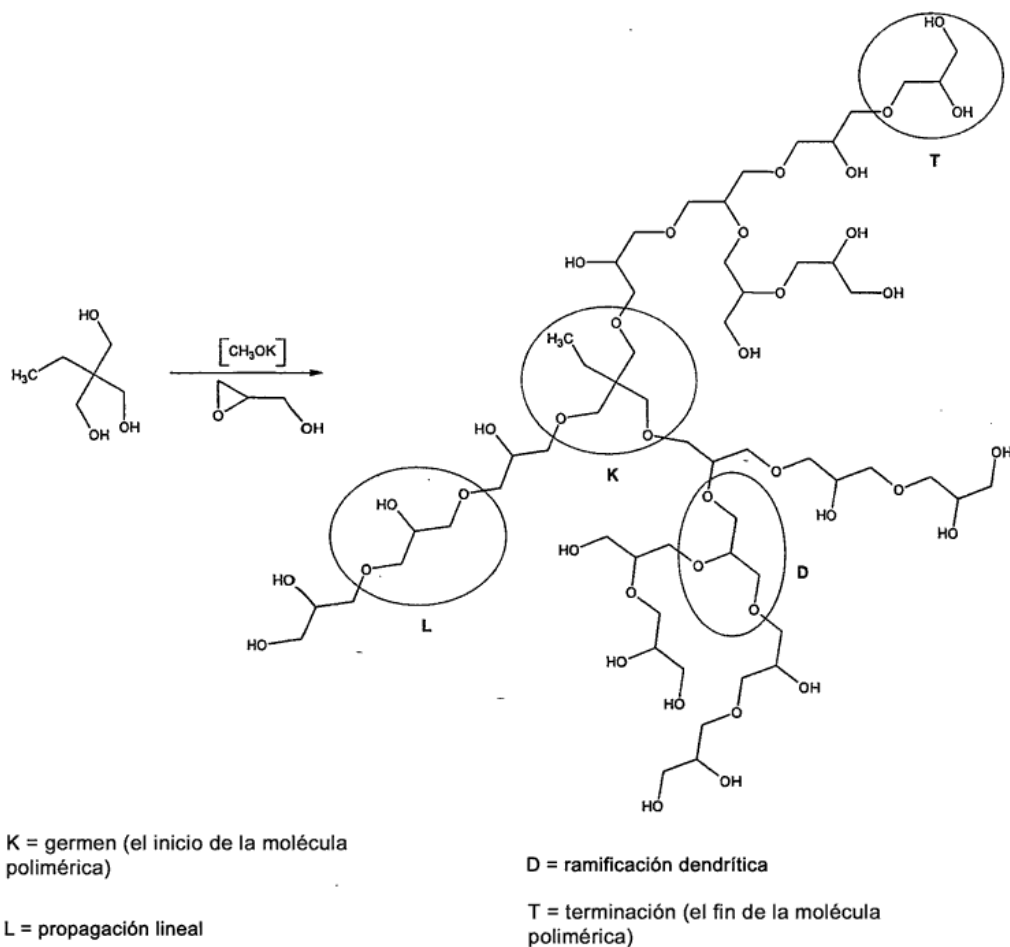
Fórmula 1

Los polímeros dendríticos son particularmente interesantes porque las unidades T pueden portar grupos funcionales y la densidad de grupos funcionales disponibles por unidad de peso o de volumen del polímero es mucho mayor que en el caso de polímeros lineales. Los grupos T funcionales pueden usarse para conferir una función en un material, como un antioxidante, un absorbente de UV o un eliminador de radicales tal como se describe en la publicación WO número 02092668. Alternativamente, los grupos T pueden usarse como agentes de reticulación muy eficaces de materiales orgánicos como resinas epoxídicas o poliuretanos o como agentes de reticulación para termoplásticos. Debido al alto grado de reticulación entre polímeros dendríticos y tales compuestos orgánicos, los polímeros dendríticos son agentes de reticulación superiores en comparación con los agentes de reticulación convencionales como poliaminas, polialcoholes o acrilatos multifuncionales. El grado superior de reticulación de un material orgánico como un termoplástico reticulado mejora propiedades tales como la resistencia química, la resistencia a la intemperie y la resistencia al desgaste y hace que el material sea útil para aplicaciones a temperatura superior. (Hans Zweifel (ed.), *Plastics Additives Handbook*, Carl Hanser Verlag, Múnich, (2001), 725-811). Los grupos T también pueden usarse para organizar los polímeros dendríticos en una red. Por tanto, como componente en un material, el polímero dendrítico puede inducir propiedades de barrera mejoradas. Alternativamente tales polímeros dendríticos pueden usarse como aglutinante o como componente en un plástico termoestable.

Los dendrímeros se fabrican normalmente en una síntesis relativamente complicada y cara que comprende varias etapas. Las condiciones del procedimiento deben mantenerse de manera muy precisa con el fin de lograr una estructura de ramificación progresiva perfecta. Por tanto sus aplicaciones industriales son limitadas.

Un método general de fabricación de polímeros hiperramificados se describió anteriormente por Flory (P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University, (1953)). La polimerización de un monómero AB_2 en la que A puede reaccionar con B pero en la que se excluyen las reacciones entre A y A y entre B y B, conduce a un polímero hiperramificado.

Otro modo de fabricación de polímeros hiperramificados implica la utilización de un monómero reactivo que también porta un iniciador, un denominado "inímero". Un ejemplo es la reacción catalizada por base entre el inímero glicidol y el germen trimetilol propano tal como se ilustra mediante la fórmula 2.



Fórmula 2

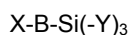
Los polímeros hiperramificados preparados de este modo tienen propiedades que son bastante similares a los correspondientes dendrímeros (A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mühlhaupt; *Macromolecules*, (1998), 32, 4240). Esto implica una viscosidad muy inferior a la de los polímeros lineales con un número comparable de grupos libres HO disponibles. Un rasgo característico en el procedimiento de fabricación es que el inímero glicidol debe añadirse muy lentamente al germen y en una dilución poco viscosa. Por tanto, la rentabilidad del procedimiento se reduce gravemente lo que es el motivo de que la utilidad de los polímeros hiperramificados en aplicaciones industriales sea bastante limitada.

Se conoce previamente la realización de ciertas modificaciones de los grupos T de polímeros hiperramificados. J.-P. Majoral, A.-M. Caminade y R. Kraemer, *Anales de Química Int.*, (1997), 93, 415-421 describen la funcionalización de dendrímeros que contiene fósforo. La funcionalización de los grupos T puede realizarse con grupos químicos idénticos / similares o con grupos químicos diferentes. El documento FR 2761691 da a conocer dendrímeros con grupos funcionales en la superficie que se modifican a través de una reacción con tioésteres cíclicos. La reacción conduce a una superficie dendrímica con grupos tiol que se unen al dendrímero mediante enlaces de amida o amina. Los productos pueden usarse como antioxidantes. Los dendrímeros descritos son dendrímeros del tipo de poliamidoamina (dendrímeros PAMAM). Los dendrímeros PAMAM contienen aminas terciarias que pueden degradarse de manera comparativamente fácil tras la conversión en sales de amonio cuaternario o aminóxidos (A. W. Hofmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* (1851), 78, 253-286; A. C. Cope, E. R. Trumbull, *Org. React.* (1960), 11, 317-493; A. C. Cope, T. T. Foster, p. H. Towle, *J. Am. Chem. Soc.* (1949), 71, 3929-3935). Las sales de amonio cuaternario o aminóxidos de dendrímeros a base de amina pueden formarse cuando los aditivos de dendrímeros a base de amina se incorporan en/están compuestos por termoplásticos con el posterior procesamiento de los termoplásticos (por ejemplo soplado de películas, extrusión, colada). Una degradación de este tipo por una parte conduce a un deterioro parcial del núcleo dendrímérico y por otra parte a la formación de productos de degradación que pueden filtrarse y reducir de ese modo la calidad de la superficie del producto polimérico. Además las aminas terciarias pueden formar, durante el procesamiento del termoplástico, radicales libres mediante la descomposición de hidroperóxidos (A. V. Tobolsky, R.B. Mesrobian, *Organic Peroxides*, (1954), Interscience Publishers, Nueva York, págs. 104-106). Los dendrímeros y polímeros hiperramificados que contienen aminas terciarias por esa razón pueden inducir una degradación no planeada de termoplásticos durante su procesamiento, almacenamiento o uso.

El documento WO 01/48057 da a conocer estabilizadores multifuncionales contra la degradación oxidativa térmica a base de una estructura de núcleo que contiene aminas terciarias. Tal como se mencionó anteriormente, esto puede conducir a una degradación no planeada de la estructura de núcleo durante el procesamiento, almacenamiento o uso del/de los termoplástico(s). El peso molar de un estabilizador típico fabricado de acuerdo con el documento WO 01/48057 es 1246 g/mol. El documento WO 97/19987 da a conocer combinaciones de aditivos de polímeros y dendrímeros modificados que pueden usarse en materiales poliméricos. En los ejemplos del documento WO 97/19987, los dendrímeros se basan en polipropileneimina (PPI) de 3ª, 4ª y 5ª generación incluyendo de ese modo 16, 32, y 64 grupos amina terminales. La estructura de núcleo contiene aminas terciarias que pueden conducir a una degradación no planeada de la estructura de núcleo durante el procesamiento, almacenamiento o uso de termoplásticos. La modificación del dendrímero de PPI con un ácido graso para formar una amida de ácido graso multifuncional puede realizarse por medio de calentamiento en un disolvente adecuado. Los grupos de amina terciaria en la estructura de núcleo del dendrímero y los grupos de amina primaria en la superficie del dendrímero pueden contribuir, en presencia de oxígeno, a la degradación parcial de la estructura dendrímica. Tal como se explicó anteriormente, pueden formarse radicales libres mediante descomposición de hidroperóxidos. Una degradación parcial de este tipo se indica mediante un color amarillo o marrón tenue del dendrímero de PPI modificado, como en los ejemplos I, XI y XII en el documento WO 97/19987. Los pesos moleculares típicos de dendrímeros de PPI modificados en el documento WO 97/19987 están en el intervalo de 10.000 a 40.000 g/mol. En el documento WO 02/092668 se dan a conocer estabilizadores dendríticos o hiperramificados tensioactivos que comprenden al menos un grupo aditivo y un núcleo dendrítico o hiperramificado. En los ejemplos del documento WO 02/092668 se usa solamente núcleos dendríticos a base de ácido 2,2-bis-(hidroximetil)-propiónico. De ese modo, el núcleo dendrítico y el enlace con el grupo aditivo se basan principalmente en enlaces éster, lo que hace que el estabilizador sea sensible a la hidrólisis. Además, los ejemplos del documento WO 02/092668 muestran que las moléculas de los estabilizadores preparados tal como se determina mediante cromatografía de permeación en gel son de entre 1000 y 1500 gramos/mol.

Un tipo de polímeros particulados con propiedades correspondientes a las propiedades de polímeros hiperramificados comprende un núcleo inorgánico de $\text{Si}_x\text{O}_{(1,5)x}$ con un grupo T por átomo de Si y se conoce como POSS (oligosilesquioxanos polihédricos). El compuesto más común de esta clase es un POSS con $x = 8$ y estructura sustancialmente cúbica (C. Sanchez, G.J. de A.A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, V. Cabuil; Chem. Mater., (2001), 13, 3066). La fabricación de POSS es cara (M.C. Gravel, C. Zhang, M. Dinderman, R.M. Laine; Appl. Organometal. Chem., (1999), 13, 329-336 y documento WO 01/10871) y su aplicabilidad industrial es por tanto limitada.

Otro tipo de polímeros particulados con propiedades correspondientes a las propiedades de polímeros hiperramificados consiste en un núcleo inorgánico de $\text{Si}_x\text{O}_{(1,5)x}$ que porta un grupo T por átomo de Si y puede fabricarse en un procedimiento sol-gel a través de la hidrólisis y condensación controladas de un silano con una estructura:

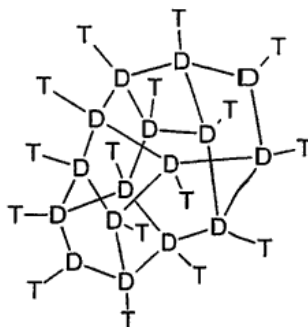


en la que Y se selecciona entre residuos hidrolizables y X-B corresponde básicamente al grupo T. El procedimiento se describe por ejemplo en la publicación WO propiedad del solicitante N° 0208343. Los procedimientos sol-gel pueden ser económicos de manera que pueden realizarse a escala industrial a partir de materiales de partida favorables y en condiciones suaves, es decir sin el uso de altas presiones o altas temperaturas y sin precauciones particulares como dilución extrema o similares. Por tanto, polímeros particulados con propiedades correspondientes a las propiedades de polímeros hiperramificados fabricados mediante procedimientos sol-gel pueden aplicarse industrialmente en muchas áreas.

Se conocen muchos ejemplos de utilización de productos sol-gel en productos poliméricos (documentos DE 199 33 098, EP 666 290). Normalmente, la atención principal se centra en el núcleo inorgánico de $\text{Si}_x\text{O}_{(1,5)x}$ con un tamaño en el intervalo nanométrico y por tanto, se centra en el producto sol-gel como nanopartícula inorgánica, véanse los documentos DE 199 33 098 y EP 486 469. Los residuos inorgánicos X-B se usan normalmente para sujetar los productos sol-gel en una matriz orgánica, véase el documento EP 486 469.

El procedimiento sol-gel que implica hidrólisis y condensación de un silano en el que el grupo X-B contiene uno o más grupos amida es particularmente sencillo, debido a que no necesita catalizador externo y a que el procedimiento puede realizarse a temperatura ambiente o en calentamiento moderado. Un ejemplo es la hidrólisis y condensación controladas de γ -aminopropiltrialcoxilano tal como se describe en la solicitud de patente propiedad del solicitante, publicación WO N° 0208343. La hidrólisis y condensación controladas de silanos en los que el grupo X-B contiene uno o más grupos amida normalmente conduce a un sol en el que el producto polimérico particulado resultante tiene una estructura orgánica/inorgánica (polímero híbrido) que puede compararse con un producto polimérico hiperramificado con varios grupos amina más o menos libres en los grupos T. Tales polímeros híbridos orgánicos/inorgánicos muestran un gran número de grupos T funcionales en comparación con su peso y/o volumen. Al mismo tiempo, su estructura compacta en comparación con la estructura de polímeros lineales garantiza propiedades deseables como baja viscosidad y buenas propiedades de mezclado con plásticos termoestables y

termoplásticos. Un ejemplo de un polímero híbrido orgánico/inorgánico con propiedades correspondientes a un polímero hiperramificado se muestra mediante la fórmula 3.



D = ramificaciones dendríticas a base de $\text{SiO}_{1,5}$

T = terminación (grupos T funcionales)

Los grupos D que están unidos a menos de tres unidades D no portan sustituyentes hidrolizados y/o condensados.

Fórmula 3

5 Los polímeros híbridos orgánicos/inorgánicos con propiedades correspondientes a propiedades de polímeros hiperramificados se utilizan por ejemplo como aditivos para productos poliméricos como plásticos termoestables y en lacas y otros tipos de recubrimientos para protección de superficie. Usados en cantidades apropiadas y con tamaño de partícula conveniente, tales polímeros híbridos pueden contribuir a una mejora significativa de las propiedades del material plástico o la laca en cuestión, a continuación en el presente documento un aumento de la resistencia al desgaste / la resistencia al rayado y/o la resistencia a la intemperie.

10 La tecnología de la técnica anterior en el área de los procedimientos/productos sol-gel puede dividirse ampliamente en cuatro categorías principales tal como se elabora en más detalle a continuación, con referencia a algunos ejemplos o publicaciones.

15 Una primera categoría se refiere a la modificación de silanos que contienen amina no hidrolizados (documentos DE 2023968, WO 03/029361, EP 0253770, EP 666290), comúnmente con compuestos epoxídicos bifuncionales (como por ejemplo el documento JP 2001192485) y al uso de los mismos en termoplásticos o en recubrimientos. La hidrólisis y condensación se realizan en algunos casos posteriormente pero antes de su adición a los termoplásticos o recubrimiento en cuestión. En general, este método conduce a una distribución indefinida de tamaños moleculares con muchas moléculas grandes. Esto implica que una hidrólisis posterior es difícil de realizar con mucho éxito, puesto que el agua no alcanza todos los sitios de las moléculas muy grandes. Un grado de hidrólisis bajo supone una resistencia al rayado inferior y una resistencia a la intemperie inferior para el producto. Una desventaja adicional es que el agua usada para la hidrólisis en presencia de las partes orgánicas de la molécula puede reaccionar de manera no deseada con grupos activos de dichas partes orgánicas. La utilización de compuestos de alcoxisilano no hidrolizados en un material termoplástico o plástico termoestable supone la formación de alcoholes como etanol y metanol durante la hidrólisis lenta, posterior del compuesto de silano, es decir una vez que el material plástico se ha expuesto al agua. Esto puede conducir a propiedades mecánicas reducidas del termoplástico o del recubrimiento. Además, la formación de alcoholes tales como etanol y/o metanol puede provocar la migración de aditivos y/o productos de degradación a la superficie de un termoplástico o un recubrimiento, lo que puede reducir gravemente la calidad de la superficie.

35 Otra categoría de métodos de la técnica anterior se refiere a la modificación de productos sol-gel que contienen nitrógeno mediante reacciones químicas en las que grupos amina no están directamente implicados (S. kar, P. Joly, M. Granier, O. Melnyk, J.-O. Durand, Eur. J. Org. Chem.; (2003), 4132-4139) o no son importantes (documento US5744243). Esta última publicación describe una composición de recubrimiento que se logra mezclando a) una hidrólisis y condensación catalizada por ácido de silano y monómero y b) una disolución polimerizada de polímero orgánico que contiene funciones que son compatibles con el monómero de silano. El recubrimiento se usa para la reflexión de la luz.

40 **Objeto de la invención**

Es un objeto de la presente invención proporcionar componentes o aditivos que son adecuados para varias aplicaciones dentro de la química orgánica y en particular de la química de polímeros.

Es un objeto adicional proporcionar métodos para la fabricación de componentes, materiales, aditivos y/o composiciones químicas (mezclas) y para adaptar una o más de sus propiedades, tales como, pero sin limitarse a, su resistencia a la intemperie, resistencia al rayado, viscosidad, independientemente de la aplicación en cuestión.

5 Es un objeto en el presente documento proporcionar un estabilizador para termoplásticos con un ámbito más amplio de utilidad del que muestran los estabilizadores monofuncionales conocidos.

Descripción detallada de la invención

10 Según un primer aspecto, la presente invención se refiere a un polímero híbrido orgánico/inorgánico particulado polirramificado tal como se define mediante la reivindicación 1.

Según otro aspecto, la invención se refiere a un método para la fabricación de un polímero híbrido orgánico/inorgánico particulado polirramificado, tal como se define mediante la reivindicación 2.

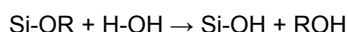
15 Según un tercer aspecto, la invención se refiere a usos del polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado, tal como se define mediante las reivindicaciones 3-5.

20 El polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado según la invención se debe a su estructura inherente adecuada para varios objetos tal como se estableció anteriormente. En la estructura, el elemento $\text{SiO}_{1,5}$ representa la razón ideal entre silicio e hidrógeno posterior a una hidrólisis y condensación completas del silano. Se aprecia que el enlace con el grupo de unión X es a través del átomo de silicio.

25 La fabricación que constituye el segundo aspecto de la invención implica un procedimiento sol-gel en el que los grupos T se modifican químicamente en una o más etapas adicionales inmediatamente después de completadas la hidrólisis y condensación, utilizando el mismo equipo de reactor que para la hidrólisis y condensación del silano. Tal procesamiento discontinuo constituye la base de una fabricación muy económica de polímeros polirramificados orgánicos/inorgánicos particulados que pueden comprender un gran número de grupos T diferentes y que por tanto pueden usarse en un gran número de aplicaciones industriales diferentes.

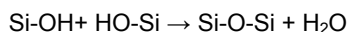
30 Con hidrólisis y condensación controladas en el presente documento debe entenderse hidrólisis y condensación de un compuesto de silano adecuado tal como se describe en la publicación del solicitante WO 0208343 con la diferencia que la mezcla de reacción incluye un estabilizador adecuado que previene la degradación oxidativa de reactivos y producto de reacción durante la hidrólisis y condensación, así como durante la posterior modificación.

35 La primera etapa es la hidrólisis de un compuesto de silano adecuado, $\text{R}'\text{-Si}(\text{OR})_n$, en el que el grupo R' no participa en las reacciones de hidrólisis o condensación. Los ligandos de alcóxido se sustituyen por grupos hidroxilo:

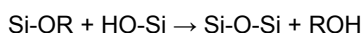


40 Se añade una cantidad controlada de agua y una cantidad controlada de un disolvente a base de glicol durante esta etapa. Se controlan también la temperatura de la reacción y el tiempo de reacción.

45 La segunda etapa es la condensación en la que el grupo hidroxilo puede reaccionar con grupos hidroxilo o grupos alcóxido de otros centros de silicio y forman enlaces Si-O-Si y agua o alcohol, respectivamente:



o



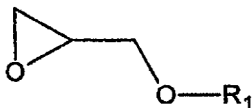
50 Para fabricar las partículas de un cierto tamaño se requiere establecer condiciones químicas que garanticen un equilibrio correcto entre la cinética de las dos reacciones, concretamente la condensación y la hidrólisis. Mientras que la condensación contribuye a la formación de cadenas poliméricas a partir de moléculas monoméricas (sencilla), la hidrólisis contribuye a una precipitación policristalina o precipitación de oxohidróxido. La combinación de silanos aminofuncionales y el intercambio de grupos alcóxidos con ligandos fuertes moderarán la reacción de hidrólisis, lo que garantizará que las cadenas poliméricas no se vuelvan demasiado largas, sino que sigan manteniendo el tamaño de oligómeros. En la práctica, las partículas se prepararán con un tamaño de pocos nanómetros, más normalmente inferior a 10 nm. Normalmente, se añade un estabilizador adecuado a la composición de reacción para evitar la degradación oxidativa de reactivos y productos de reacción durante la hidrólisis y condensación y la posterior modificación. La disolución resultante está compuesta por partículas poliméricas inorgánicas dispersadas en un disolvente.

60 El método para la preparación (fabricación) de polímeros híbridos orgánicos/inorgánicos polirramificados según la invención

65 a) sustitución de un átomo de hidrógeno de N-H en el grupo de unión X por un epóxido, formando un aminoalcohol.

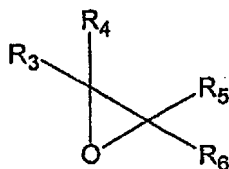
b) reacción del aminoalcohol con una cetona o un aldehído formando oxazolidina.

Ejemplos de epóxidos estables para una reacción de adición son compuestos de monoglicidilo que pueden representarse mediante:



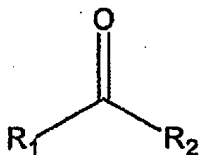
5
 10 en los que R_1 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{24} saturado o insaturado no sustituido, alquilo C_1-C_{24} saturado o insaturado sustituido, arilo sustituido o no sustituido, carbonilo alifático o aromático, en los que las cadenas de carbono de dichos compuestos contienen opcionalmente uno o más de los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio, y boro y en los que R_1 es un producto de condensación o producto de adición de uno o más de ácidos, alcoholes, fenoles, aminas, aldehídos o epóxidos.

Ejemplos de epóxidos adecuados incluyen compuestos con dobles enlaces $C=C$ epoxidados que pueden representarse mediante



15
 20 en los que $R_3 - R_6$ son hidrógeno, alquilo C_1-C_{24} saturado o insaturado no sustituido, alquilo C_1-C_{24} saturado o insaturado sustituido, arilo sustituido o no sustituido, carbonilo alifático o aromático, en los que las cadenas de carbono de dichos compuestos contienen opcionalmente uno o más de los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro o en los que $R_3 - R_6$ son productos de condensación o productos de adición de ácidos, alcoholes, fenoles, aminas, aldehídos o epóxidos.

Ejemplos de aldehídos y cetonas adecuados pueden representarse mediante



25
 30 en los que R_1 y R_2 son hidrógeno, alquilo C_1-C_{24} saturado o insaturado no sustituido, alquilo C_1-C_{24} saturado o insaturado sustituido, arilo sustituido o no sustituido, carbonilo alifático o aromático, en los que las cadenas de carbono de dichos compuestos contienen opcionalmente uno o más de los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro o en los que R_1 y R_2 son productos de condensación o productos de adición de ácidos, alcoholes, fenoles, aminas, aldehídos o epóxidos.

35 Los polímeros híbridos orgánicos/inorgánicos según la presente invención tienen propiedades que son comparables con las propiedades de polímeros hiperramificados orgánicos y puede usarse para muchas aplicaciones, como aditivos funcionales en termoplásticos y plásticos termoestables, por ejemplo como antioxidantes, absorbentes de UV o eliminadores de radicales, como agentes de reticulación en termoplásticos y plásticos termoestables, como componentes en adhesivos, lacas y productos de recubrimiento y como materiales funcionales en otros casos. Usados como aditivos, los polímeros híbridos polirramificados preparados según la invención contribuyen a un aumento duradero en la resistencia al rayado y la resistencia a la intemperie para los productos en que se usan.

40 La temperatura y la estabilidad durante la hidrólisis de los polímeros híbridos orgánicos/inorgánicos según la invención son mejores que las de los polímeros orgánicos hiperramificados debido a enlaces Si-O estables en el núcleo del polímero y debido a la estructura compacta del núcleo con un grado muy alto de reticulación.

45 Se observan cambios reversibles en la viscosidad durante el calentamiento/enfriamiento debido a la estructura particulada con un núcleo inorgánico estable y grupos orgánicos que portan la función que están unidos al núcleo inorgánico, lo que es importante en relación con el posterior tratamiento/procesamiento de productos basados en la invención.

El producto y el método para la fabricación según la invención son rentables en la utilización industrial, debido a los precios de los materiales de partida y a las condiciones en las que tiene lugar la fabricación. La fabricación de materiales y productos según la invención se basa en un procedimiento discontinuo en condiciones suaves ($T < 470$ K y presión $P < 0,3$ MPa).

Con el método según la invención es posible además fabricar aditivos para evitar fugas de aditivos y/o productos de degradación. En consecuencia, se forman redes de autoorganización y materiales funcionales termoestables o termorreversibles, tales como adhesivos.

10 Ejemplos

Experimento 1

Fabricación de un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado mediante un procedimiento sol-gel seguido por una modificación de dos etapas.

a) Se colocaron 221,4 g (1,00 mol) de γ -aminopropiltrióxido (A-1100, GE Silicones, EE.UU.) en un matraz de fondo redondo de 1000 ml con refrigerador con manguera y agitador magnético. Se añadió una mezcla de 93,6 g (0,60 moles) de butildiglicol (BDG) y 22,5 g (1,30 moles) de agua y 1,00 g de Tinuvin 123 (Ciba Specialty Chemicals, Suiza). Se calentó la mezcla en un baño de aceite a 110°C a reflujo durante 45 minutos. Después se separaron los reactivos o productos de reacción volátiles en una destilación a vacío a la temperatura del baño de aceite de 110°C-160°C y un gradiente de vacío de desde aproximadamente 1000 mbar a menos de 20 mbar. Se terminó la destilación cuando la presión en el matraz de fondo redondo había alcanzado 20 mbar o menos durante 10 minutos. Se recuperaron aproximadamente 192 ml de destilado. El producto de reacción era un líquido transparente, incoloro con un color Gardner = 1 (según la escala de color Gardner / norma ASTM D1544).

b) Se calentó el producto de reacción de a) hasta 70°C obteniendo un líquido transparente. Se añadieron entonces 130,2 g (1,00 mol) de terc-butildiglicidiléter y se mantuvo la mezcla de reacción a 70°C durante una hora. Se añadió entonces una disolución de 98,1 g (1,00 mol) de ciclohexanona en 100 ml de tolueno. Se calentó la mezcla de reacción a reflujo en 15 minutos y se eliminaron los reactivos y productos de reacción volátiles mediante destilación a vacío. Se obtuvo un producto transparente con un color Gardner = 2, que tenía la forma de gel viscoso a 20°C y de un líquido no viscoso a 90°C.

Experimento 2

De manera correspondiente al experimento 1 se preparó un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado con grupos funcionales del tipo amina impedida de triacetona (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinona, CAS [826-36-8], Sigma-Aldrich Noruega AS).

Experimento 3

De manera correspondiente al experimento 1 se preparó un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado con grupos funcionales de tipo fenólico a partir de 3-hidroxibenzaldehído, CAS [100-83-4], Sigma-Aldrich Noruega AS).

Experimento 4

Se combinaron los productos de los experimentos 2 y 3 en un homopolímero de polipropileno (HG430MO, Borealis AS) por medio de una prensa extrusora de doble hélice Clextral especialmente instrumentada.

La cantidad de polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado fue del 5% en todos los casos. Los productos combinados se moldearon por inyección por medio de un aparato de moldeo por inyección Battenfeld dando láminas de 2 mm de espesor. Las láminas eran homogéneas y aproximadamente tan transparentes como el homopolímero de polipropileno moldeado por inyección sin ningún polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado.

Experimentos 5

Se midió la viscosidad del producto del experimento 2 en un reómetro de tipo Physika MCR 300 a 20°C y 90°C. Se realizaron las mediciones tres veces para cada muestra y se calculó el valor medio a cada temperatura. Se muestra el resultado en la siguiente tabla. Para la comparación se midió también la viscosidad del compuesto de POSS isoocetil-POSS (mezcla de tipo jaula; Sigma-Aldrich Noruega AS, n.º de ref. 560383) La tabla también muestra los valores de viscosidad para n-butanol a las mismas temperaturas (Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 71. ed., (1990-1991)).

Compuesto	Viscosidad a 20°C [mPa*s]	Viscosidad a 90°C [mPa*s]
Experimento 2	800.000	800
POSS	16.000	200
n-butanol	3	~0,7

El cambio relativo en la viscosidad mostrado para el resultado del experimento 2 (según la invención) es de un factor 1000 mientras que para los ejemplos de comparación es de un factor 80 (POSS) y menos de 5 (n-butanol).

Experimento 6

Fabricación de un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado con grupos funcionales de aminoalcohol, correspondiente a un producto intermedio en la fabricación de un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado según la invención.

a) Se colocaron 221,4 g (1,00 mol) de γ -aminopropiltrióxido (A-1100, GE Silicones, EE.UU.) en un matraz de fondo redondo de 1000 ml con refrigerador con manguera y agitador magnético. Se añadió una mezcla de 93,6 g (0,60 moles) de butildiglicol (BDG) y 22,5 g (1,30 moles) de agua y 1,00 g de Tinuvin 123 (Ciba Specialty Chemicals, Suiza). Se calentó la mezcla en un baño de aceite a 110°C a reflujo durante 45 minutos. Después se separaron los reactivos o productos de reacción volátiles en una destilación a vacío a la temperatura del baño de aceite de 110°C - 160°C y un gradiente de vacío desde aproximadamente 1000 mbar a menos de 20 mbar. Se terminó la destilación cuando la presión en el matraz de fondo redondo había alcanzado 20 mbar o menos durante 10 minutos. Se recuperaron aproximadamente 192 ml de destilado. El producto de reacción era un líquido transparente, incoloro con un color Gardner = 1 (según la escala de color Gardner / norma ASTM D 1544).

b) Se calentó el producto de reacción de a) a 70°C obteniendo un líquido transparente. Se añadieron entonces 256,4 g (1,00 mole) de Araldite DY-E (glicidiéter de alcohol C₁₂-C₁₄, Vantico AG (Huntsman AG), Suiza) y se mantuvo la mezcla de reacción a 70°C durante una hora. Se obtuvo un producto transparente con un color Gardner = 1, que tenía la forma de gel viscoso a 20°C y de un líquido no viscoso a 90°C.

El destilado en a) comprendió sólo cantidades insignificantes de amina volátil. En un experimento correspondiente en que no se usó estabilizador (como por ejemplo Tinuvin 123) durante el proceso de fabricación, el destilado en a) comprendió cantidades relativamente grandes de productos volátiles de amina, lo que se debe principalmente a la degradación de A-1100 durante la síntesis.

Experimento 7

Experimento de comparación con el experimento 6, en el que se realizó la sustitución con un compuesto de epóxido antes de la hidrólisis del silano.

Experimento N.º	Silano	Epóxido 1	Grado de hidrólisis antes de la sustitución con epóxido	Color - Gardner
Experimento 7	A-1100	Araldite DY-K (164,2 g; 1,00 mol)	No hidrolizado	4-5
Experimento 6	A-1100	Araldite DY-K (164,2 g; 1,00 mol)	Hidrolizado	1

El producto fue un gel transparente pero tuvo un color mucho más intenso que el producto del experimento 6.

Experimento 8

Fabricación de polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado mediante un procedimiento sol-gel en un reactor de 5 litros.

Se colocaron 2801 g (12,7 moles) de γ -aminopropiltrióxido (DYNASYLAN® AMEO, Degussa AG, Alemania) en 5 litros de un reactor (NORMAG Labor- und Prozesstechnik, Ilmenau, Alemania) con manto térmico de temperatura controlada, conjunto de agitación, termómetro, embudo de goteo, refrigerador vertical con cabeza de columna para el cambio rápido entre reflujo y destilación y conexión de vacío (bomba de membrana). Una mezcla de 821 g (7,6 moles) de 2-butoxietanol (DOWANOL EB, Dow Chemical, EE.UU.) y 296 g (16,4 moles) de agua y 16 mg del producto de reacción del experimento 2. Se calentó la mezcla a reflujo durante 45 minutos. Se separaron entonces los reactivos o productos de reacción volátiles en una destilación a vacío a la temperatura del baño de aceite de 110°C - 160°C y un gradiente de vacío de desde aproximadamente 1000 mbar hasta menos de 20 mbar. Se terminó

la destilación cuando la presión en el matraz de fondo redondo alcance 20 mbar o menos durante 10 minutos. Se recuperaron aproximadamente 2334 ml de destilado. El producto de reacción era un líquido transparente, incoloro con un color Gardner = 1 (según la escala de color Gardner / norma ASTM D1544).

5 Experimento 9

Desarrollo de las ramificaciones orgánicas en un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado tal como se preparó en el experimento 8.

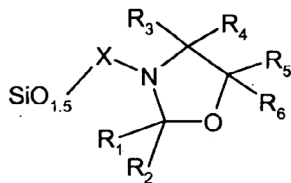
10 a) Se calentaron 558 g del producto de reacción del experimento 8 hasta 70°C. Se calentaron entonces 625 g (4,8 moles) de terc-butilglicidiléter (BGE) y la mezcla de reacción mezcla hasta 100°C. La reacción es fuertemente exotérmica y por medio del manto térmico controlable se garantizaba que la temperatura en la mezcla de reacción no superara los 160°C. Se enfrió la mezcla de reacción hasta 80°C.

15 b) Se añadió una disolución caliente de 621 g triacetonaamina (TAA) en 552 g de tolueno. Se calentó la mezcla de reacción a reflujo durante 20 minutos. Después se separó por destilación un azeótropo de tolueno y agua, aproximadamente 610 g. Se obtuvo un producto parduzco, pero aún transparente que era un gel viscoso a 20°C y un líquido no viscoso a 90°C.

20

REIVINDICACIONES

1. Polímero híbrido orgánico/inorgánico particulado polirramificado, caracterizado porque el polímero es un producto sol-gel con la siguiente estructura química básica:



en el que R₁-R₆ son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄ saturado o insaturado no sustituido, alquilo C₁-C₂₄ saturado o insaturado sustituido, arilo sustituido o no sustituido, carbonilo alifático o aromático, mientras que las cadenas de carbono de dichos grupos contienen opcionalmente uno o más de los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro o en el que R₁ a R₆ son productos de condensación o productos de adición de uno o más de ácidos, alcoholes, fenoles, aminas, aldehídos o epóxidos, y en el que X es un grupo de unión que es alquileo C₁-C₁₈ saturado o insaturado, arileno sustituido o no sustituido, en el que las cadenas de carbono de dichos compuestos pueden contener opcionalmente una o más ramificaciones y/o uno o más de los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro.

2. Método para la fabricación de un polímero híbrido orgánico/inorgánico particulado polirramificado según la reivindicación 1 mediante un procedimiento sol-gel, caracterizado porque el método comprende al menos las siguientes etapas en secuencia cronológica:

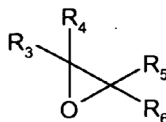
i) se forma un núcleo inorgánico mediante hidrólisis controlada y condensación de un silano con la estructura:



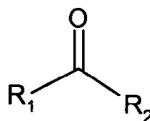
en el que Y es un grupo hidrolizable, X es un grupo de unión que es alquileo C₁-C₁₈ saturado o insaturado, arileno sustituido o no sustituido, en el que las cadenas de carbono de dichos compuestos pueden contener opcionalmente una o más ramificaciones y/o uno o más de los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro,

ii) las ramificaciones orgánicas se desarrollan en el núcleo orgánico mediante sustitución de los átomos de hidrógeno de N-H según las siguientes dos etapas de reacción:

a) sustitución con epóxidos que pueden representarse por:



seguido por b) una sustitución con compuestos de carbonilo adecuados que pueden representarse por:



en el que R₁ a R₆ son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄ saturado o insaturado no sustituido, alquilo C₁-C₂₄ saturado o insaturado sustituido, arilo sustituido o no sustituido, carbonilo alifático o aromático, mientras que las cadenas de carbono de dichos grupos contienen opcionalmente uno o más de los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro o en el que R₁ a R₆ son productos de condensación o productos de adición de uno o más de ácidos, alcoholes, fenoles, aminas, aldehídos o epóxidos, y en el que X es un grupo de unión que es alquileo C₁-C₁₀ saturado o insaturado, arileno sustituido o no sustituido, en el que las cadenas de carbono de dichos compuestos pueden contener opcionalmente una o más ramificaciones y/o uno o más de los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro.

3. Uso de un polímero híbrido orgánico/inorgánico particulado polirramificado según la reivindicación 1 como aditivo funcional en termoplásticos, plásticos termoestables o en combinaciones de compuestos químicos.

4. Uso de un polímero híbrido orgánico/inorgánico particulado polirramificado según la reivindicación 1 como antioxidante, absorbente de UV o eliminador de radicales, o como agente de reticulación en termoplásticos y plásticos termoestables.

5. Uso de un polímero híbrido orgánico/inorgánico particulado polirramificado según la reivindicación 1 como componente en adhesivos, lacas y productos de recubrimiento.