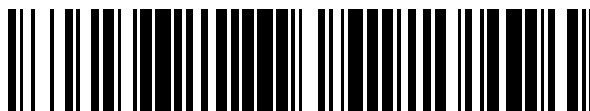


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 738**

51 Int. Cl.:
C09D 183/10 (2006.01)
C08G 77/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04723592 .4**
- 96 Fecha de presentación: **26.03.2004**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1608716**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.12.2005**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de poli(ésteres de sililo) y sus usos**

30 Prioridad:
26.03.2003 EP 03251907

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.03.2012

73 Titular/es:
PPG B.V.
Amsterdamseweg 14
1422 AD Uithoorn, NL

72 Inventor/es:
VOS, Marcel;
PLEHIERS, Mark y
GILLARD, Michel

74 Agente/Representante:
Linage González, Rafael

ES 2 377 738 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

Procedimiento para la preparación de poli(ésteres de sililo) y sus usos

5 La presente invención se refiere a un método nuevo para la preparación de poli(ésteres de sililo). La invención se refiere además a poli(ésteres de sililo) novedosos y en otro aspecto, la invención se refiere además al uso de poli(ésteres de sililo) hidrolizables en los que el uso de grupos de ésteres de sililo hidrolizables es ventajoso.

10 Los poli(ésteres de sililo) tienen un comportamiento de degradación variable pero predecible y como tales, tienen una amplia gama de aplicaciones potenciales siempre que sea ventajosa la presencia de grupos hidrolizables. Por ejemplo, se conoce usar polímeros degradables en general en las áreas médica, medioambiental, biomédica y agrícola, en las que la capacidad de los polímeros para descomponerse en subproductos de pequeñas moléculas biológica o medioambientalmente reabsorbibles es de gran utilidad. El documento WO 03/105920 da a conocer el uso de composiciones de recubrimiento que contienen polímero para dispositivos de implantes médicos. Los
15 presentes inventores creen que las composiciones de poli(éster de sililo) representan alternativas viables a las composiciones dadas a conocer en ese documento.

20 Otra aplicación es como una resina o co-resina para pinturas antiincrustantes autopulidas, por ejemplo, como aglutinantes para recubrimientos antiincrustantes modernos, aunque el uso de poli(ésteres de sililo) hidrolizables, tal como se indicó anteriormente, tendrá muchas aplicaciones en las que el hecho de que el comportamiento de degradación puede verse afectado por la naturaleza de la funcionalidad unida a los átomos de silicio será una ventaja positiva.

25 Pueden obtenerse trialkilsililcarboxilatos de ácidos carboxílicos alifáticos mediante transesterificación. H. H. Anderson *et al* describen en J. Org. Chem 1716 (1953) las reacciones de acetatos de trietilsililo y diacetatos de dietilsililo con ácidos propiónicos halogenados y en J. Org. Chem. 1296 (1954) las reacciones de di(trifluoro-acetato) de dimetilsililo o dipropionato de dimetilsililo con ácido cloroacético; destilan el ácido acético, propiónico o trifluoroacético a presión reducida.

30 Químicos rusos (Izv.Akad.Nauk.Ussr.Ser.Khim. 968 (1957)) realizaron reacciones similares pero a temperaturas mucho más altas (190-210°C).

35 El documento JP 95070152 A da a conocer reacciones de acetatos de trialkilsililo con ácidos carboxílicos C6 a C30 (por ejemplo palmítico, mirístico, benzoico,...); el ácido acético se destila a presión reducida o azeotrópicamente con hexano.

40 Los poli(ésteres de sililo) se caracterizan por el hecho de que comprenden más de una unidad de carboxilato de sililo en la estructura principal oligomérica/polimérica. En otras palabras, los poli(ésteres de sililo) contienen enlaces -Si-O-C(O)- a lo largo de la estructura principal polimérica y son una clase de sistemas poliméricos degradables con un comportamiento de la degradación variable, pero predecible.

45 Se han preparado funcionalidades de éster de sililo mediante muchas rutas y por tanto puede haberse considerado que la síntesis de poli(ésteres de sililo) sería relativamente sencilla. Sin embargo, problemas tales como formación de sal, reacciones secundarias, insolubilidad/impureza del monómero y/o reacción incompleta, garantizan que muchas de las síntesis poliméricas previstas no sean de hecho adecuadas. En efecto, recientemente sólo se ha logrado la incorporación de grupos aciloxisilanos en una estructura principal polimérica.

50 Wooley *et al* han desarrollado y dado a conocer rutas sintéticas para la preparación de poli(ésteres de sililo), incluyendo la esterificación de transililación de comonomeros AA/BB (véase Macromolecules (1995) 28 8887 ; Macromolecules (1998) 31 7606 ; J. Polym. Sci. , Part A: Polym. Chem. (1999) 37 3606; Macromolecules (1998) 31 15; y J. Organomet. Chem. (1998) 542 235), esterificación de transililación de monómeros AB (véase Macromolecules (2000) 33 734; y J. Organomet. Chem. (1998) 542 235), hidrosililación de monómeros AB (véase Macromolecules (2000) 33 734) y polimerización con deshidro-acoplamiento cruzado de monómeros AB y AB₂ (véase Macromolecules (2001) 34 3215 y las referencias citadas en ese documento).

55 Por ejemplo, la reacción de intercambio de ésteres por transililación de clorosilanos con ésteres de sililo bloqueados con TMS a temperaturas en el intervalo de 100-135°C durante 10-14 días, que conducen a la formación de polímeros correspondientes con la destilación concomitante de cloruro de trimetilsililo, usando, por ejemplo, N,N-dimetilformamida (DMF) como catalizador, se ha descrito por Wooley *et al*, en Macromolecules (1998) 31 15. Este
60 método no tiene sus ventajas; no requiere bases y el subproducto cloruro de trimetilsililo es volátil. Además, la reacción avanza a temperaturas relativamente bajas y sin la adición de un disolvente. Sin embargo, los ésteres de sililo bloqueados con TMS son reactivos caros y la liberación del cloruro de trimetilsililo es perjudicial para el medio ambiente.

65 Otro método descrito por Wooley *et al* en Macromolecules (2000) 33 734 y Macromolecules (2001) 34 3215 es la polimerización lograda por medio de la hidrosililación entre una función de hidruro de sililo y un doble enlace

carbono/carbono o una función de ácido carboxílico presente en la misma molécula (sistema de monómeros AB) o en diferentes moléculas (sistema de monómeros AA/BB). Este método presenta las desventajas de requerir el uso de catalizadores de metales de transición tales como derivados de platino o paladio (Pt(COD)Cl₂; Pd/C) con el fin de generar hidrógeno cuando participan funciones de ácido carboxílico y la accesibilidad limitada de los materiales de partida.

Por tanto, sigue existiendo la necesidad de encontrar un método novedoso para la preparación de poli(ésteres de sililo) que eviten o al menos alivien los problemas mencionados anteriormente asociados con los métodos de la técnica anterior para sintetizar poli(ésteres de sililo) hidrolizables .

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento novedoso que pueda preparar rápidamente poli(ésteres de sililo) con un alto rendimiento a partir de materiales de partida disponibles fácilmente y de manera rápida.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento más eficaz para la preparación de poli(ésteres de sililo) en comparación con aquellos métodos dados a conocer previamente y tratados anteriormente.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento novedoso para la preparación de poli(ésteres de sililo) que avance a una tasa aceptable incluso sin la presencia de ningún catalizador añadido.

Aún un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento novedoso para la preparación de poli(ésteres de sililo) en el que sólo se liberen moléculas fácilmente destilables y no perjudiciales.

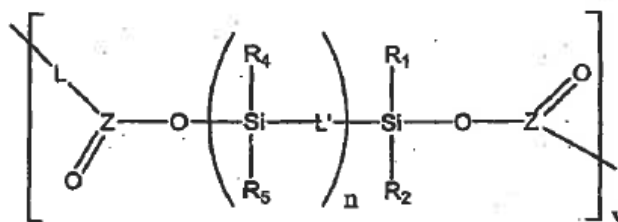
Aún todavía un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento novedoso para la preparación de poli(ésteres de sililo) en el que el grado de conversión de los materiales de partida para dar el producto diana pueda monitorizarse mediante herramientas analíticas convencionales y/o determinando la cantidad de moléculas destiladas liberadas.

Por tanto, en general, el objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento novedoso para la preparación de poli(ésteres de sililo) que ofrezca algunas mejoras con respecto a las desventajas dadas a conocer anteriormente en el presente documento.

La presente invención se basa en la reacción de poliácidos (y por "poliácidos" significa un resto orgánico que comprende al menos dos grupos ácidos; por ejemplo al menos dos grupos de ácido carboxílico, sulfúrico, fosfórico y similares; preferiblemente, significa ácidos policarboxílicos) con derivados de poliaciloxisililo para sintetizar poli(ésteres de sililo) mediante la transesterificación de éster de sililo. El uso de poliácidos y la técnica de transesterificación en la síntesis de poli(ésteres de sililo) era inesperado hasta la fecha, la técnica de transesterificación sólo se ha usado para sintetizar monómeros de carboxilatos organosililados y los métodos dados a conocer previamente para sintetizar poli(ésteres de sililo) se encontró que bien eran ineficaces en la formación de polímeros, o bien usaban reactivos caros y/o producían subproductos perjudiciales y/o requerían añadir un catalizador y/o no podía realizarse un seguimiento fácilmente mediante herramientas analíticas convencionales.

Los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que haciendo reaccionar poliácidos con derivados de poliaciloxisililo, pueden sintetizarse poli(ésteres de sililo).

Según un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento nuevo para la preparación de poli(ésteres de sililo) que comprende una unidad estructural de la fórmula (I)



(I)

en la que cada R₄ y R₅ puede ser hidroxilo o puede seleccionarse independientemente entre radicales hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, alcoxilo, ariloxilo, -L'-SiR₁R₂-, -L'-SiR₄R₅R₁₀-, -L'-(SiR₄R₅L')_n-SiR₁R₂-, alquenilo, alquinilo, aralquilo o aralquioxilo opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entrel grupo que comprende radicales alquilo, alcoxilo, aralquilo, aralquioxilo, hidroxilo, arilo, ariloxilo, halógeno, amino (preferiblemente, amino terciario) o aminoalquilo, o R₄ o R₅ puede ser independientemente un grupo -O-Z(O)-

L-, en el que R₁₀ se define tal como se define R₇ a continuación,

en la que cada R₁ y R₂ puede representar independientemente radical hidrógeno, hidroxilo, alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquino, alcoxi, -L'-SiR₄R₅R₁₀, arilo, ariloxilo, aralquilo o aralquioxilo opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que comprende radicales alquilo, alcoxi, aralquilo, aralquioxilo, arilo, ariloxilo, halógeno, hidroxilo, amino (preferiblemente, amino terciario) o aminoalquilo, o R₁ o R₂ puede ser independientemente un grupo -O-Z(O)-L-,

en la que L representa un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, en la que dicho hidrocarbilo sustituido está sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que comprende radicales alquilo, cicloalquilo, carboxilo, carboxilo sustituido, alcoxi, aralquilo, aralquioxilo, arilo, ariloxilo, hidroxilo, halógeno, amino o aminoalquilo, o un polímero con grupos ácidos colgantes,

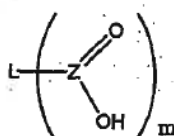
L' representa O, S, o NR₆, L-(NR₆-L)_p (en el que p = 1 a 10), en el que R₆ se define tal como se define R₇ a continuación, o L,

cada n representa independientemente un número de grupos -Si(R₄)(R₅)-L'- desde 0 hasta 1000,

e y representa un número de unidades de repetición de éster de sililo desde 2 hasta 100000, más preferiblemente de 2 a 10000, lo más preferiblemente de 2 a 1000,

comprendiendo dicho procedimiento la etapa de hacer reaccionar;

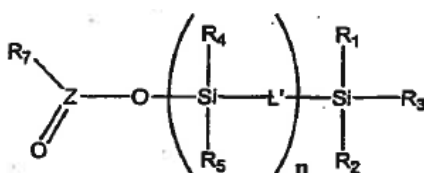
un poliácido de fórmula (II)



(II)

en la que Z(O)OH representa el resto ácido unido a L, m es un número entero desde 2 hasta 100000, preferiblemente 2 y L es tal como se definió anteriormente,

con un derivado de poliáciloxisililo de fórmula (III)



(III)

en la que R₁, R₂, R₄, R₅, L' y n son tal como se definieron anteriormente, excepto porque R₁, R₂, R₄ y R₅ en (III) son -O-Z(O)-R₈, en el que R₈ se define tal como se define R₇ a continuación, cuando el grupo equivalente en (I) es -O-Z(O)-L-, y R₇ es un átomo de hidrógeno, un grupo aralquilo, arilo, alqueno, alquino o alquilo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de los sustituyentes equivalentes tal como se definió para R₁, R₂, R₄ y R₅ anteriormente,

y R₃ es el grupo -O-Z(O)-R₉, en el que R₉ se define tal como se definió R₇ anteriormente,

mientras se elimina(n) el/los grupo(s) ácido(s) formado(s) de fórmula (IV) y (V) y (VI),

R₇ Z(O)OH (IV),

R₉ Z(O)OH (V),

R₈ Z(O)OH (VI),

del sistema.

5 Esencialmente, se requiere que el derivado de poliaciloxisililo sea tal que haya más de un grupo aciloxilo unido a uno o varios átomos de silicio. Además, cuando $n=0$ hay un máximo de cuatro grupos aciloxilo en el átomo de silicio; y cuando $n > 0$, los átomos de silicio terminales tienen un máximo de tres grupos aciloxilo y los átomos de silicio no terminales un máximo de dos grupos aciloxilo.

10 De manera adecuada, los poli(ésteres de sililo) que comprenden una unidad estructural de fórmula (I) terminarán con los grupos $-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ y $-\text{O-Z(O)-R}_7$.

15 En casos en los que m es superior a 2, es decir en casos en los que el poliácido contiene más de 2 grupos (Z(O)OH) , entonces L en la fórmula (I) tendrá unidos al mismo los grupos (Z(O)OH) en más de 2, grupos ácidos colgantes y por tanto la polimerización con el derivado de poliaciloxisililo puede producirse adicionalmente a partir de este/estos sitio(s) de (Z(O)OH) adicional(es).

Preferiblemente, cuando R_1 , R_2 , R_4 y R_5 son alcoxilo, ariloxilo, alcariloxilo o hidroxilo en la fórmula (III), pueden representar $-\text{O-Z(O)-L-}$ en la fórmula (I).

20 Preferiblemente, R_4 y R_5 representan cada uno independientemente un grupo alquilo, alcoxilo, arilo, hidroxilo o un grupo $-\text{L}'-(\text{SiR}_4\text{R}_5\text{L}')_n-\text{SiR}_1\text{R}_2-$, en el que L' , R_1 , R_2 , R_4 y R_5 son tal como se definieron anteriormente y en el que preferiblemente, $n = 0-100$ y más preferiblemente $n = 0-10$, lo más preferiblemente $n=0$ pero también es posible 1, 2, 3, 4 ó 5, preferiblemente 1.

25 Más preferiblemente, R_4 y R_5 en la fórmula (III) se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que comprende un grupo alquilo, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo o un grupo $-\text{L}'-(\text{SiR}_4\text{R}_5\text{L}')_n-\text{SiR}_1\text{R}_2-$, en el que L' , R_1 , R_2 , R_4 y R_5 son tal como se definieron anteriormente. Lo más preferiblemente, R_1 , R_2 , R_4 y R_5 representan cada uno independientemente un grupo alquilo. Dichos grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados.

30 Preferiblemente L' representa 0.

Z representa C, POH, P o S=O, preferiblemente, C. Por ejemplo, cada Z en la fórmula (II) o (III) puede representar preferiblemente de manera independiente C, POH, P o S=O, más preferiblemente, C. Para evitar cualquier duda, cuando Z no es C, el término poliaciloxisililo debe interpretarse/corregirse en consecuencia.

35 Según una realización de la presente invención, R_1 , R_2 , R_4 , R_5 y R_8 se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que comprende metilo, etilo, propilo, isopropilo, isobutilo, n-butilo, sec-butilo, t-butilo, fenilo y vinilo. Preferiblemente R_1 , R_2 , R_4 y R_5 se seleccionan entre el grupo que consiste en metilo, etilo, isopropilo, fenilo y vinilo. Más preferiblemente, R_1 , R_2 , R_4 , R_5 y R_8 son metilo.

40 Preferiblemente, los grupos R_1 y R_2 son iguales. También preferiblemente, los grupos R_7 y R_9 son iguales, más preferiblemente un grupo alquilo, lo más preferiblemente metilo.

45 Preferiblemente, R_7 y R_9 representan cada uno un grupo alquilo, más preferiblemente metilo.

Preferiblemente, R_6 es alquilo, lo más preferiblemente metilo.

50 Cuando R_4 y R_5 son alcoxilo, son preferiblemente grupos oxilo C_1-C_8 que pueden ser lineales o ramificados, más preferiblemente, grupos oxilo C_1-C_4 , lo más preferiblemente, un grupo metoxilo.

Preferiblemente, cuando R_4 o R_5 se selecciona como $-\text{L}'-(\text{SiR}_4\text{R}_5\text{L}')_n-\text{SiR}_1\text{R}_2-$, los grupos R_4 y R_5 unidos al radical de silicio en el grupo seleccionado no son a su vez $-\text{L}'-(\text{SiR}_4\text{R}_5\text{L}')_n-\text{SiR}_1\text{R}_2-$.

55 Preferiblemente, n tal como se usa en el presente documento representan cada uno independientemente de 0 a 500, más preferiblemente de 0 a 100, lo más preferiblemente de 0 a 10. Valores especialmente preferidos para n se seleccionan entre 0, 1, 2, 3, 4 ó 5, lo más especialmente desde 0 hasta 1.

El procedimiento de la invención permite obtener poli(ésteres de sililo) haciendo reaccionar poliácidos, preferiblemente ácidos policarboxílicos, con derivados de poliaciloxisililo.

60 La presente invención se refiere a un procedimiento nuevo para la síntesis de poli(ésteres de sililo) según el esquema general mediante el cual se hace reaccionar un derivado de poliaciloxisililo de fórmula (III) con un poliácido, preferiblemente un ácido policarboxílico, de fórmula (II) y que comprende al menos dos grupos ácidos, preferiblemente dos grupos de ácido carboxílico, para formar poli(ésteres de sililo) que comprenden una unidad estructural de fórmula (I).

65

- Los reactivos se mezclan entre sí bien con o sin disolventes. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en un disolvente adecuado. Disolventes adecuados que pueden usarse en el procedimiento de la invención incluyen disolventes inertes no polares, hidrocarburos alifáticos cíclicos y no cíclicos, éteres cíclicos y no cíclicos, ésteres y similares. Ejemplos de disolventes adecuados que pueden usarse en el procedimiento según la invención incluyen
- 5 pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, heptano, tolueno, xileno, benceno, mesitileno, etilbenceno, octano, decano, decahidronaftaleno, éter dietílico, éter diisopropílico, éter diisobutílico, N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilacetamida y similares y mezclas de los mismos.
- Los disolventes preferidos son aquellos que no provocan destilación de ninguno de los reactivos, especialmente aquellos disolventes que permiten destilación preferencial de uno de los productos. Por tanto, un disolvente más especialmente preferido es un disolvente que forma un azeótropo de bajo punto de ebullición con el producto ácido destilado del procedimiento de la invención. Disolventes todavía más especialmente preferidos son aquellos que forman un azeótropo de bajo punto de ebullición heterogéneo con el producto ácido destilado.
- 10 Más preferiblemente, los disolventes se seleccionan independientemente entre pentano, hexano, ciclohexano, heptano, tolueno y xileno.
- Preferiblemente, la temperatura de la reacción depende del punto de ebullición del ácido o su azeótropo que tiene que destilarse, la forma del reactor y la altura de la columna de destilación.
- 20 Normalmente, la reacción se lleva a cabo en el intervalo de 0°C-200°C, más preferiblemente 60-190°C, lo más preferiblemente 110-180°C.
- Preferiblemente, la razón molar de los grupos reactivos presentes en el derivado de poliaciloxisililo y el poliácido está entre 1:100 y 100:1, más preferiblemente entre 10:1 y 1:10, lo más preferiblemente, entre 2:1 y 1:2. Preferiblemente, la razón molar del grupo aciloxilo:grupo ácido es de aproximadamente 1:1.
- 25 Preferiblemente, el disolvente, cuando está presente, es al menos el 10% en peso de la mezcla de reacción total al inicio de la reacción, más preferiblemente, al menos el 20% en peso, lo más preferiblemente, al menos el 30% en peso. La reacción puede llevarse a cabo a presión atmosférica aunque también es posible a presiones tanto más altas como más bajas.
- 30 La reacción también puede realizarse sin disolvente y, por consiguiente, intervalos adecuados de disolventes son el 0-99% en peso de la mezcla de reacción total, más preferiblemente, el 20-50% en peso, lo más preferiblemente el 30-40% en peso.
- En una realización preferida, L representa o se deriva de un radical alquilo, arilo, alqueno, alquino o aralquilo, o puede representar un polímero, que comprende preferiblemente de 1 a 10000 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 1000 átomos de carbono, lo más preferiblemente de 1 a 100 átomos de carbono.
- 40 En una realización preferida adicional, L representa $-(CH_2)_n-$, en el que n es un número entero entre 1 y 10, preferiblemente entre 2 y 8, más preferiblemente entre 4 y 6, lo más preferiblemente 4, o en una realización adicional, L representa un ácido láctico o residuo de colofonia, por ejemplo las partes distintas de ácido carboxílico, o partes menos dos de los grupos de ácido carboxílico presentes, de un ácido poliláctico o poliláctico sustituido, por ejemplo ácido diláctico, colofonia y/o derivados de colofonia, por ejemplo DYMEREX® (dímero de colofonia).
- 45 El progreso de la reacción puede monitorizarse mediante cualquier método analítico adecuado así como con la determinación de la cantidad de ácido destilado.
- 50 Aunque puede usarse cualquier ácido dicarboxílico o, más generalmente, policarboxílico, o incluso poliácido, de fórmula (II) en el procedimiento según la invención, se prefieren los ácido dicarboxílicos y ejemplos preferidos de ácido dicarboxílicos son ácido adípico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácidos ftálico o isoftálico o tereftálico y similares, un ácido poliláctico tal como ácido diláctico y ácidos dicarboxílicos de colofonia tales como DYMEREX® (dímero de colofonia), o polímero de los mismos. Además, la fórmula (II) puede representar un poliácido polimérico.
- 55 Los derivados de poliaciloxisililo que pueden usarse en el procedimiento según la invención son preferiblemente aquellos derivados de ácidos carboxílicos que tienen un punto de ebullición de cómo máximo 162°C, preferiblemente de cómo máximo 140°C, más preferiblemente de cómo máximo 120°C, con el fin de facilitar la eliminación del producto tras la transesterificación. Ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados son ácido fórmico, acético ácido, ácido propiónico y ácido butírico. Se prefieren el ácido fórmico y el ácido acético con respectivamente 100°C y 118°C como puntos de ebullición, prefiriéndose particularmente el ácido acético.
- 60 En otra realización de la invención los derivados de poliaciloxisililo se derivan de ácidos parcial o totalmente halogenados, preferiblemente de ácidos fluorados o clorados, más preferiblemente de ácido trifluoroacético con 70°C como punto de ebullición.
- 65

Los derivados de poliáciloxisililo para su uso en el procedimiento de la invención se conocen (véase la tabla) o pueden obtenerse mediante métodos conocidos. Se proporcionan algunos ejemplos no limitativos en la siguiente tabla:

5

Derivado de poliáciloxisililo	número de registro CAS
tetrametil-1,3-diacetoxidisiloxano	5314-58-9
dimetildiacetoxisilano	2182-66-3
dietildiacetoxisilano	18269-81-3
difenildiacetoxisilano	2565-07-3
vinilmetildiacetoxisilano	2944-70-9
metiltriacetoxisilano	4253-34-3
etiltriacetoxisilano	17689-77-9
viniltriacetoxisilano	4130-08-9
feniltriacetoxisilano	18042-54-1
tetraacetoxisilano	562-90-3
éster 1,3,5-trietil-1,3,5-tripropil-1,5-trisiloxanodílico del ácido butanoico	34740-39-1
1,3,5-trietil-1,3,5-tripropil-dipropanoato de 1,5-trisiloxanodiol	34732-57-5
1,2,3,4-tetrahidro-2-(7-hidroxi-1,1,3,3,5,5,7,7-octametil-tetrasiloxanoxi)-diacetato de 2-silanaftalen-2-ol	33002-43-6
1,2,3,4-tetrahidro-2-(5-hidroxi-1,1,3,3,5,5-hexametil-trisiloxanoxi)-diacetato de 2-silanaftalen-2-ol	33002-42-5
1,2,3,4-tetrahidro-2-(3-hidroxi-1,1,3,3-tetrametil-disiloxanoxi)-diacetato de 2-silanaftalen-2-ol	33002-41-4
1,3,5,7,9-pentametil-1,3,5,7,9-pentavinil-diacetato de 1,9-pentasiloxanodiol	23174-06-3
1,3,5,7-tetraetenil-1,3,5,7-tetrametil-diacetato de 1,7-tetrasiloxanodiol	23174-05-2
1,1,3,3,5,5,7,7-octaetil-diacetato de 1,7-tetrasiloxanodiol	23174-10-9
1,3,5-trietenil-1,3,5-trimetil-diacetato de 1,5-trisiloxanodiol	23174-04-1
1,1,1,13-tetraacetoxi-3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13-dodecametil-heptasiloxano	22306-76-9
1,3,5-trietil-1,3,5-trimetil-diacetato de 1,5-trisiloxanodiol	21982-13-8
1,1,3,3,5,5-hexaetil-dibutirato de 1,5-trisiloxanodiol	21961-88-6
1,1,3,3,5,5-hexaetil-dipropionato de 1,5-trisiloxanodiol	21961-87-5
1,3,5-trietil-1,3,5-tripropil-diacetato de 1,5-trisiloxanodiol	21961-86-4
1,1,3,3,5,5-hexaetil-diacetato de 1,5-trisiloxanodiol	21961-85-3
3,3,5,5,7,7-hexametil-triacetato de 1,1,1,7-tetrasiloxanotetrol	19363-46-3
1,1,3,5,5-pentametil-3-vinil-diacetato de 1,5-trisiloxanodiol	18038-26-1
7-acetil-1,1,3,3,5,5,7,7-octametil-acetato de 1-tetrasiloxanol	6990-26-7
9-acetil-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decametil-acetato de 1-pentasiloxanol; 9-acetil-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decametil-acetato de pentasiloxanol	6904-56-9
decametil-diacetato de 1,9-pentasiloxanodiol	5314-61-4
hexametil-diacetato de 1,5-trisiloxanodiol	5314-59-0
octadecametil-diacetato de 1,17-nonasiloxanodiol	3527-48-8
hexadecametil-diacetato de 1,15-octasiloxanodiol	3454-14-6
tridecametil-triacetato de 1,7,13-heptasiloxanotriol	3293-05-8
1,3,3,5,5,7,7-heptametil-triacetato de 1,1,7-tetrasiloxanotriol	3293-04-7
tetradecametil-diacetato de 1,13-heptasiloxanodiol	3293-03-6
1,1,3,3,5,5,7,7-octametil-diacetato de 1,7-tetrasiloxanodiol	3293-02-5
di-terc-butildiacetoxisilano	168153-12-6
di-terc-butoxidiacetoxisilano	13170-23-5

De manera adecuada, no existe límite en el peso molecular del producto final. Sin embargo, el peso molecular está preferiblemente en el intervalo de 1000 a 1000000 kD, más preferiblemente de 1000 a 100000 kD, lo más preferiblemente de 1000 a 10000 kD.

10

Partes reducidas de resinas obtenidas mediante el procedimiento de la invención pueden secarse a temperaturas en el intervalo de 0-150°C, preferiblemente de 18-100°C, más preferiblemente de 19-35°C.

15

Tal como se usa en el presente documento, el término "polímero" se refiere al producto de una reacción de polimerización y se incluyen homopolímeros, copolímeros, por ejemplo polisilanoles, polioles, poliaminas, etc. (que pueden hacerse reaccionar/esterificar con el poliácido y/o poliáciloxisilanos; en el caso de polisilanoles, el enlace Si-O no hidrolizable será parte del polímero), terpolímeros, etc.

20

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "seleccionado independientemente" o "representa independientemente" indica que cada radical, por ejemplo R, así descrito, puede ser idéntico o diferente.

El término “alquilo”, tal como se usa en el presente documento y a menos que se defina lo contrario, se refiere a radicales de hidrocarburos saturados que tienen restos lineales, ramificados, cíclicos o policíclicos o combinaciones de los mismos y contienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono más preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, todavía más preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono aún más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Dichos radicales pueden estar sustituidos, es decir estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre radicales alquilo, alcoxilo, halógeno, hidroxilo o amino. Ejemplos de tales radicales incluyen y pueden seleccionarse independientemente entre metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, 2-metilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, laurilo, pentilo, iso-amilo, n-amilo, n-hexilo, ciclohexilo, 3-metilpentilo, n-octilo, t-octilo, n-dodecilo y similares.

El término “alquinilo”, tal como se usa en el presente documento y a menos que se defina lo contrario, se refiere a radicales de hidrocarburos que tienen uno o varios triples enlaces, que tienen restos lineales, ramificados, cíclicos o policíclicos o combinaciones de los mismos y que tienen desde 2 hasta 18 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente desde 2 hasta 8 átomos de carbono, todavía más preferiblemente desde 2 hasta 6 átomos de carbono aún más preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de radicales de alquinilo incluyen etinilo, propinilo, (propargilo), butinilo, pentinilo, hexinilo y similares.

El término “arilo”, tal como se usa en el presente documento y a menos que se defina lo contrario, se refiere a un radical orgánico derivado de un hidrocarburo aromático mediante eliminación de un hidrógeno e incluye cualquier anillo de carbono monocíclico, bicíclico o policíclico de hasta 7 miembros en cada anillo, en el que al menos un anillo es aromático. Dicho radical puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre radicales alquilo, alcoxilo, halógeno, hidroxilo o amino. Ejemplos de arilo incluyen fenilo, p-tolilo, 4-metoxifenilo, 4-(terc-butoxi)fenilo, 3-metil-4-metoxifenilo, 4-(terc-butoxi)fenilo, 3-metil-4-metoxifenilo, 4-fluorofenilo, 4-clorofenilo, 3-nitrofenilo, 3-aminofenilo, 3-acetamidofenilo, 4-acetamidofenilo, 2-metil-3-acetamidofenilo, 2-metil-3-aminofenilo, 3-metil-4-aminofenilo, 2-amino-3-metilfenilo, 2,4-dimetil-3-aminofenilo, 4-hidroxifenilo, 3-metil-4-hidroxifenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 3-amino-1-naftilo, 2-metil-3-amino-1-naftilo, 6-amino-2-naftilo, 4,6-dimetoxi-2-naftilo, tetrahidronaftilo, indanilo, bifenilo, fenantrilo, antrilo o acenafilo y similares.

El término “alqueno”, tal como se usa en el presente documento y a menos que se defina lo contrario, se refiere a radicales de hidrocarburos que tienen uno o varios dobles enlaces, que tienen restos lineales, ramificados, cíclicos o policíclicos o combinaciones de los mismos y que contienen desde 2 hasta 18 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente desde 2 hasta 8 átomos de carbono, todavía más preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono. Dichos radicales pueden estar sustituidos, es decir estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre radicales alquilo, alcoxilo, halógeno, hidroxilo o amino. Ejemplos de grupos alqueno incluyen vinilo, alilo, isopropenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, ciclopropenilo, ciclobutenilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, 1-propenilo, 2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, isopentilo, farnesilo, geranilo, geranil-geranilo y similares.

El término “aralquilo”, tal como se usa en el presente documento y a menos que se defina lo contrario, se refiere a un grupo de la fórmula alquil-arilo, en la cual alquilo y arilo tienen el mismo significado tal como se definió anteriormente. Dichos radicales pueden estar sustituidos, es decir estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre radicales alquilo, alcoxilo, halógeno, hidroxilo o amino. Ejemplos de radicales aralquilo incluyen bencilo, fenetilo, dibencilmetilo, metilfenilmetilo, 3-(2-naftil)-butilo y similares.

Ejemplos de la o cada parte de radical carboxilo de fórmula (III), $R_7C(O)$, $R_8C(O)$ y $R_9C(O)$, pueden incluir pero no se limitan a formilo, acetilo, propionilo, butirilo, pivaloilo, oxaloilo, malonilo, succinilo, glutarilo, adipóilo, benzoilo, ftaloilo, isobutiroilo, sec-butiroilo, octanoilo, isoctanoilo, nonanoilo, isononanoilo, abietilo, deshidroabietilo, dihidroabietilo, naftenilo, antracenoilo, dímero de abietilo (DYMEREX[®]), dihidroabietilo (FORAL[®]) y similares y polímeros o copolímeros de los mismos. En una realización preferida, dichas partes de radical carboxilo son formilo, acetilo, propionilo o butirilo. Lo más preferiblemente, la parte de radical carboxilo es acetilo.

La ventaja del procedimiento de la invención es que el procedimiento usa reactivos que pueden manipularse fácilmente, son relativamente baratos y no dan como resultado la emisión por destilación de cualquier producto perjudicial. En efecto, solo se liberan ácidos fácilmente destilables y no perjudiciales, por ejemplo ácidos carboxílicos, permitiendo así monitorizar el grado de conversión de los materiales de partida para dar los productos diana mediante herramientas analíticas convencionales y/o determinando la cantidad de ácido carboxílico destilado liberado. Una ventaja adicional es que el/los ácido(s) formado(s), por ejemplo ácidos carboxílicos, puede(n) eliminarse, preferiblemente, con destilación, preferiblemente destilación azeotrópica. Aún una ventaja adicional es que la reacción avanza o bien con o bien sin un disolvente presente. Además, el procedimiento avanza a una tasa aceptable sin la necesidad de añadir catalizador. En general, debido a la simplicidad y brevedad, su fácil procedimiento de tratamiento final y su alto rendimiento, el procedimiento de la presente invención puede considerarse una mejora significativa y sustancial con respecto a los métodos existentes. Además, la ruta de síntesis reivindicada puede llevarse a cabo a altas temperaturas y por tanto es rápida y eficaz.

Tal como se indicó anteriormente, los polímeros formados por el procedimiento de la invención tienen una amplia gama de aplicaciones donde quiera que exista la necesidad de grupos de poli(ésteres de sililo) hidrolizables. Los polímeros así formados presentan un comportamiento de degradación variable pero predecible y como tal, tienen muchas aplicaciones potenciales. Dichas aplicaciones incluyen aplicaciones de recubrimiento antiincrustantes. Una aplicación adicional es en la liberación controlada de sustancias, por ejemplo compuestos volátiles tales como perfumes, fragancias o insecticidas. Esto puede lograrse empleando una resina preparada según la invención y el compuesto volátil puede combinarse o injertarse en la misma. Se han usado previamente polímeros degradables en los campos médico y medioambiental a la vista del hecho de que éstos pueden sintetizarse con las propiedades físicas y mecánicas requeridas para realizar en primer lugar una función dada y luego descomponerse en subproductos de pequeñas moléculas biológica o medioambientalmente reabsorbibles. En el campo médico, la naturaleza del grupo lateral en los polímeros degradables puede crear materiales funcionales que tienen la capacidad de unirse a sitios específicos y así sucesivamente.

Existen varias aplicaciones en las cuales se implanta un cuerpo extraño tal como un dispositivo metálico o de plástico en un cuerpo de animal o ser humano, particularmente un cuerpo humano, como parte de un tratamiento. Por ejemplo, pueden fijarse huesos rotos o pueden sustituirse articulaciones desgastadas por articulaciones artificiales.

Cuando van a implantarse dispositivos metálicos o de plástico en el cuerpo, es deseable proporcionar a dichos dispositivos un medio para reducir la posibilidad de infección u otras complicaciones. Complicaciones asociadas con el uso de implantes incluyen inicio de una respuesta a un cuerpo extraño que da como resultado la inflamación y encapsulación fibrosa y el inicio de una respuesta de cicatrización de heridas que da como resultado hiperplasia y reestenosis, así como por supuesto el riesgo de infección aumentado. Tales complicaciones deben tratarse cuando se introduce un implante en el cuerpo.

Por ejemplo, es deseable proporcionar a dispositivos de implante un medio para liberar un compuesto bioactivo en sus proximidades una vez implantado. Se conocen algunos de tales dispositivos y por ejemplo pueden liberar antibióticos para minimizar la posibilidad de infección. Alternativa o adicionalmente, pueden liberarse fármacos antiproliferativos para inhibir la hiperplasia.

Puede proporcionarse a un dispositivo de implante un medio para la liberación de un compuesto bioactivo aplicando una composición de recubrimiento que comprende un agente bioactivo y polímeros. Existe una necesidad continua de composiciones de recubrimiento alternativas y mejoradas para su uso con dispositivos de implante.

Por tanto, según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una composición o película de recubrimiento que comprende un poli(éster de sililo) tal como se prepara o que puede obtenerse mediante el procedimiento definido anteriormente en el presente documento.

De manera adecuada, la composición o película de recubrimiento comprende una composición de recubrimiento antiincrustante.

La composición o película de recubrimiento puede comprender una composición de recubrimiento adecuada para su uso en aplicaciones médicas y/o veterinarias. Las composiciones de recubrimiento pueden comprender una composición de recubrimiento para dispositivos médicos y/o veterinarios implantables. La composición de recubrimiento puede estar dispuesta para proporcionar la liberación controlada de un agente activo, preferiblemente un agente bioactivo, en un sistema acuoso, por ejemplo un cuerpo de animal o ser humano.

La composición de recubrimiento puede comprender un agente activo. El agente activo puede comprender un agente bioactivo. El agente bioactivo puede comprender un antibiótico y/o un agente antiproliferativo.

Los agentes bioactivos (por ejemplo farmacéuticos) útiles en la presente invención incluyen prácticamente cualquier sustancia terapéutica que tiene características terapéuticas deseables para su aplicación al sitio del implante. Estos agentes incluyen: inhibidores de trombina, agentes antitrombogénicos, agentes trombolíticos, agentes fibrinolíticos, inhibidores de vasospasmos, bloqueantes de los canales de calcio, vasodilatadores, agentes antihipertensivos, agentes antimicrobianos, bloqueantes de los canales de calcio, vasodilatadores, agentes antihipertensivos, agentes antimicrobianos, antibióticos, inhibidores de receptores de glicoproteína de superficie, agentes antiplaquetarios, antimitóticos, inhibidores de microtúbulos, agentes antiseoretos, inhibidores de actina, inhibidores de remodelamiento, nucleótidos antisentido, antimetabolitos, antiproliferativos (incluyendo agentes antiangiogénesis), agentes quimioterápicos anticancerígenos, agentes antiinflamatorios esteroideos o antiinflamatorios no esteroideos, agentes inmunosupresores, antagonistas de la hormona del crecimiento, factores de crecimiento, agonistas de dopamina, agentes radioterapéuticos, péptidos, proteínas, enzimas, componentes de la matriz extracelular, inhibidores de la ECA, eliminadores de radicales libres, quelantes, antioxidantes, antipolimerasas, agentes antivirales, agentes de terapia fotodinámica y agentes de terapia génica.

Según un tercer aspecto de la presente invención se proporciona una película o recubrimiento que comprende un poli(éster de sililo) tal como se prepara o que puede obtenerse mediante el procedimiento definido anteriormente en

el presente documento.

Además y según un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un poli(éster de sililo) tal como se prepara mediante el procedimiento definido anteriormente en el presente documento.

5 Según un quinto aspecto de la presente invención se proporciona un dispositivo médico y/o veterinario implantable que tiene un recubrimiento que comprende una composición o película de recubrimiento que comprende un poli(éster de sililo) tal como se prepara mediante el procedimiento descrito anteriormente en el presente documento.

10 De manera adecuada, el recubrimiento está dispuesto para proporcionar la liberación controlada de un agente activo, preferiblemente un agente bioactivo, en un sistema acuoso.

De manera adecuada, el dispositivo comprende un dispositivo médico implantable.

15 Finalmente, algunos de los poli(ésteres de sililo) dados a conocer anteriormente en el presente documento son a su vez novedosos y forman un aspecto adicional de la presente invención.

20 Por tanto, según un sexto aspecto de la presente invención, se proporciona un compuesto de poli(éster de sililo) que comprende el grupo de repetición de fórmula general (I) definido anteriormente en el presente documento y en la que L es un residuo de ácido poliláctico sustituido o ácido poliláctico o un residuo de colofonia sustituido o colofonia de un ácido policarboxílico.

25 Según un séptimo aspecto de la presente invención se proporciona una composición o película de recubrimiento que comprende un compuesto de poli(éster de sililo) que comprende el grupo de repetición de fórmula general (I) definido anteriormente en el presente documento y en la que L es un residuo de ácido poliláctico sustituido o ácido poliláctico o un residuo de colofonia sustituido o colofonia de un ácido policarboxílico.

30 Según un octavo aspecto de la presente invención se proporciona una película o recubrimiento que comprende un compuesto de poli(éster de sililo) que comprende el grupo de repetición de fórmula general (I) definido anteriormente en el presente documento y en la que L es un residuo de ácido poliláctico sustituido o ácido poliláctico o un residuo de colofonia sustituido o colofonia de un ácido policarboxílico.

35 Según un noveno aspecto de la presente invención se proporciona un dispositivo médico y/o veterinario implantable que tiene un recubrimiento que comprende una composición o película de recubrimiento según el séptimo aspecto.

Los aspectos segundo, tercero, cuarto, quinto y sexto de la presente invención pueden incorporar una cualquiera o más de las características preferidas del primer aspecto de la invención excepto cuando tales características son mutuamente excluyentes.

40 El séptimo aspecto de la presente invención puede incorporar una cualquiera o más de las características preferidas del segundo aspecto de la invención excepto cuando tales características son mutuamente excluyentes. El octavo aspecto de la presente invención puede incorporar una cualquiera o más de las características preferidas del tercer aspecto de la invención excepto cuando tales características son mutuamente excluyentes. El noveno aspecto de la presente invención puede incorporar una cualquiera o más de las características preferidas del quinto aspecto de la invención excepto cuando tales características son mutuamente excluyentes.

La invención se describirá ahora sólo a modo de ilustración y con referencia a los ejemplos no limitativos, adjuntos y los dibujos adjuntos.

50 Ejemplos y ejemplos comparativos

Ejemplo preparativo 1

55 Se preparó 1,3-diacetoxitetraisopropildisiloxano de una manera análoga al método dado a conocer por Volkova *et al* (véase, Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (1963) 1829). Específicamente, se calentaron 250 g de 1,3-diclorotetraisopropildisiloxano (n.º de CAS 69304-37-6) y 282,9g de anhídrido acético hasta aproximadamente 138-146°C, mientras se eliminaba por destilación cuidadosamente cloruro de acetilo. La destilación a vacío proporcionó anhídrido acético sin reaccionar y 266,2 g de 1,3-diacetoxitetraisopropildisiloxano (106°C, 0,6 mbar, 73%) como líquido incoloro.

60 IR (película): 2951, 2873, 1731, 1466, 1371, 1261, 1244, 1099, 1018, 937, 886, 747, 695 cm⁻¹.

Se han determinado datos de RMN en CDCl₃ y se expresan como delta frente a TMS.

65 ¹³C-RMN : 170,3, 22,2, 16,8, 13,0; ²⁹Si-RMN : -11,8.

Ejemplo 1

Se calentaron 40 g de 1,3-diacetoxitetraisopropildisiloxano, preparado tal como se describió en el ejemplo preparativo anterior, y 16,06 g de ácido adípico a aproximadamente 145-180°C, mientras se eliminaba por destilación ácido acético del reactor a lo largo de 6 h. Se obtuvo un polímero con un contenido sólido del 96,1%, un peso molecular de 4000 D (4 kD) y una viscosidad de 80 dPa.s. Se monitorizó la disminución del peso molecular de una disolución de THF mediante GPC, tal como se muestra en la figura 1 de los dibujos adjuntos.

Se han determinado datos de RMN en CDCl_3 y se expresan como delta frente a TMS.

^{13}C -RMN : 172,8, 35,6, 24,7, 17,0, 13,1; ^{29}Si -RMN : -11,38.

Ejemplo comparativo 1 (según Wooley *et al*, *Macromolecules* (1998) 31 15)

Se hicieron reaccionar 1,1325 g de adipato de bis(trimetilsililo) con 1,0318 g de 1,1,3,3-tetraisopropildisiloxano a 135°C durante 14 días para producir poli(oxil-adipato de tetraisopropildisililo) con un peso molecular de 2700.

Ejemplo 2

Se colocaron 263 g de FORAL® AX-E (ácido dihidroabiético) y 308 g de DYMEREX® (dímero de colofonia) en un matraz de 1,2 litros equipado con un agitador mecánico, un control de temperatura y una columna pequeña con un enfriador y un recipiente. Se fundió la mezcla calentándola hasta 220°C. Entonces se añadieron 120 g de triacetato de etilsililo y se inició la destilación del ácido acético a 155°C y se finalizó a 175°C. Se continuó la destilación a una presión reducida de 150 mbar durante 1 hora. Se eliminaron por destilación 92 g de ácido acético, que representa el 100% del ácido que puede generarse. Se disolvió la resina restante con 400 g de xileno y entonces se enfrió hasta temperatura ambiente. El contenido sólido del producto fue del 60%.

La disolución aglutinante tenía una viscosidad de 1 dPa.s a un contenido sólido del 60%. Una parte reducida de la disolución de resina en una placa de vidrio mostró al día siguiente una película seca/transparente. La película aglutinante desarrolló una turbidez ligera tras la inmersión en agua durante 24 horas, pero por lo demás, no mostró ningún cambio significativo con el tiempo. Entonces se expuso la película a una disolución alcalina de NaOH (valor de pH de 12,3) y mostró hidrólisis y erosión en la superficie, disolviéndose completamente en el plazo de una hora.

Ejemplo preparativo 2

Se calentaron 1019,3 g de ácido adípico, 581,6 g de neopentilglicol y 0,56 g de ácido butilestanoico a 150-230°C mientras se eliminaba por destilación agua del recipiente de reacción. Entonces se añadió xileno y se eliminaron las últimas trazas de agua mediante destilación azeotrópica. Esto dio una resina de poliéster al 76,5% en sólidos con un índice de acidez de 91,9 mg de KOH/g.

Ejemplo 3

Se calentaron 423,5 g del poliéster preparado como en el ejemplo preparativo 2, 42,3 g de ácido benzoico y 81,2 g de etiltriacetoxisilano a 155-175°C, mientras se eliminaba por destilación ácido acético del reactor, a lo largo de un periodo de 4 horas. La dilución final con xileno proporcionó un polímero al 84% en sólidos. Una parte reducida de la disolución de resina en una placa de vidrio mostró al día siguiente una película seca/transparente. Se expuso la película a una disolución alcalina de NaOH (valor de pH de 12,3) y se disolvió lentamente.

Ejemplo preparativo 3

Se fundieron 34,2 g de L-lactida (dímero del ácido L-láctico) y 1,14 g de ácido glicólico a 110°C. Entonces se añadió una disolución de 121 mg de dioctoato de estaño en 1 ml de tolueno. Entonces se realizó la polimerización a una temperatura de 110°C durante 3 horas. Entonces se añadieron 1,5 g de anhídrido succínico al polímero. Tras una hora a 110°C, se separaron los compuestos volátiles del reactor a vacío. Esto dio un polímero, que tenía un índice de acidez de 1,18 mg de KOH/g.

Ejemplo 4

Se calentaron 36,8 g del polímero preparado como en el ejemplo preparativo 3 a 100°C. Entonces se añadieron 7,61 g de 1,3-diacetoxitetraisopropildisiloxano, preparado tal como se describió en el ejemplo preparativo 1 anterior, mientras se eliminaba por destilación el ácido acético del reactor a lo largo de 2 horas a una presión de aproximadamente 5 Torr. Se obtuvo un polímero de un peso molecular de 6000 D. Se monitorizó la disminución del peso molecular (PM) de una disolución de THF mediante GPC. El PM fue de 4000 D tras 96 horas a temperatura ambiente. A parte reducida de la resina en una placa de vidrio mostró al día siguiente una película seca/transparente. Se expuso la película a una disolución alcalina de NaOH (valor de pH de 12,3) y se disolvió lentamente.

5 Se dirige la atención del lector a todos los materiales y documentos que se presentan simultáneamente con o previos a esta memoria descriptiva en conexión con esta solicitud y que están abiertos a inspección pública con esta memoria descriptiva, y el contenido de todos de tales materiales y documentos se incorporan en el presente documento como referencia.

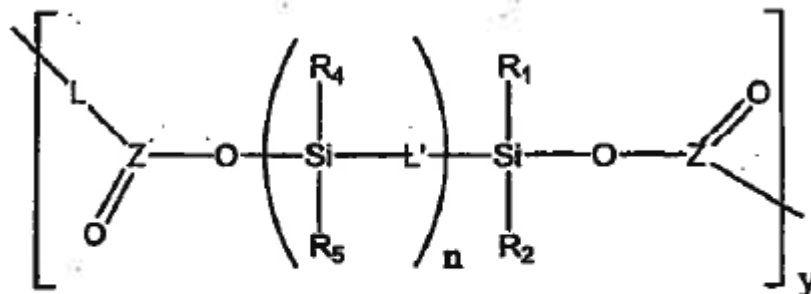
10 Todas las características dadas a conocer en esta memoria descriptiva (incluyendo cualquiera de las reivindicaciones, resumen y dibujos adjuntos) y/o todas de las etapas de cualquier método o procedimiento así dado a conocer, puede combinarse en cualquier combinación, excepto las combinaciones en las que al menos algunas de tales características y/o etapas son mutuamente excluyentes.

15 Cada característica dada a conocer en esta memoria descriptiva (incluyendo cualquiera de las reivindicaciones, resumen y dibujos adjuntos) puede sustituirse por características alternativas que sirven para un fin igual, equivalente o similar, a menos que se mencione expresamente lo contrario. Por tanto, a menos que se mencione expresamente lo contrario, cada característica dada a conocer es sólo un ejemplo de una serie genérica de características equivalentes o similares.

20 La invención no se limita a los detalles de la(s) realización/realizaciones anterior(es). La invención se extiende a cualquier característica novedosa, o cualquier combinación novedosa, de las características dadas a conocer en esta memoria descriptiva (incluyendo cualquiera de las reivindicaciones, resumen y dibujos adjuntos), a cualquier etapa novedosa, o cualquier combinación novedosa, de las etapas de cualquier método o procedimiento así dado a conocer.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de poli(ésteres de sililo) que comprende una unidad estructural de la fórmula (I)



(I)

en la que cada R_4 y R_5 puede ser hidroxilo o puede seleccionarse independientemente entre radicales hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, alcoxilo, ariloxilo, $-\text{L}'\text{-SiR}_1\text{R}_2-$, $-\text{L}'\text{-SiR}_4\text{R}_5\text{R}_{10}$, $-\text{L}'\text{-(SiR}_4\text{R}_5\text{L}')_n\text{-SiR}_1\text{R}_2-$, alquenilo, alquinilo, aralquilo o aralquioxilo opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que comprende radicales alquilo, alcoxilo, aralquilo, aralquioxilo, hidroxilo, arilo, ariloxilo, halógeno, amino (preferiblemente, amino terciario) o aminoalquilo, o cada R_4 y/o R_5 puede ser independientemente un grupo $-\text{O-Z(O)-L-}$, en el que R_{10} se define tal como se define R_7 a continuación,

en la que cada R_1 y R_2 puede representar independientemente radical hidrógeno, hidroxilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxilo, $-\text{L}'\text{-SiR}_4\text{R}_5\text{R}_{10}$, arilo, ariloxilo, aralquilo o aralquioxilo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que comprende radicales alquilo, alcoxilo, aralquilo, aralquioxilo, arilo, ariloxilo, halógeno, hidroxilo, amino (preferiblemente, amino terciario) o aminoalquilo, o cada R_1 y/o R_2 puede ser independientemente un grupo $-\text{O-Z(O)-L-}$,

en la que L representa un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, en la que dicho hidrocarbilo sustituido está sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que comprende radicales alquilo, cicloalquilo, carboxilo, carboxilo sustituido, alcoxilo, aralquilo, aralquioxilo, arilo, ariloxilo, hidroxilo, halógeno, amino o aminoalquilo, o un polímero,

L' representa O, S, o NR_6 , $\text{L-(NR}_6\text{-L)}_p$ (en el que $p = 1$ a 10), en el que R_6 se define tal como se define R_7 a continuación, o L,

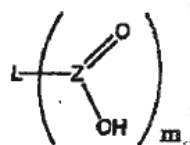
cada n representa independientemente un número de grupos $-\text{Si}(\text{R}_4)(\text{R}_5)\text{-L}'$ desde 0 hasta 1000,

e y representa un número de unidades de repetición de éster de sililo desde 2 hasta 100000 y

Z representa C, POH, P o S=O

comprendiendo dicho procedimiento la etapa de hacer reaccionar;

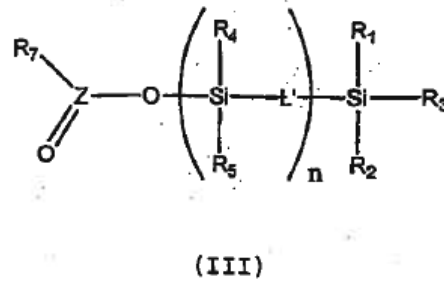
un poliácido de fórmula (II)



(II)

en la que Z(O)OH representa el resto ácido unido a L, m es un número entero desde 2 hasta 100000 y L es tal como se definió anteriormente,

con un derivado de poliaciloxisililo de fórmula (III)



- 5 en la que R₁, R₂, R₄, R₅, L' y n son tal como se definieron anteriormente, excepto porque R₁, R₂, R₄ y R₅ en (III) son -O-Z(O)-R₈, en el que R₈ se define tal como se define R₇ a continuación, cuando el grupo equivalente en (I) es -O-Z(O)-L', y R₇ es un átomo de hidrógeno, un grupo aralquilo, arilo, alquenoilo, alquinoilo o alquilo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de los sustituyentes equivalentes tal como se definió para R₁, R₂, R₄ y R₅ anteriormente,
- 10 y R₃ es el grupo -O-Z(O)-R₉, en el que R₉ se define tal como se definió R₇ anteriormente,
- 15 mientras se elimina(n) el/los grupo(s) ácido(s) formado(s) de fórmula (IV) y (V) y (VI),
- R₇ Z(O)OH (IV),
- R₉ Z(O)OH (V),
- 20 R₈ Z(O)OH (VI),
- del sistema.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que y es de 2 a 1000.
 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que R₄ y R₅ representan cada uno independientemente un grupo alquilo, alcoxilo, arilo, hidroxilo o un grupo -L'-(SiR₄R₅L')_n-SiR₁R₂-, en el que L', R₁, R₂, R₄ y R₅ son tal como se definieron en la reivindicación 1.
 - 30 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que n = 0-100.
 5. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que n = 0-10.
 - 35 6. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que n es 0 ó 1.
 7. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que R₄ y R₅ en la fórmula (III) se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que comprende un grupo alquilo, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo o un grupo -L'-(SiR₄R₅L')_n-SiR₁R₂-, en el que L', R₁, R₂, R₄ y R₅ son tal como se definieron en la reivindicación 1.
 - 40 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que R₁, R₂, R₄ y R₅ representan cada uno independientemente un grupo alquilo, lineal o ramificado.
 9. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que L' representa O.
 - 45 10. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que Z representa C.
 11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que R₁, R₂, R₄, R₅ y R₈ se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que comprende metilo, etilo, propilo, isopropilo, isobutilo, n-butilo, sec-butilo, t-butilo, fenilo y vinilo.
 - 50 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que R₁, R₂, R₄ y R₅ se seleccionan entre el grupo que consiste en metilo, etilo, isopropilo, fenilo y vinilo.
 - 55 13. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que R₁, R₂, R₄, R₅ y R₈ son metilo.

14. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que R₆ es metilo.
15. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que los grupos R₁ y R₂ son iguales.
- 5 16. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que los grupos R₇ y R₉ son iguales.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que R₇ y R₉ son alquilo.
- 10 18. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que R₇ y R₉ son metilo.
19. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el poliácido de fórmula (II) es un ácido policarboxílico.
20. Procedimiento según la reivindicación 19, en el que el ácido policarboxílico es un ácido dicarboxílico.
- 15 21. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en la que L representa un radical alquilo, arilo, alquenilo, alquinilo o aralquilo, o un polímero, que comprende preferiblemente de 1 a 10000 átomos de carbono.
- 20 22. Procedimiento según la reivindicación 1, en la que L representa -(CH₂)_n- y n es un número entero entre 1 y 10, preferiblemente entre 2 y 8, más preferiblemente entre 4 y 6, lo más preferiblemente 4.
23. Procedimiento según la reivindicación 20, en el que el ácido dicarboxílico se selecciona entre ácido adípico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácidos ftálico o isoftálico o tereftálico, ácido diláctico y ácidos dicarboxílicos de colofonia.
- 25 24. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los derivados de poliáciloxisililo de fórmula (III) se seleccionan entre tetraisopropil-1,3-diacetoxidisiloxano, tetrametil-1,3-diacetoxidisiloxano, dimetildiacetoxisilano, dietildiacetoxisilano, difenildiacetoxisilano, vinilmetildiacetoxisilano, metiltriacetoxisilano, etiltriacetoxisilano, viniltriacetoxisilano, feniltriacetoxisilano, tetraacetoxisilano, (éster 1,3,5-trietil-1,3,5-tripropil-1,5-trisiloxanodifílico del ácido butanoico), (1,3,5-trietil-1,3,5-tripropil-dipropanoato de 1,5-trisiloxanodiol), (1,2,3,4-tetrahidro-2-(7-hidroxi-1,1,3,3,5,5,7,7-octametiltrasiloxanoxi)-diacetato de 2-silanaftalen-2-ol), (1,2,3,4-tetrahidro-2-(5-hidroxi-1,1,3,3,5,5-hexametiltrasiloxanoxi)-diacetato de 2-silanaftalen-2-ol), (1,2,3,4-tetrahidro-2-(3-hidroxi-1,1,3,3-tetrametiltrasiloxanoxi)-diacetato de 2-silanaftalen-2-ol), (1,3,5,7,9-pentametil-1,3,5,7,9-pentavinil-diacetato de 1,9-pentasiloxanodiol), (1,3,5,7-tetraetenil-1,3,5,7-tetrametil-diacetato de 1,7-tetrasiloxanodiol), (1,1,3,3,5,5,7,7-octaetil-diacetato de 1,7-tetrasiloxanodiol), (1,3,5-trietenil-1,3,5-trimetil-diacetato de 1,5-trisiloxanodiol), (1,1,1,13-tetraacetoxi-3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13-dodecametil-heptasiloxano), (1,3,5-trietil-1,3,5-trimetil-diacetato de 1,5-trisiloxanodiol), (1,1,3,3,5,5-hexaetil-dibutirato de 1,5-trisiloxanodiol), (1,1,3,3,5,5-hexaetil-dipropionato de 1,5-trisiloxanodiol), (1,3,5-trietil-1,3,5-tripropil-diacetato de 1,5-trisiloxanodiol), (1,1,3,3,5,5-hexaetil-diacetato de 1,5-trisiloxanodiol), (3,3,5,5,7,7-hexametil-triacetato de 1,1,1,7-tetrasiloxanotetrol), (1,1,3,5,5-pentametil-3-vinil-diacetato de 1,5-trisiloxanodiol), (7-acetil-1,1,3,3,5,5,7,7-octametil-acetato de 1-tetrasiloxanol), (9-acetil-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decametil-acetato de 1-pentasiloxanol; 9-acetil-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decametil-acetato de pentasiloxanol), (dexametil-diacetato de 1,9-pentasiloxanodiol), (hexametil-diacetato de 1,5-trisiloxanodiol), (octadecametel-diacetato de 1,17-nonasiloxanodiol), (hexadecametel-diacetato de 1,15-octasiloxanodiol), (tridecametil-triacetato de 1,7,13-heptasiloxanotriol), (1,3,3,5,5,7,7-heptametil-triacetato de 1,1,7-tetrasiloxanotriol), (tetradecametel-diacetato de 1,13-heptasiloxanodiol), (1,1,3,3,5,5,7,7-octametil-diacetato de 1,7-tetrasiloxanodiol), di-terc-butildiacetotoxisilano y di-terc-butoxidiacetoxisilano.
- 50 25. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que la reacción se lleva a cabo en un disolvente adecuado.
26. Procedimiento según la reivindicación 25, en el que el disolvente se selecciona entre pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, heptano, tolueno, xileno, benceno, mesitileno, etilbenceno, octano, decano, decahidronaftaleno, éter dietílico, éter diisopropílico, éter diisobutílico, N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilacetamida y mezclas de los mismos.
- 55 27. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 25 y 26, en el que el disolvente forma un azeótropo de bajo punto de ebullición heterogéneo con el producto ácido destilado.
- 60 28. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que la razón molar de los grupos reactivos presentes en el derivado de poliáciloxisililo: ácido está entre 1:100 y 100:1.
29. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el disolvente, cuando está presente, es al menos el 10% en peso de la mezcla de reacción total al inicio de la reacción.
- 65 30. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el peso molecular está en el intervalo de

1000 a 1000000 kD.

- 5 31. Procedimiento según la reivindicación 30, en el que el peso molecular está en el intervalo de 1000 a 100000 kD.
32. Procedimiento según la reivindicación 30, en el que el peso molecular está en el intervalo de 1000 a 10000 kD.
- 10 33. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que m es 2.
34. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que cada R₄ y R₅ puede ser hidroxilo o puede seleccionarse independientemente entre radicales alquilo, arilo, alcoxilo, ariloxilo, -L'-SiR₁R₂-, -L'-(SiR₄R₅L')_n-SiR₁R₂-, alquenilo, alquinilo, aralquilo o aralquilo xilo opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que comprende radicales alquilo, alcoxilo, aralquilo, aralquilo xilo, hidroxilo, arilo, ariloxilo, halógeno, amino (preferiblemente, amino terciario) o aminoalquilo, o R₄ o R₅ puede ser independientemente un grupo -O-C(O)-L- ;
- 15 en el que cada R₁ y R₂ puede representar independientemente radical hidrógeno, hidroxilo, alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxilo, arilo, ariloxilo, aralquilo o aralquilo xilo opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que comprende radicales alquilo, alcoxilo, aralquilo, aralquilo xilo, arilo, ariloxilo, halógeno, hidroxilo, amino (preferiblemente, amino terciario) o aminoalquilo, o R₁ o R₂ puede ser independientemente un grupo -O-C(O)-L-,
- 20 en el que L representa un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, en el que dicho hidrocarbilo sustituido está sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que comprende radicales alquilo, alcoxilo, aralquilo, aralquilo xilo, arilo, ariloxilo, hidroxilo, halógeno, amino o aminoalquilo, o un polímero con grupos ácidos colgantes; y
- 25 L' representa O, S, o NR₆, en el que R₆ se define tal como se define R₇, o L.
- 30 35. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 34, que incluye la etapa adicional de incorporar el polímero en una composición o película de recubrimiento.
- 35 36. Película o recubrimiento que comprende un polímero tal como se prepara o que puede obtenerse mediante un procedimiento tal como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 34.
37. Poli(éster de sililo) preparado o que puede obtenerse mediante un procedimiento tal como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 34.
- 40 38. Composición de película o recubrimiento que comprende un poli(éster de sililo) tal como se prepara o que puede obtenerse mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 34.
- 45 39. Poli(éster de sililo) que comprende el grupo de repetición (I) tal como se definió en las reivindicaciones 1 a 34 y en el que L es un residuo de ácido poliláctico o ácido poliláctico sustituido o un residuo de colofonia o colofonia sustituida de un ácido policarboxílico.
40. Composición de película o recubrimiento que comprende un poli(ésteres de sililo) según la reivindicación 39.
- 50 41. Composición de película o recubrimiento según la reivindicación 38 ó 40, siendo la composición una composición de película o recubrimiento antiincrustante.
42. Composición de película o recubrimiento según la reivindicación 38 ó 40, siendo la composición adecuada para su uso en aplicaciones médicas y/o veterinarias para proporcionar una liberación controlada de una sustancia bioactiva.
- 55 43. Película o recubrimiento que comprende un poli(ésteres de sililo) según la reivindicación 39.
- 60 44. Dispositivo médico y/o veterinario que puede implantarse que tiene un recubrimiento que comprende una composición de película o recubrimiento según las reivindicaciones 38, 40 ó 42.

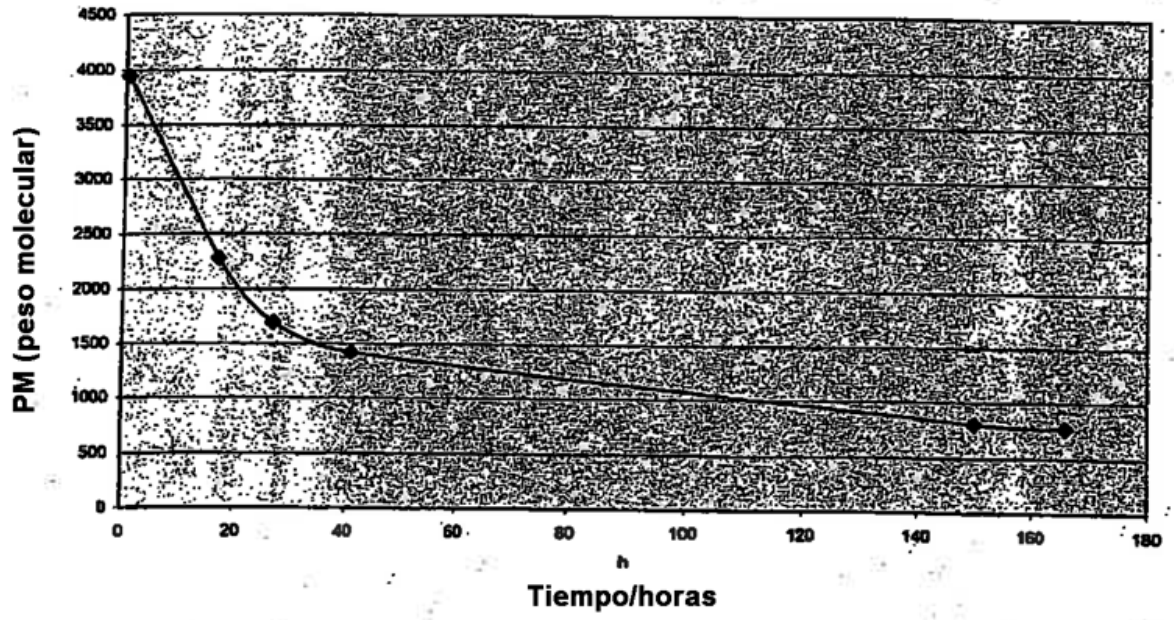


Figura 1