

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 529**

51 Int. Cl.:
C08G 77/08 (2006.01)
C08G 77/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08761088 .7**
96 Fecha de presentación: **17.06.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2178947**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2010**

54 Título: **Procedimiento para la hidrólisis controlada y la condensación de organosilanos epoxi-funcionales, así como su co-condensación con otros alcoxisilanos organo-funcionales**

30 Prioridad:
14.08.2007 DE 102007038314

45 Fecha de publicación de la mención BOP:
26.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.07.2012

73 Titular/es:
Evonik Degussa GmbH
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:
WASSMER, Christian;
STANDKE, Burkhard;
LIPPERT, Irene y
JENKNER, Peter

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

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).

ES 2 385 529 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la hidrólisis controlada y la condensación de organosilanos epoxi-funcionales, así como su co-condensación con otros alcoxisilanos organo-funcionales.

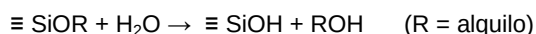
5 La presente invención se refiere a un procedimiento especial para llevar a cabo una hidrólisis controlada y una condensación de alcoxisilanos epoxi-funcionales o de una mezcla de organoalcoxisilanos con contenido en alcoxisilanos epoxi-funcionales en presencia de un catalizador de la hidrólisis.

10 El término condensación abarca aquí y en lo que sigue también la co-condensación de correspondientes productos de hidrólisis y/o condensación.

Los organoalcoxisilanos así como sus preparados, en particular sistemas acuosos no contaminantes, son hoy en día importantes materiales en muchos sectores de la producción industrial y de la vida cotidiana, véase, p. ej., el
15 documento EP 0 832 911 A1.

En el caso de emplear silanos, p. ej. 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GLYMO) como inductor de la adherencia, cebador, etc., el agua necesaria para la hidrólisis se emplea la mayoría de las veces en un elevado exceso. El objetivo en este caso es alcanzar una hidrólisis lo más completa posible. En aplicaciones especiales se requiere una
20 hidrólisis con cantidades de agua claramente menores. Cantidades de agua particularmente menores se presentan para la hidrólisis y condensación cuando se emplea menos de 1 mol de agua por cada mol de función alcoxi. Esto se requiere siempre, por ejemplo, cuando se deben emplear silanos en aplicaciones en las que perturba agua libre y, a pesar de ello, se requiere una hidrólisis de las funciones alcoxi, p. ej. en el caso de empleo como comonomero en polimerizaciones o en el caso de la modificación del polímero.

25 Hidrólisis estequiométrica



En el caso de la hidrólisis, después de la reacción permanece en el recinto de reacción agua en exceso. En el caso de una hidrólisis estequiométrica y sub-estequiométrica, todo el agua es consumida por la reacción de hidrólisis.

30 Desgraciadamente, muchos silanos no se hidrolizan por completo bajo las condiciones de la hidrólisis ligeramente supra-estequiométrica, estequiométrica y sub-estequiométrica. Por ejemplo, en el caso de la hidrólisis de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano permanece, también en el caso de una elevada concentración de catalizadores de carácter ácido tales como HCl o ácido acético, también al cabo de horas y también después de hidrólisis a temperatura elevada, una proporción de monómeros de aprox. 90% (porcentaje de área GC WLD). Catalizadores de
35 carácter ácido, en particular HCl, muestran, en el caso de muchas aplicaciones, inconvenientes, p. ej. en el caso de revestimientos. Además, sistemas con contenido en HCl son menos deseables por motivos de la contaminación del medio ambiente y en virtud de la problemática de corrosión para sistemas de revestimiento.

Compuestos de boro se emplean, por ejemplo, en acabados de tejidos de vidrio, sistemas de sol-gel, revestimientos protectores frente a la corrosión y de barrera, así como en sistemas híbridos de sol-gel [entre otros, Chem. Mater.
40 (1999), vol. 11(7), págs. 1672-1679, documentos CN 1299169A; EP 1204784A1; JP 2000302932A2; US 2001024685A1; US 2002051888A1; WO 02/038686A2).

Además, a partir del documento EP 1 362 904 A1 se conoce añadir por mezclado a una composición, que contiene co-condensados alquil-/aminoalquil-funcionales, ácido bórico con el fin de aprovechar el efecto antibacteriano así como fungicida.

45 A partir del documento JP 04080030A2 (13.03.1992) se conocer una superficie termoplástica y una capa de barrera a base de polímeros lineales que contienen enlaces Si-O-B y que se forman a partir de un polímero de sol-gel. Así, el sistema de sol-gel se obtiene mediante mezclado de 25 g de tetraetoxisilano, 25 g de etanol, 1,86 g de HCl 2 N y 1,51 g de agua a 80°C a lo largo de 1 a 2 horas, a continuación se añaden a la tanda 2,5 g de epoxisilano y 1,0 g de óxido de boro y, de nuevo, se mezcla durante 1 a 2 horas. Después de una adición ulterior de 0,5 g de una disolución
50 etanólica de una amina orgánica, el preparado se aplica sobre una base de PET y se trata a 170 hasta 300°C.

Existía la misión de habilitar otro método, es decir, hasta ahora no conocido del estado de la técnica, que permita hidrolizar de forma segura y, en la medida de lo posible, completa y al menos condensar proporcionalmente alcoxisilanos organo-funcionales, en particular 3-glicidiloxipropilalcoxisilanos como tales o correspondientes mezclas con contenido en 3-glicidiloxipropilalcoxisilano de organoalcoxisilanos con una cantidad empleada de agua, en

particular también en el caso de una cantidad sub-estequiométrica de agua.

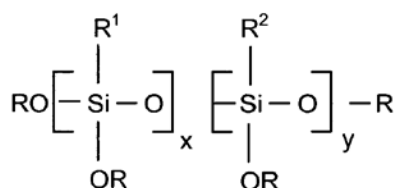
El problema planteado se resuelve, de acuerdo con la invención, de manera correspondiente a los datos en las reivindicaciones.

Así, de manera sorprendente se encontró que se lleva a cabo ventajosamente una hidrólisis prácticamente completa de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GLYMO) con una cantidad de agua de 0,05 a 5, preferiblemente de 0,1 a 2, en particular de 0,15 a 1 mol de agua por cada mol de función alcoxi empleada bajo el empleo o bien en presencia de ácido bórico. En particular, en el espacio de sólo 7 horas se puede hacer reaccionar, mediante catálisis con ácido bórico, prácticamente el GLYMO completo para formar productos oligómeros. Una hidrólisis prácticamente completa significa a este respecto que menos del 20% en peso o % de área (% GC-WLD) del silano monómero originalmente empleado permanece sin hidrolizar después de la realización de la hidrólisis en el recinto de reacción.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se posibilita, de manera ventajosa, preparar silanos oligómeros a los que hasta ahora no se podía acceder. En particular, GLYMO oligómero como tal y correspondientes co-condensados o bien sus mezclas pueden prepararse por vez primera mediante catálisis con ácido bórico.

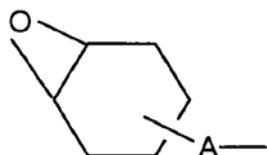
Además, de manera sorprendente, se encontró que también se pueden condensar, al menos proporcionalmente, ácido bórico en el caso de los condensados o bien co-condensados mencionados y de sus correspondientes mezclas en la cadena de oligómeros o de siloxano.

Condensados o co-condensados epóxido-funcionales de este tipo pueden representarse de manera ideal mediante la siguiente fórmula estructural, en este caso la estructura puede ser lineal, cíclica o ramificada:

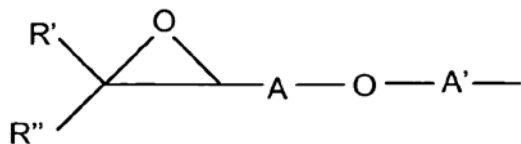


en donde

R¹ representa un grupo



o



y

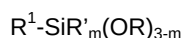
grupos R, R' así como R'' son iguales o diferentes y en cada caso representan un hidrógeno (H) o representan un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, eventualmente sustituido, preferiblemente H, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, grupos A y A' son iguales o diferentes y representan en cada caso un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de C bivalente, preferiblemente -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)(CH)(CH₃)(CH₂)- para A', así como -(CH₂)₂- para A, grupos R² son iguales o diferentes y R² representa un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, eventualmente sustituido, por ejemplo sustituido con N-, O-, S-, grupos portadores de halógeno tales como fluoroalquilo, aminoalquilo, mercaptoalquilo, metacriloxialquilo u OR, es decir, OH o alcoxi, en particular

metoxi o etoxi, y x representa un número entero mayor que o igual a 1, preferiblemente 1 a 50 e y representa un número entero de 0 a 50 y $x + y \geq 2$.

Además de ello, es sorprendente que el anillo de oxirano no sea separado por el ácido bórico presente, a pesar de que compuestos de boro se empleen, por lo demás como catalizadores de reticulación para sistemas de resinas epoxídicas.

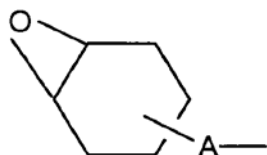
Los hidrolizados o bien condensados así como co-condensados "GLYMO", obtenidos de acuerdo con la invención, se adecuan en particular para la modificación de resinas de poliéster. En este caso, se alcanza una adherencia y una resistencia a los productos químicos del revestimiento claramente mejoradas, tal como se puede deducir, por ejemplo, de la solicitud paralela alemana con el título "Preparado de aglutinantes de poliéster modificados inorgánicamente, procedimiento para la preparación y su uso".

Por lo tanto, objeto de la presente invención es un procedimiento para llevar a cabo una hidrólisis y condensación controladas de un silano epoxi-funcional de la fórmula general I

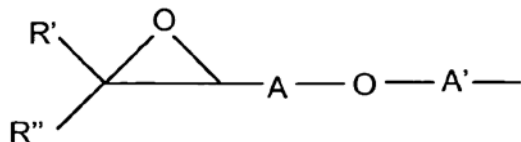


en donde

R^1 representa un grupo



o



y

grupos R, R' así como R'' son iguales o diferentes y en cada caso representan un hidrógeno (H) o representan un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, eventualmente sustituido, preferiblemente H, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, grupos A y A' son iguales o diferentes y representan en cada caso un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de C bivalente, preferiblemente $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)(CH)(CH_3)(CH_2)-$ para A' , así como $-(CH_2)-$ para A, grupos R^2 son iguales o diferentes y R^2 representa un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, eventualmente sustituido, por ejemplo sustituido con N-, O-, S-, grupos portadores de halógeno tales como fluoroalquilo, aminoalquilo, mercaptoalquilo, metacriloxialquilo u OR, es decir, OH o alcoxi, en particular metoxi o etoxi, y m es igual a 0 ó 1,

con empleo de ácido bórico $[H_3BO_3]$ o bien $B(OH)_3$,

y opcionalmente al menos otro silano organo-funcional de la fórmula general II



en donde R^2 representa un grupo organo-funcional con el significado ya indicado arriba, R' significa metilo, los grupos R, independientemente, representan un hidrógeno así como un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, y n es igual a 0 ó 1,

empleando por cada mol de función alcoxi de los silanos empleados 0,001 a ≤ 5 moles de agua, junto al ácido bórico en calidad de catalizador de la hidrólisis y componente de condensación no se utiliza ningún otro catalizador de la

hidrólisis ni de condensación, y los condensados formados en la reacción se basan en enlaces Si-O-B y/o Si-O-Si.

Componente preferido de acuerdo con la fórmula I es 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano. Sin embargo, también se pueden emplear ventajosamente otros silanos tal como se deducen de la fórmula I.

- 5 Preferiblemente, la mezcla de productos, así obtenida, no contiene junto a cantidades residuales (trazas) de agua y/o de uno o varios alcoholes, por ejemplo metanol, etanol, o bien del correspondiente alcohol de la hidrólisis, disolventes, estabilizadores u otros aditivos o coadyuvantes adicionales. Así, una mezcla de acuerdo con la invención no contiene, en particular, aminas orgánicas.

- 10 De acuerdo con la fórmula II, en el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden utilizar, ventajosamente, metoxi- o etoxi-silanos que portan, en particular, un grupo funcional R^2 de la serie metoxi, etoxi, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, n-octilo, i-octilo, tridecafluor-1,1,2,2-tetrahidro-octilo - por nombrar sólo algunos ejemplos - por ejemplo - pero no exclusivamente - metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-propiltriethoxisilano, n-octiltrimetoxisilano, n-octiltriethoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, hexadeciltriethoxisilano, tridecafluor-1,1,2,2-tetrahidro-octiltrimetoxisilano, tridecafluor-1,1,2,2-tetrahidro-octiltriethoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, metacriloxipropiltriethoxisilano, mercaptopropiltrimetoxisilano, mercaptopropiltriethoxisilano, tetrametoxisilano, tetraethoxisilano.
- 15

También en el caso de la presente invención, el ácido bórico no se emplea como biocida sino, ventajosamente, como catalizador y/o como componente de condensación.

- 20 Preferiblemente, en el caso de la reacción de acuerdo con la invención se utilizan por cada mol de función alcoxi empleada de acuerdo con la fórmula I y/o II, 0,05 a 5, de manera particularmente preferida 0,1 a 2, de manera muy particularmente preferida 0,15 a 1, en particular todos los valores intermedios numéricos entre 0,15 y 1 mol, por ejemplo, pero de forma no exclusiva 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 de agua.

Además, en el procedimiento de acuerdo con la invención se prefieren por cada mol de silano empleado, 0,001 a 1 mol de boro, de manera particularmente preferida de 0,01 a 0,5, en particular de 0,07 a 0,76 moles de boro que se ajusta ventajosamente en forma de ácido bórico.

- 25 También en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, la reacción se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura en el intervalo de 0 a 200°C, preferiblemente a 40 hasta 150°C, de manera particularmente preferida de 50 a 100°C, de manera muy particularmente preferida de 60 a 80°C.

- 30 Así, la reacción de acuerdo con la invención se lleva a cabo, en particular, bajo una buena mezcladura a fondo a lo largo de 0,1 a 100 h, preferiblemente de 0,5 a 20 h, de manera particularmente preferida 1 a 10 h, de manera muy particularmente preferida a lo largo de 2 a 6 h.

Asimismo, en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención es ventajoso separar, al menos proporcionalmente de la mezcla de productos así obtenida, al alcohol y/o éster de ácido bórico presente en la misma en una destilación convencional bajo presión reducida. Componentes de este tipo se pueden separar del producto, sin embargo, también mediante evaporadores de corto recorrido o de capa fina.

- 35 Además de ello, productos así obtenidos - en caso necesario - se pueden filtrar o centrifugar con el fin de separar partículas en suspensión. Para ello se puede utilizar, por ejemplo, un filtro o una centrífuga.

En general, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva cabo como sigue:

- 40 Los citados silanos organo-funcionales y el catalizador así como, eventualmente, disolventes adecuados tales como, por ejemplo, etanol o metanol, pueden disponerse consecutivamente en un recipiente de mezcladura. Bajo agitación, la temperatura se ajusta ventajosamente a un valor en el intervalo de 40 a 80°C y se agita hasta que se haya disuelto el catalizador. De manera adecuada, a continuación se aporta dosificadamente, con agitación, el agua de la hidrólisis, eventualmente en mezcla con un disolvente adecuado, por ejemplo etanol o metanol, en el espacio de algunos minutos hasta horas, preferiblemente en el espacio de menos de 0,5 h. Luego, para completar la reacción la mezcla se puede regular en temperatura y, por ejemplo, se puede continuar agitando a 40 hasta 100°C hasta que la
- 45 concentración de monómeros de silano haya alcanzado el valor deseado, ventajosamente 0 a 15% GC WLD. La mezcla de oligómeros resultante, con contenido en disolvente, puede a continuación utilizarse tal como precipite; sin embargo, también se pueden eliminar los disolventes, es decir, los disolventes añadidos y el alcohol de hidrólisis por destilación a presión reducida, por ejemplo a 0 hasta 1000 mbar, preferiblemente a 100 hasta 500 mbar y a temperatura elevada, por ejemplo a 40 hasta 200°C, preferiblemente a 50 hasta 150°C. Si el producto contuviera

turbidez, se puede filtrar convencionalmente, p. ej. a través de filtros de presión. El producto es, por norma general, de incoloro a amarillo, líquido y predominantemente con una viscosidad en el intervalo de 1 a 1000 mPa.s, preferiblemente inferior a 100 mPa.s. Ventajosamente, el producto es estable al almacenamiento a lo largo de varios meses a la temperatura ambiente, y también, en la mayoría de los casos, a temperatura elevada (50°C).

- 5 El control de la reacción (determinación de la concentración en silanos monómeros en la mezcla de reacción) tiene lugar preferiblemente a través de cromatografía de gases estándar (HP 5890 series II, detector de la conductividad térmica). La medición de la temperatura puede tener lugar convencionalmente a través de termoelementos. La medición de la presión tiene lugar, por ejemplo, a través de registradores de la presión piezoeléctricos (p. ej. Vacubrand DVR 2). El contenido en monómeros residuales en los productos puede examinarse adicionalmente a través de espectroscopía de ^{29}Si -RMN y se encuentra, ventajosamente en el intervalo de 5 a 17% en moles. El grado de reticulación del producto se calculó mediante determinación de las unidades estructurales M, D, T a través de espectroscopía de ^{29}Si -RMN. En los condensados de silano de acuerdo con la invención, la proporción de unidades estructurales M se encuentra preferiblemente en el intervalo de 14 a 35% en moles, la de estructuras D en el intervalo de 36 a 42% en moles y la de estructuras T en el intervalo de 15 a 34%. La hidro-metanolisis del grupo epóxido puede determinarse a través de espectroscopía de ^{13}C -RMN. Las composiciones de producto de acuerdo con la invención contienen ventajosamente sólo una proporción de 3 a 7% en moles de epóxido abierto, referido a la proporción de epóxido originalmente empleada.

- 20 La catálisis con HCl (Ejemplo Comparativo) proporciona, según ^{29}Si -RMN, una proporción de monómeros de silano claramente superior de 39% según análisis por CG en el caso de un co-condensado, comparativamente el co-condensado catalizado con B correspondiente muestra únicamente una proporción de silanos monómeros menor que 2% GC WLD; en un homocondensado se obtiene, en el caso de hidrólisis catalizada por HCl, una proporción de monómeros de aprox. 80%, mientras que el correspondiente ensayo catalizado con ácido bórico proporciona una proporción de monómeros de únicamente 14% GC WLD. La catálisis con titanatos de alquilo conduce ciertamente a proporciones de monómeros menores, pero los productos no son estables al almacenamiento (gelificación).

- 25 Los productos de acuerdo con la invención pueden ajustarse ventajosamente a un contenido en alcohol de hasta 0,1%. En el caso de que se desee, los condensados de acuerdo con la invención pueden diluirse con disolventes orgánicos tales como alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, glicoles, glicoléteres, así como hidrocarburos de la gasolina y disolventes aromáticos. La aplicación como aditivo, p. ej. para síntesis de polímeros, tiene lugar, por norma general, de forma no diluida o con disolventes compatibles tal como se ha descrito previamente.

- 30 Condensados o bien composiciones de acuerdo con la invención encuentran ventajosamente aplicación en calidad de modificadores en síntesis de polímeros, en calidad de comonómeros en síntesis de polímeros, en calidad de inductores de la adherencia, como componente en formulaciones de pinturas y barnices así como de la industria de los pegamentos, como agentes de revestimiento para materiales de carga y pigmentos, como agentes modificadores de la superficie, por indicar sólo algunos ejemplos.

- 35 Por lo tanto, asimismo es objeto de la presente invención el uso de una mezcla de acuerdo con la invención de condensados basados en silano o bien de una mezcla de condensados basados en silano, preparada u obtenida según el procedimiento de acuerdo con la invención en agentes aglutinantes, como inductores de la adherencia, como modificadores en síntesis de polimerización, en calidad de comonómeros en síntesis de polimerización, como aglutinantes en formulaciones de pinturas y barnices así como de la industria de los pegamentos, como agentes de revestimiento para materiales de carga y pigmentos, como agentes modificadores de la superficie.

La invención se explica con mayor detalle mediante los siguientes ejemplos, sin limitar el objeto.

Ejemplos:

Ejemplo Comparativo 1

- 45 En un frasco de centelleo de 20 ml se dispusieron 9,4 g de Dynasylan[®] GLYMO, se añadieron con agitación (agitador magnético) 7,5 µl de ácido clorhídrico conc. y se calentaron hasta 65°C. A continuación, se añadieron con agitación 0,864 g de agua desmineralizada (DM). Se continuó agitando durante 24 horas a una temperatura del fondo de 60 a 70°C.

Se obtuvo un líquido transparente e incoloro con un contenido (GC – WLD) en monómero de silano de 79% de área, véase la siguiente Figura 1.

50

Ejemplo Comparativo 2

Preparación de un condensado de Dynasylan®-GLYMO con titanato de tetra-n-butilo en calidad de catalizador de la hidrólisis

- 5 La realización tuvo lugar análogamente al Ejemplo 2, pero el catalizador de ácido bórico fue reemplazado por ortotitanato de tetra-n-butilo

Se obtuvo un líquido amarillo fuertemente viscoso. Después de un tiempo de almacenamiento de 4 semanas a 50°C, el producto se consolidó. El producto se analizó por espectroscopía, véase las siguientes Figuras 2a, 2b y 2c (A060029949).

10 **Ejemplo Comparativo 3**

Preparación de un co-condensado a base de Dynasylan®-GLYMO/ Dynasylan® A con HCl

Preparación análoga al Ejemplo 2, pero en lugar de ácido bórico se emplearon 9,12 g de ácido clorhídrico (al 37%). El tiempo de agitación posterior se aumentó de 4 horas a 8 horas a 60 hasta 73°C. En la ²⁹Si-RMN se encontraron 27% en moles de monómeros de silano, véase la siguiente Figura 3 (A060031330).

15 **Ejemplo 1**

En un frasco de centelleo de 20 ml se dispusieron 9,4 g de Dynasylan® GLYMO, se añadieron con agitación (agitador magnético) 0,188 g de ácido bórico, se calentaron a 60°C durante 30 minutos y, a continuación, se añadieron con agitación 0,864 g de agua DM. Se continuó agitando durante 24 horas a una temperatura del fondo de 60 a 70°C.

- 20 Se obtuvo un líquido transparente e incoloro, poco viscoso, con un contenido (GC – WLD) en monómero de silano de 14% de área (Figura 4).

Ejemplo 2

Preparación de un co-condensado a base de Dynasylan® GLYMO/ Dynasylan® MTES

- 25 En un sistema de aparatos de agitación con un matraz de cuatro bocas de 1 l se dispusieron sucesivamente 118,05 g de Dynasylan® GLYMO, 89,15 g de Dynasylan® MTES y 15,46 g de ácido bórico en calidad de catalizador. La temperatura del fondo se ajustó a aprox. 60°C y se agitó durante aprox. 30 minutos hasta que se había disuelto el catalizador. A una temperatura del fondo de 50°C se añadió gota a gota, en el espacio de 5 minutos, una mezcla a base de 8,1 g de agua y 64,1 g de metanol. A una temperatura del fondo de aprox. 70 a 75°C, la mezcla se continuó agitando durante 5,5 horas. La proporción en monómeros (GC-WLD) se encontraba entonces en < 5% de área. Después del enfriamiento a lo largo de una noche, se separaron por destilación metanol libre y etanol a una
- 30 temperatura del fondo de aprox. 50°C y un vacío de 500 a 100 mbar. A continuación, el producto de la reacción se destiló a < 1 mbar durante 2 horas a 65°C. Con ello, se separaron también por destilación los ésteres de ácido bórico todavía presentes en el producto del fondo. Resultó un líquido ligeramente turbio que se filtró a través de un filtro de presión con SEITZ-EK 1.

- 35 Se obtuvo un líquido transparente e incoloro con una viscosidad de 43 mPa.s y un contenido en SiO₂ de 34,8%. El anillo de epóxido estaba cerrado en un 97% en moles. La estabilidad al almacenamiento ascendió a > 3 meses a 50°C. Además, el producto se examinó por espectroscopía, véanse las siguientes Figuras 5a, 5b, 5c y 5d (A060029721).

Ejemplo 3

Preparación de un condensado de Dynasylan® GLYMO

- 40 235,6 g de Dynasylan® GLYMO se dispusieron con agitación con 15,9 g de ácido bórico en un matraz de cuatro bocas de 500 ml y se calentaron hasta aprox. 60°C (suspensión blanca). Al cabo de aprox. 30 minutos, el ácido bórico se había disuelto por completo. A una temperatura del fondo de aprox. 46°C se añadió gota a gota, en el

espacio de 5 minutos, una mezcla a base de 8,2 g de agua DM y 64,2 g de metanol con intensa agitación. Se formó un líquido transparente e incoloro. A una temperatura del fondo de aprox. 60 a 70°C, se continuó agitando durante 10,5 horas. A una temperatura del fondo de aprox. 50°C y un vacío de 500 a 100 mbar se separó por destilación todo el alcohol en el espacio de 4 horas. A continuación, el producto de reacción se destiló a < 1 mbar durante aprox. 2 horas a una temperatura del fondo de como máximo 70°C. Con ello, se separaron por destilación los ésteres de ácido bórico todavía presentes en el producto del fondo. Resultó un líquido ligeramente turbio que se filtró a través de un filtro de presión con SEITZ-EK 1.

Se obtuvo un líquido transparente e incoloro con una viscosidad de 55 mPa.s y un contenido en SiO₂ de 22,1%. El anillo de epóxido (¹H-RMN) estaba cerrado en aprox. 93% en moles. La proporción de monómeros (análisis por ²⁹RMN) se encontraba en 10%. Véanse para ello las siguientes Figuras 6a, 6b y 6c (A060029949). La estabilidad al almacenamiento ascendió a > 2,5 meses a 50°C.

Ejemplo 4

Preparación de un co-condensado a base de Dynasylan® GLYMO/ Dynasylan® A

En un sistema de aparatos de agitación con un matraz de cuatro bocas de 0,5 l se dispusieron sucesivamente 118,05 g de Dynasylan® GLYMO, 104,17 g de Dynasylan® A y 15,46 g de ácido bórico. La temperatura del fondo se ajustó a aprox. 60°C y al cabo de 1 hora se añadió gota a gota, a una temperatura del fondo de 44°C, una mezcla a base de 8,10 g de agua y 64,10 g de metanol en el espacio de 4 minutos. Con una temperatura del fondo de aprox. 60 a 70°C, la mezcla se continuó agitando durante aprox. 4 horas. A una temperatura del fondo de aprox. 50°C y un vacío de 500 a 100 mbar se separaron por destilación el metanol libre y los ésteres del ácido bórico en el espacio de aprox. 5 horas. 2 horas antes del término de la destilación se separó por destilación con un vacío de < 1 mbar. Luego se incorporaron por mezclado, a la presión normal y la temperatura ambiente, 64,1 g de n-butanol. Resultó un líquido ligeramente turbio que se filtró a través de un filtro de presión con SEITZ-EK 1.

Se obtuvo un líquido transparente e incoloro con un contenido en SiO₂ de 25,4% y una viscosidad de 62 mPa.s. El contenido en monómeros de silano (GC-WLD) ascendió a < % de área.

Ejemplo 5

Preparación de un co-condensado a base de Dynasylan® GLYMO/ Dynasylan® PTMO

En un sistema de aparatos de agitación con un matraz de cuatro bocas de 4 l se dispusieron 707,3 g de Dynasylan® GLYMO, 492,1 g de Dynasylan® PTMO y 92,4 g de ácido bórico. La temperatura del fondo se ajustó a aprox. 60°C. Al cabo de 1 hora el ácido bórico se había disuelto por completo. A una temperatura del fondo de aprox. 40 a 50°C se añadió gota a gota, en el espacio de 6 minutos, una mezcla a base de 81,3 g de agua y 384,6 g de metanol. A una temperatura del fondo de aprox. 60 a 70°C la mezcla se continuó agitando durante 6 horas. A una temperatura del fondo de aprox. 50°C y un vacío de 500 a 100 mbar se separaron por destilación el metanol libre y los ésteres del ácido bórico en el espacio de 6 horas. 30 minutos antes del término de la destilación se separó por destilación a una temperatura del fondo de 60°C y una presión de < 1 mbar. Se obtuvo un líquido incoloro y transparente con un contenido en SiO₂ de 25,5%. La viscosidad se ajustó a 23 mPa.s mediante mezcla combinada con 26% de n-butanol. El contenido en silanos monómeros (²⁹Si-RMN) era < 5% en moles, véanse las siguientes Figuras 7a, 7b, 7c, 7d y 7e (A060013391). Mediante la dilución del producto de reacción con 26% de n-butanol, la estabilidad al almacenamiento se elevó de 8 días a 50°C hasta > 5 meses a 50°C.

Ejemplo 6

Preparación de un condensado de Dynasylan® GLYMO

233,4 g de Dynasylan® GLYMO se dispusieron con agitación con 12,4 g de ácido bórico en un matraz de cuatro bocas de 500 ml y se calentaron hasta aprox. 60°C (suspensión blanca). Al cabo de aprox. 30 minutos, el ácido bórico se había disuelto por completo. A una temperatura del fondo de aprox. 39°C se añadieron gota a gota, en el espacio de 5 minutos y bajo muy intensa agitación, 7,3 g de agua DM. Se formó un líquido transparente e incoloro. A una temperatura del fondo de 60 a 70°C, se continuó agitando durante 9 horas. A una temperatura del fondo de aprox. 50°C y un vacío de 500 a 100 mbar se separó por destilación todo el alcohol en el espacio de 15 minutos. A continuación, el producto de reacción se destiló a < 1 mbar durante aprox. 2 horas a una temperatura del fondo de como máximo 70°C. Con ello, se separaron por destilación los ésteres de ácido bórico todavía presentes en el producto del fondo.

Se obtuvo un líquido transparente e incoloro con una viscosidad de 341 mPa.s y un contenido en SiO₂ de 23,0%. El anillo de epóxido (¹H-RMN) estaba cerrado en aprox. 96% en moles. La proporción de monómeros (análisis por ²⁹RMN) se encontraba en 16,8%. Véanse para ello las siguientes Figuras 8a, 8b, 8c y 8d (A060029950). La estabilidad al almacenamiento ascendió a > 2,5 meses a 50°C.

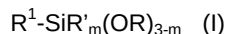
- 5 Con el fin de reducir la viscosidad, el producto se diluyó con n-butanol en la relación de aprox. 3:1. Después, la viscosidad se encontraba en 19,0 mPas.

Análisis

RMN	¹ H-RMN; ¹³ C-RMN; ²⁹ Si-RMN; ¹¹ B-RMN
Viscosidad (20°C)	DIN 53015
Contenido en SiO₂	AN-SAA 0754
Metanol libre	-
Metanol tras la hidrólisis	AN-SAA 0272
GPC	AA B-HP-FA-AT6 102
Contenido en boro	IPC-MS

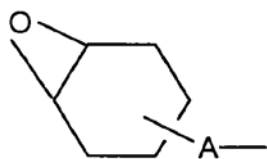
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para llevar a cabo una hidrólisis y condensación controladas de un silano epoxi-funcional de la fórmula general I

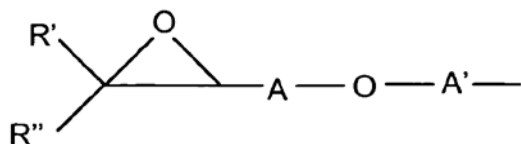


5 en donde

R^1 representa un grupo



o



10 y

grupos R, R' así como R'' son iguales o diferentes y en cada caso representan un hidrógeno (H) o representan un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, eventualmente sustituido, grupos A y A' son iguales o diferentes y en cada caso representan un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de C bivalente, y m es igual a 0 ó 1,

y opcionalmente al menos otro silano organo-funcional de la fórmula general II



en donde grupos R^2 son iguales o diferentes y R^2 significa un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, eventualmente sustituido, R' significa metilo, los grupos R, independientemente, representan un hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, y n es igual a 0 ó 1,

20 empleando por cada mol de función alcoxi de los silanos empleados 0,001 a ≤ 5 moles de agua, junto al ácido bórico en cantidad de catalizador de la hidrólisis y componente de condensación no se utiliza ningún otro catalizador de la hidrólisis ni de condensación, y los condensados formados en la reacción se basan en enlaces Si-O-B y/o Si-O-Si.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la reacción se utiliza por cada mol de función alcoxi de los silanos empleados 0,05 a 2 moles de agua.

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el caso de un modo de proceder estequiométrico o bien sub-estequiométrico, se emplean en la reacción 0,15 a 1 mol de agua.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque por cada mol de silano empleado se emplean 0,001 a 1 mol de ácido bórico.

30 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 0 a 200°C.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo bajo buena mezclado a fondo a lo largo de 0,1 a 100 horas.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque a partir de la mezcla de productos así obtenida se separa bajo presión reducida, al menos proporcionalmente, el alcohol y/o éster de ácido bórico en ella contenidos.

8.- Mezcla de condensados basados en silano, obtenida según una de las reivindicaciones 1 a 7.

5 9.- Mezcla a base de condensados basados en silano según la reivindicación 8 con un contenido de 40 a 100% GC-WLD, silano monómero con un contenido de 0 a 20% GC-WLD y, eventualmente, al menos un alcohol con un contenido de 0 a 50% GC-WLD, estando referidos los datos en cada caso a la composición total y resultando en suma 100% GC-WLD.

10 10.- Uso de una mezcla de condensados basados en silano según la reivindicación 8 ó 9, o de una mezcla de condensados basados en silano preparada según una de las reivindicaciones 1 a 7 en calidad de o en agentes aglutinantes, como inductores de la adherencia, como modificadores en síntesis de polimerización, en calidad de comonómeros en síntesis de polimerización, como aglutinantes en formulaciones de pinturas y barnices así como de la industria de los pegamentos, como agentes de revestimiento para materiales de carga y pigmentos, así como en calidad de agentes para la modificación de la superficie.

15

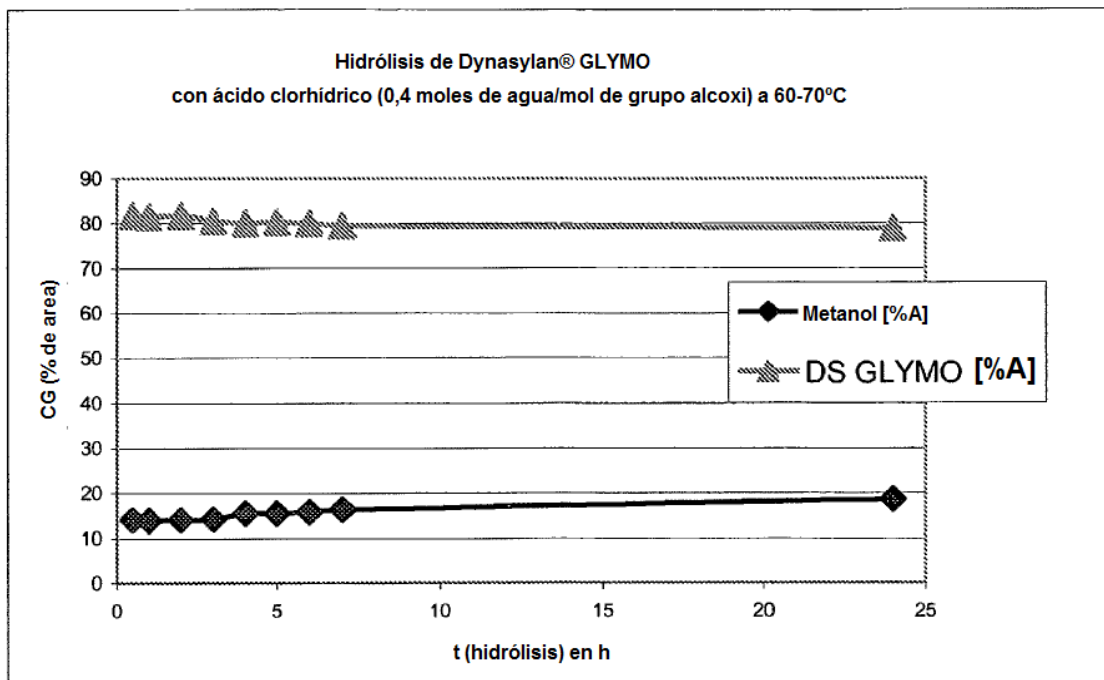


Figura 1: Figura con relación al Ejemplo Comparativo 1

Dr. Standke 08045034 IL VZQ66 GEY860-KONDENSAT 0,5MOL + TNET AD600297151 hoc +TMS CDCl3 HANMER Pos.6 Ger.-Nr. 04

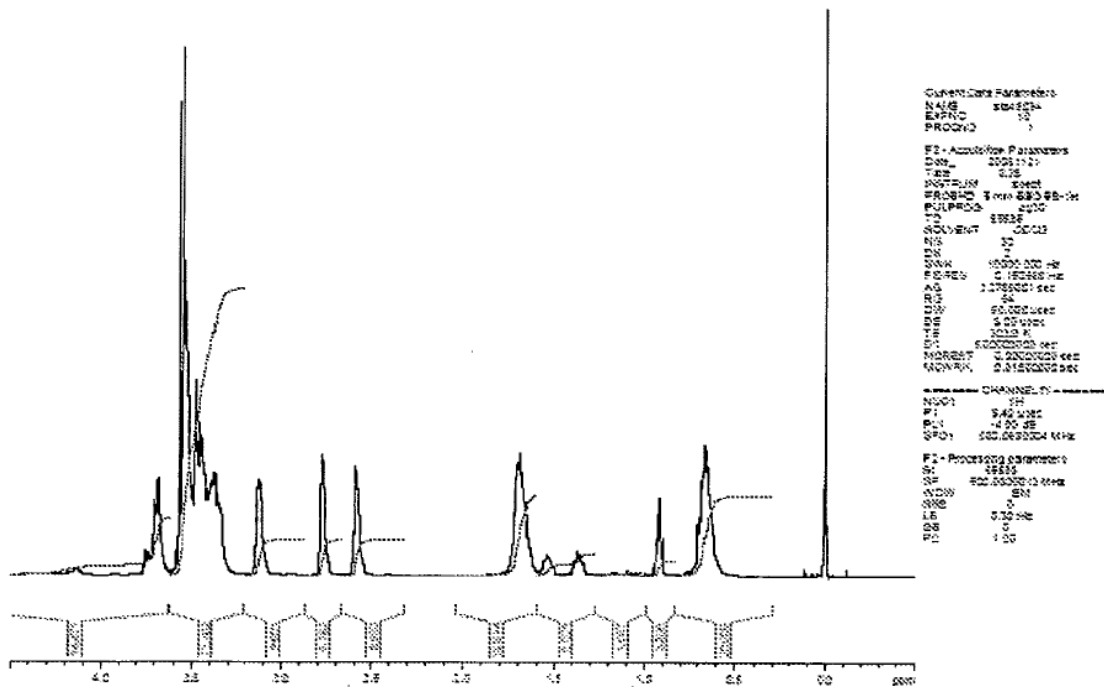


Figura 2a: Espectro de 1H-RMN con relación al Ejemplo Comparativo 2

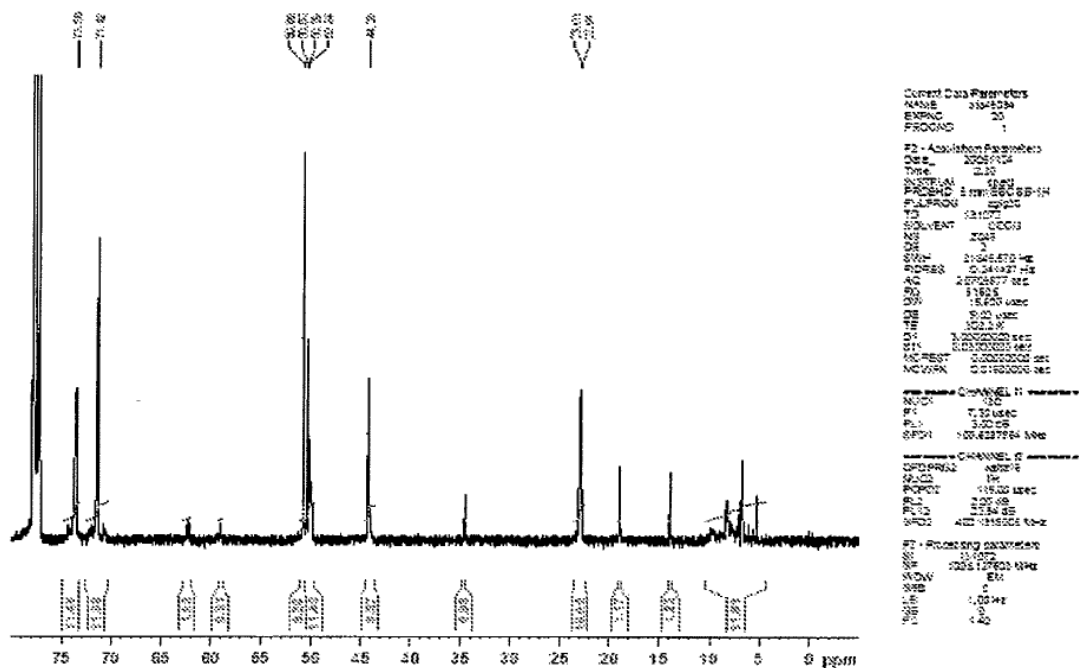


Figura 2b: Espectro de ^{13}C -RMN con relación al Ejemplo Comparativo 2

Dr. Stanke ID#45084 IL 92408 GLYMO-Kondensat 0,8MOL +TNBT AD00097154 942805-018+Cr(AcAc)3 no. 1:09:52

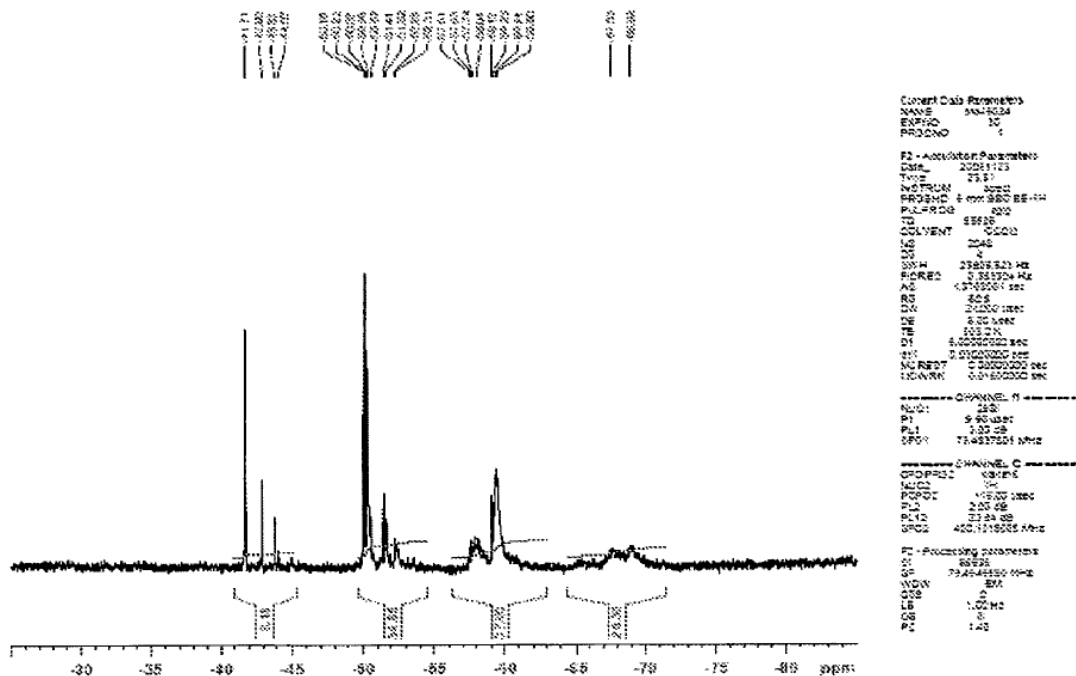


Figura 2c: Espectro de ^{29}Si -RMN con relación al Ejemplo Comparativo 2

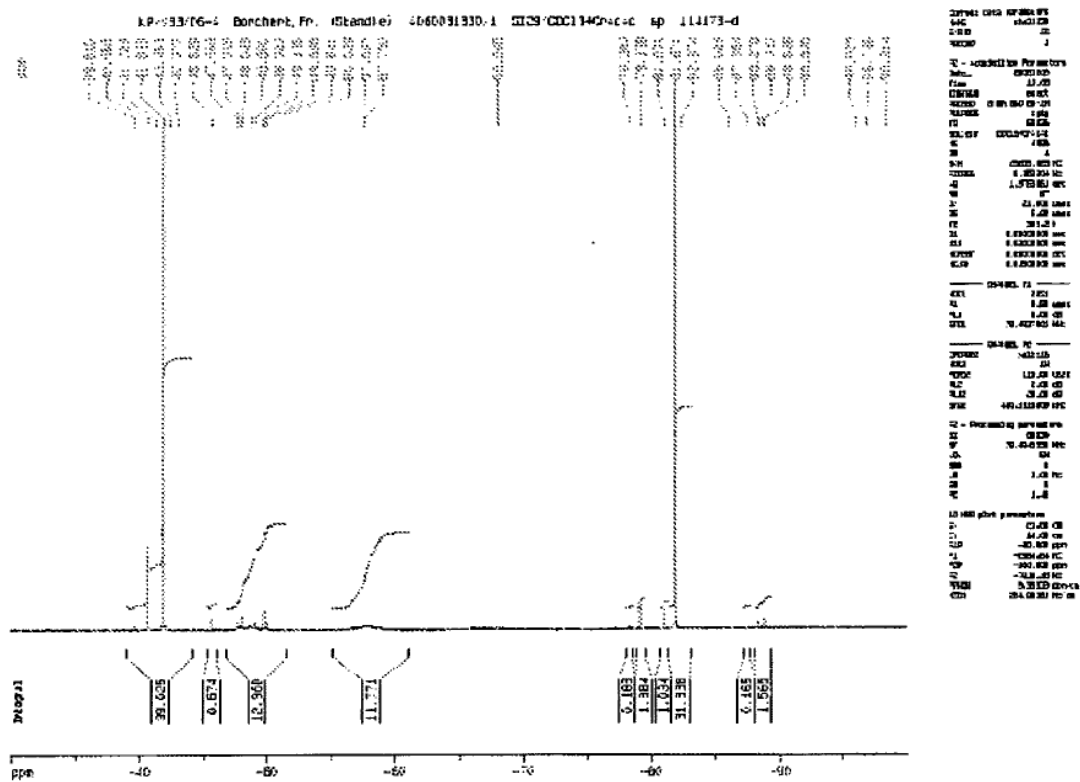


Figura 3: Espectro de ^{29}Si -RMN con relación al Ejemplo Comparativo 3

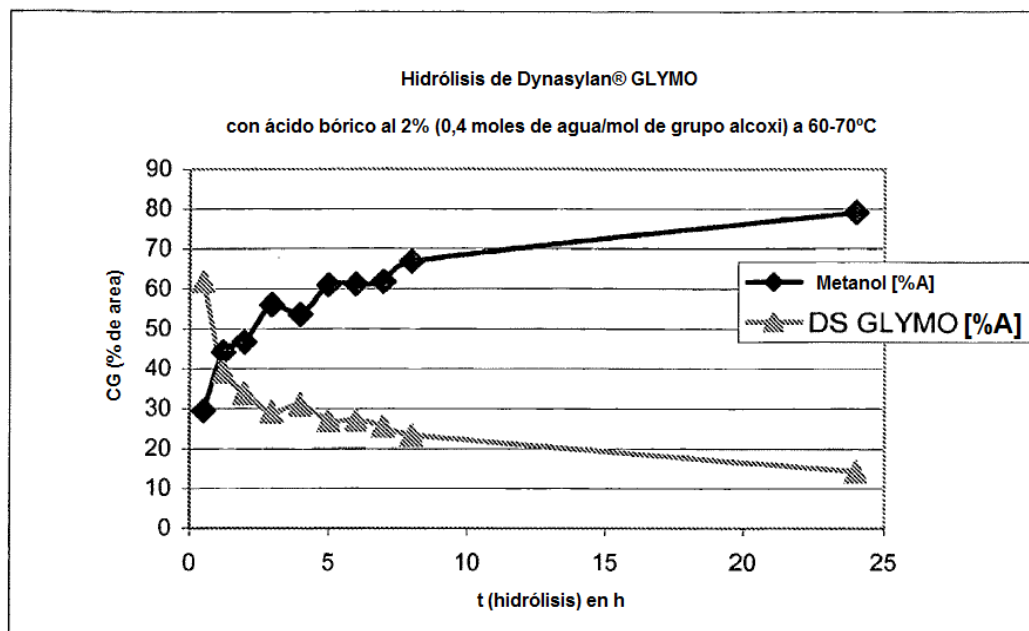


Figura 4: Figura con relación al Ejemplo 1

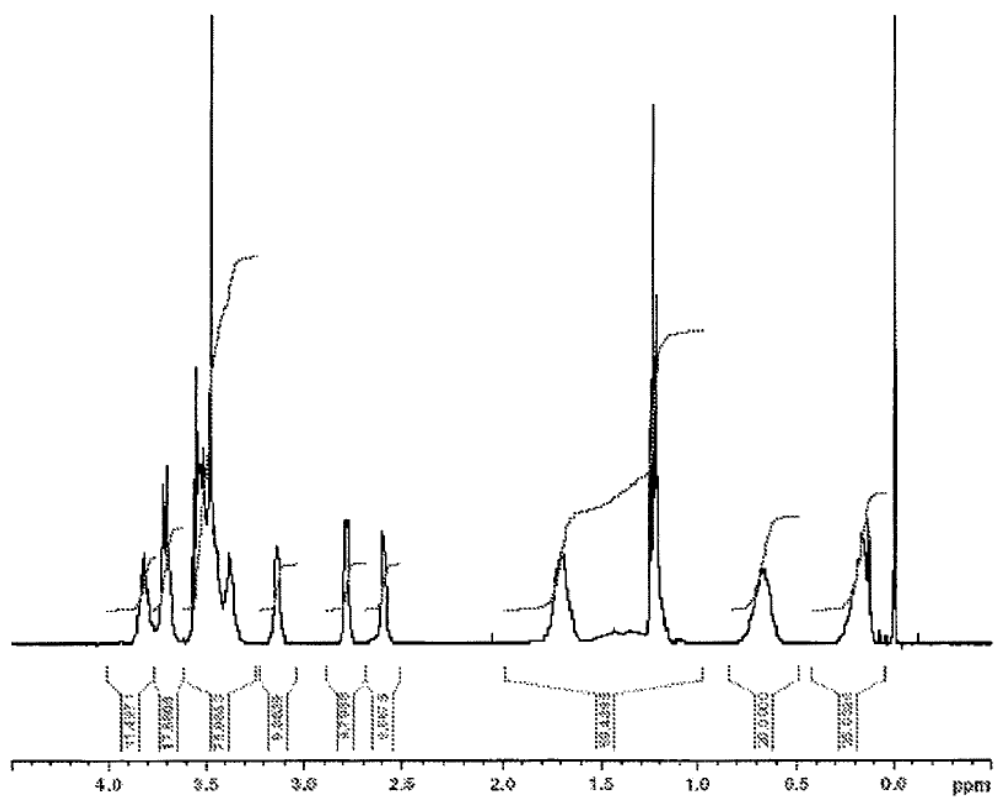


Figura 5a: Espectro de ¹H-RMN con relación al Ejemplo 2

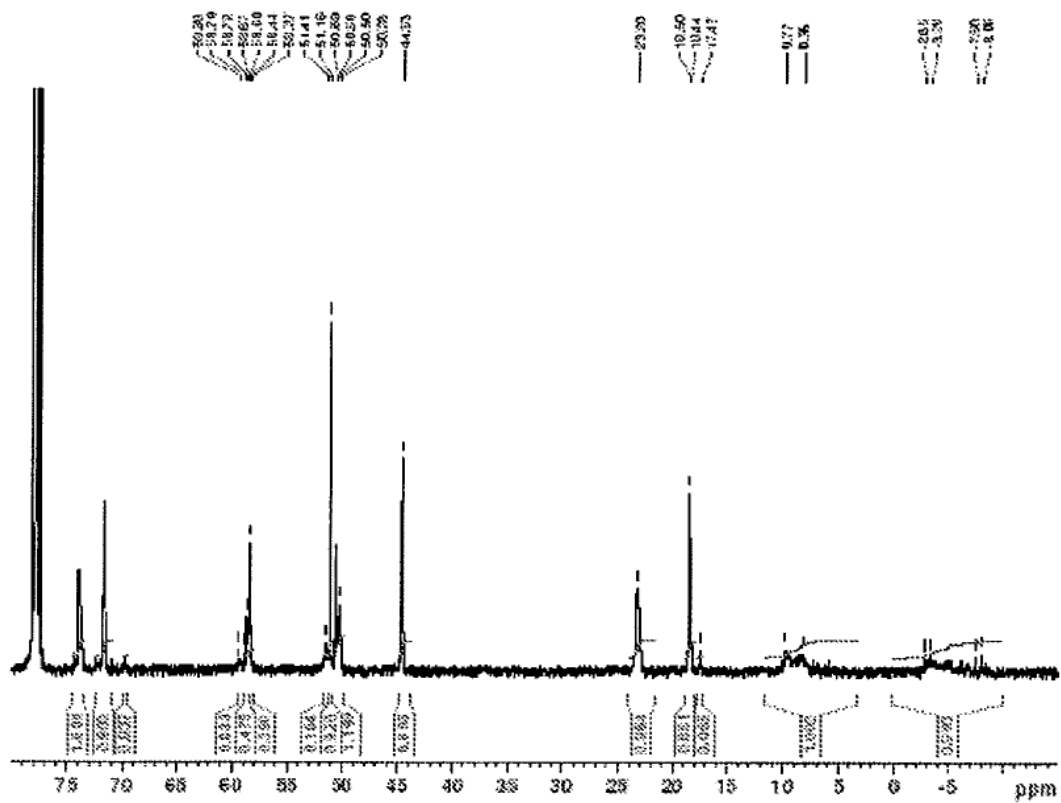


Figura 5b: Espectro de ¹³C-RMN con relación al Ejemplo 2

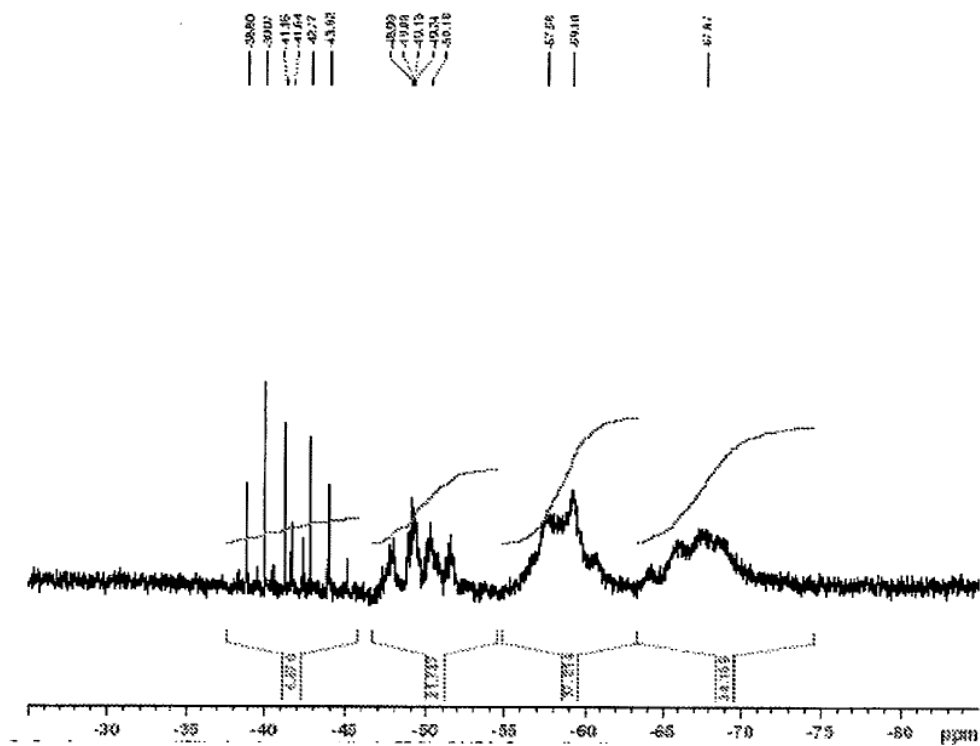


Figura 5c: Espectro de ^{29}Si -RMN con relación al Ejemplo 2

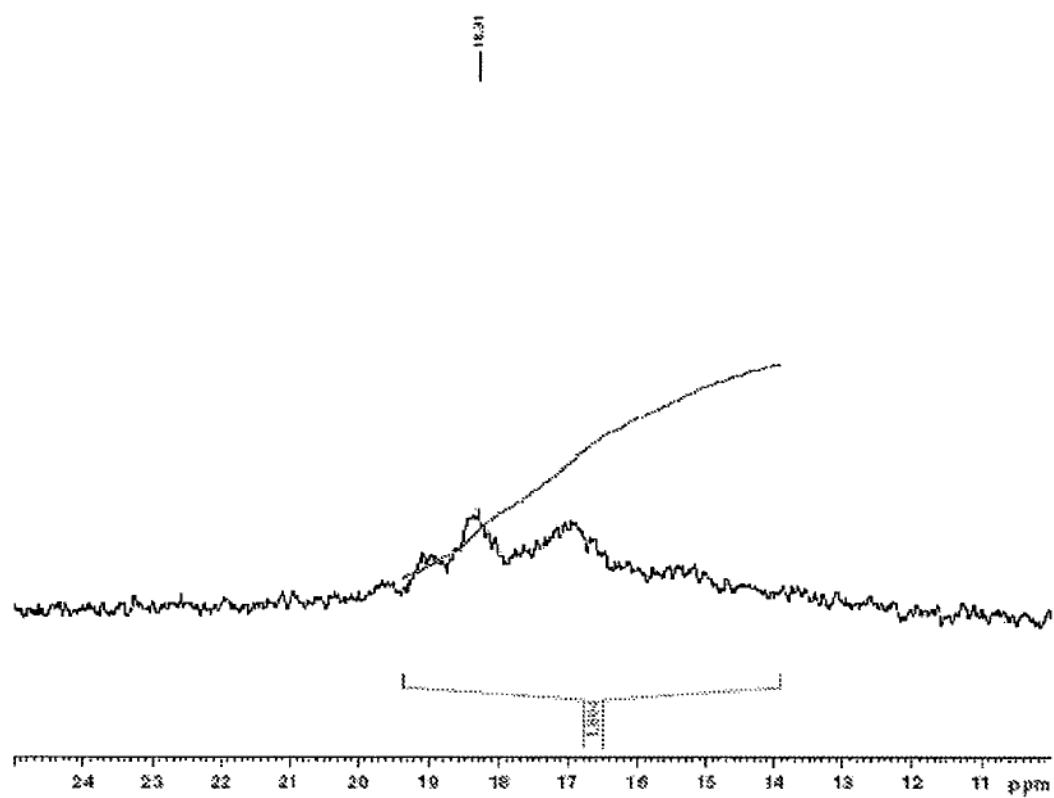


Figura 5d: Espectro de ^{11}B -RMN con relación al Ejemplo 2

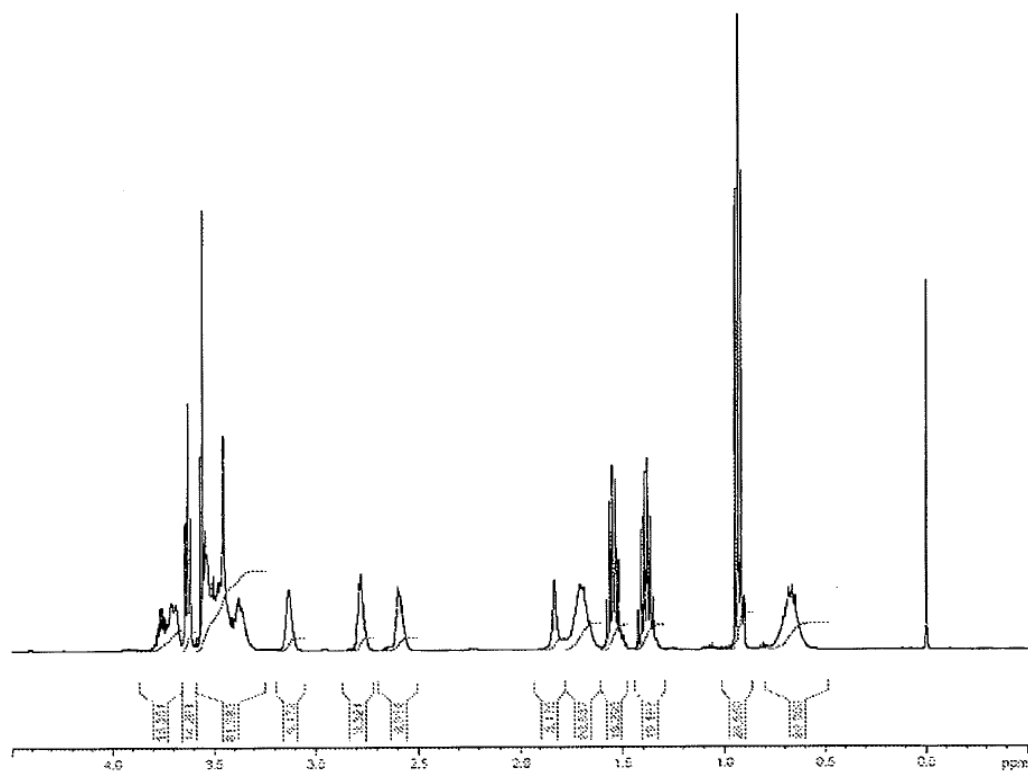


Figura 6a: Espectro de ¹H-RMN con relación al Ejemplo 3

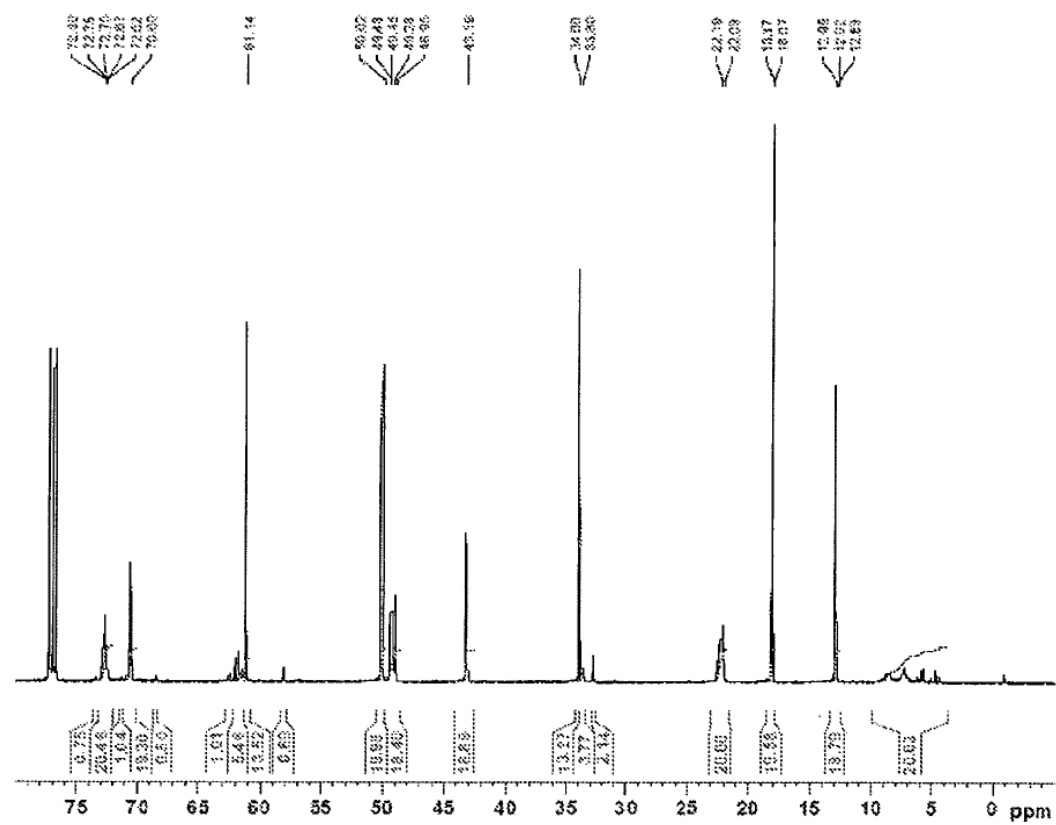


Figura 6b: Espectro de ^{13}C -RMN con relación al Ejemplo 3

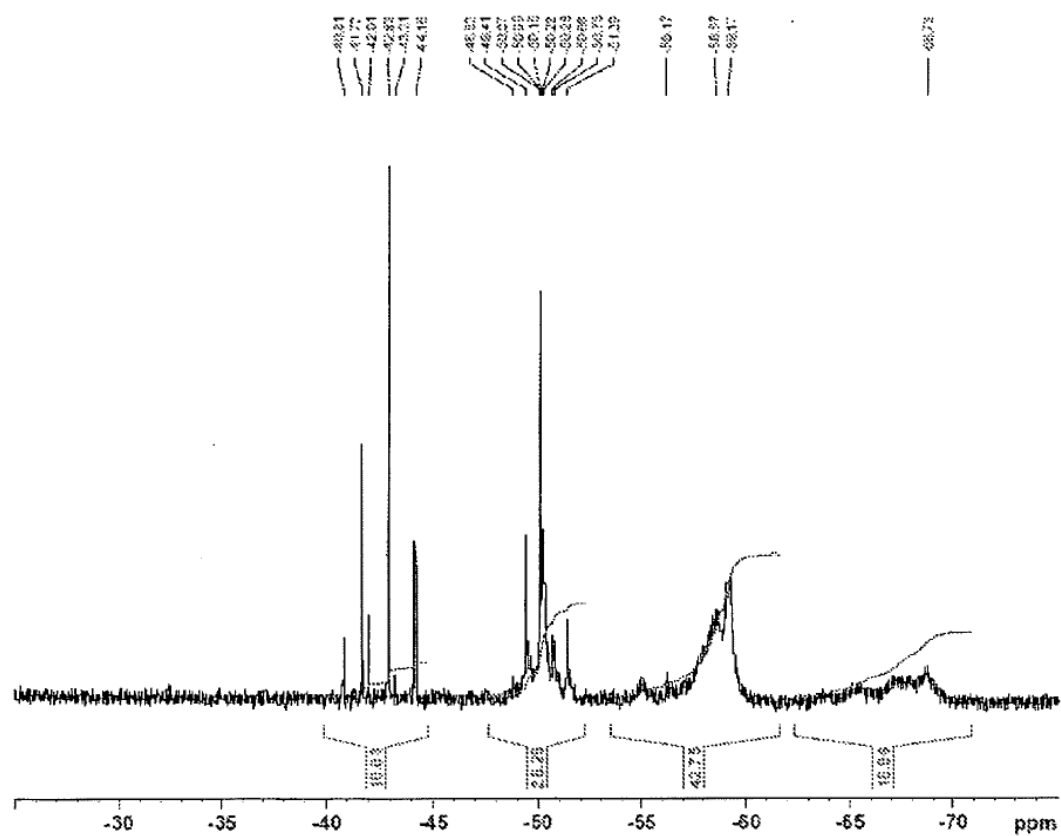


Figura 6c: Espectro de ^{29}Si -RMN con relación al Ejemplo 3

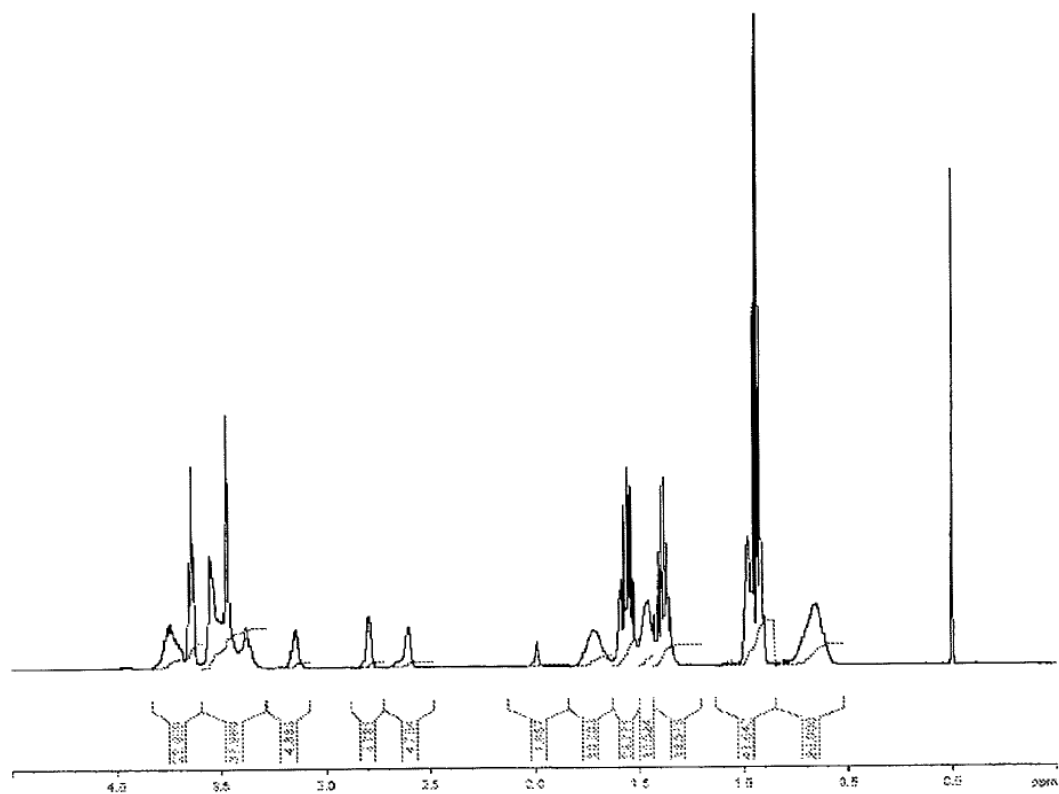


Figura 7a: Espectro de ¹H-RMN con relación al Ejemplo 5

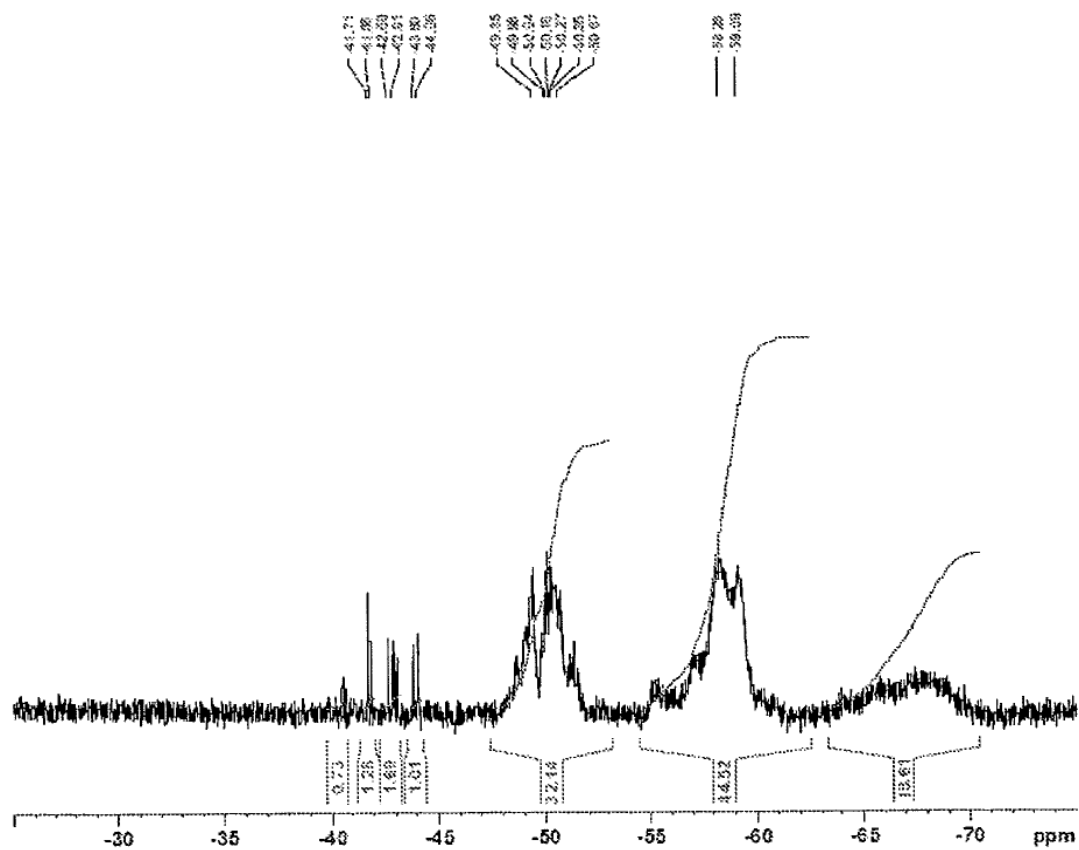
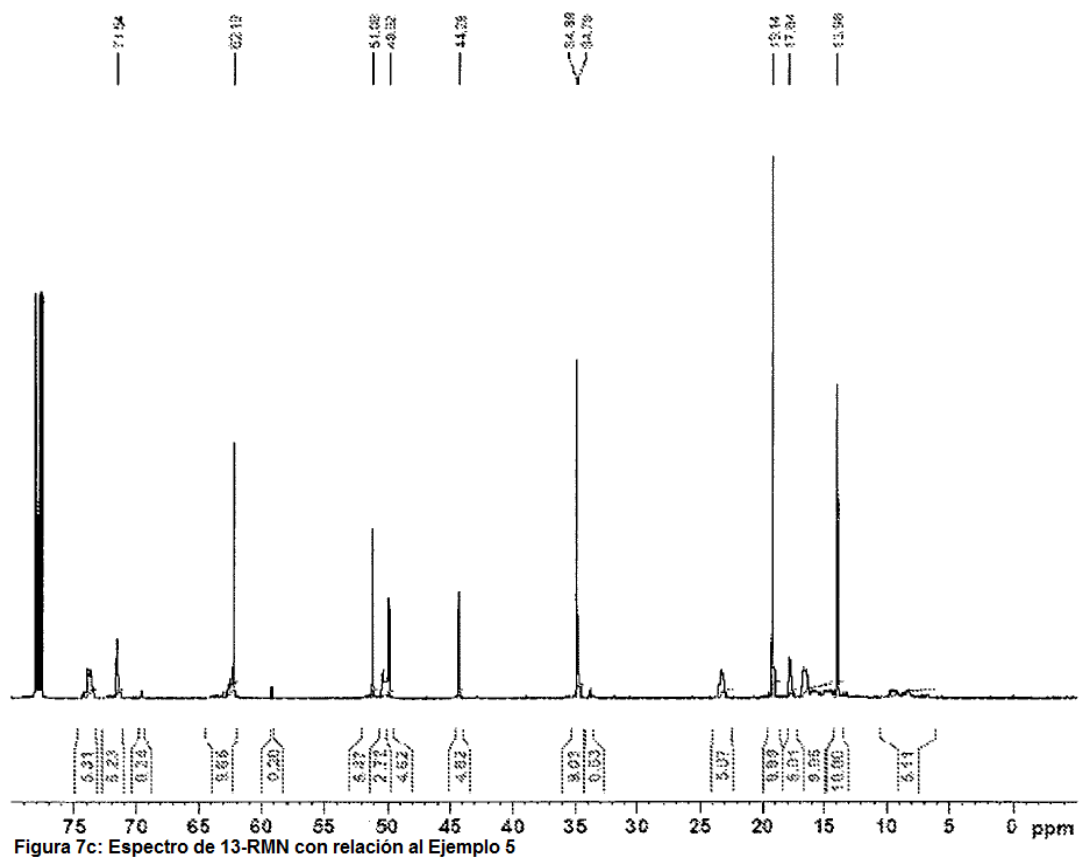


Figura 7b: Espectro de ^{29}Si -RMN con relación al Ejemplo 5



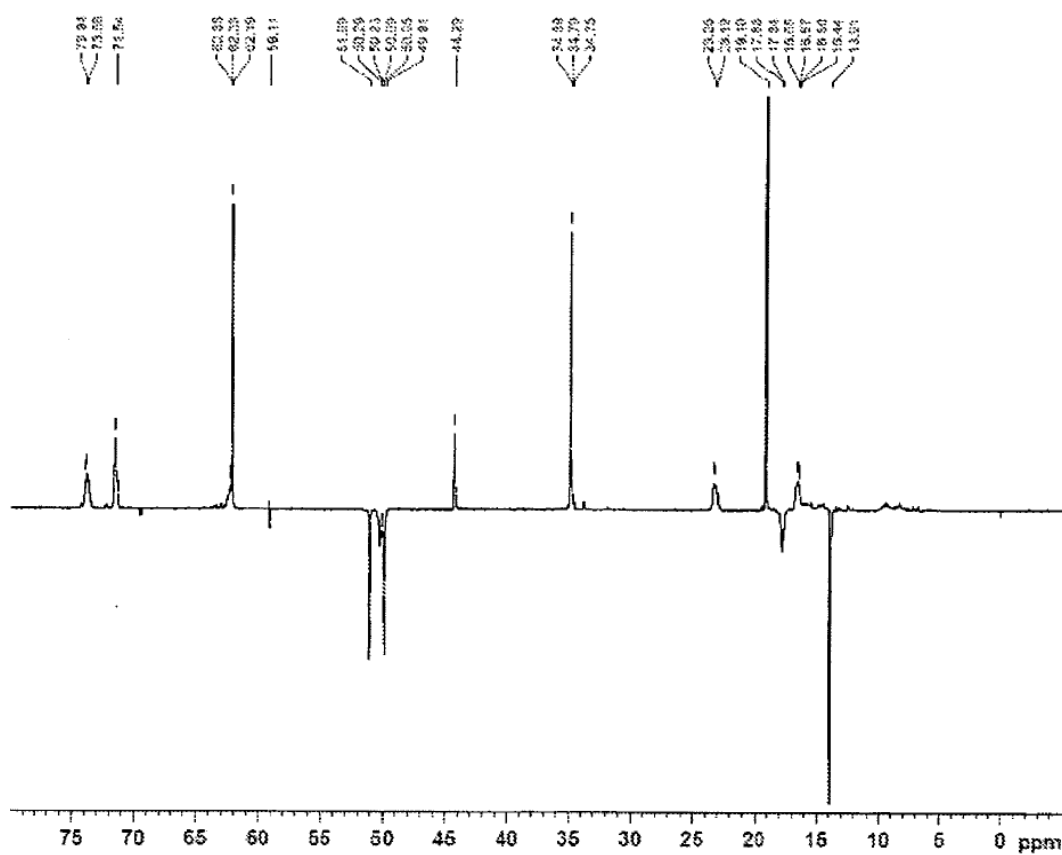
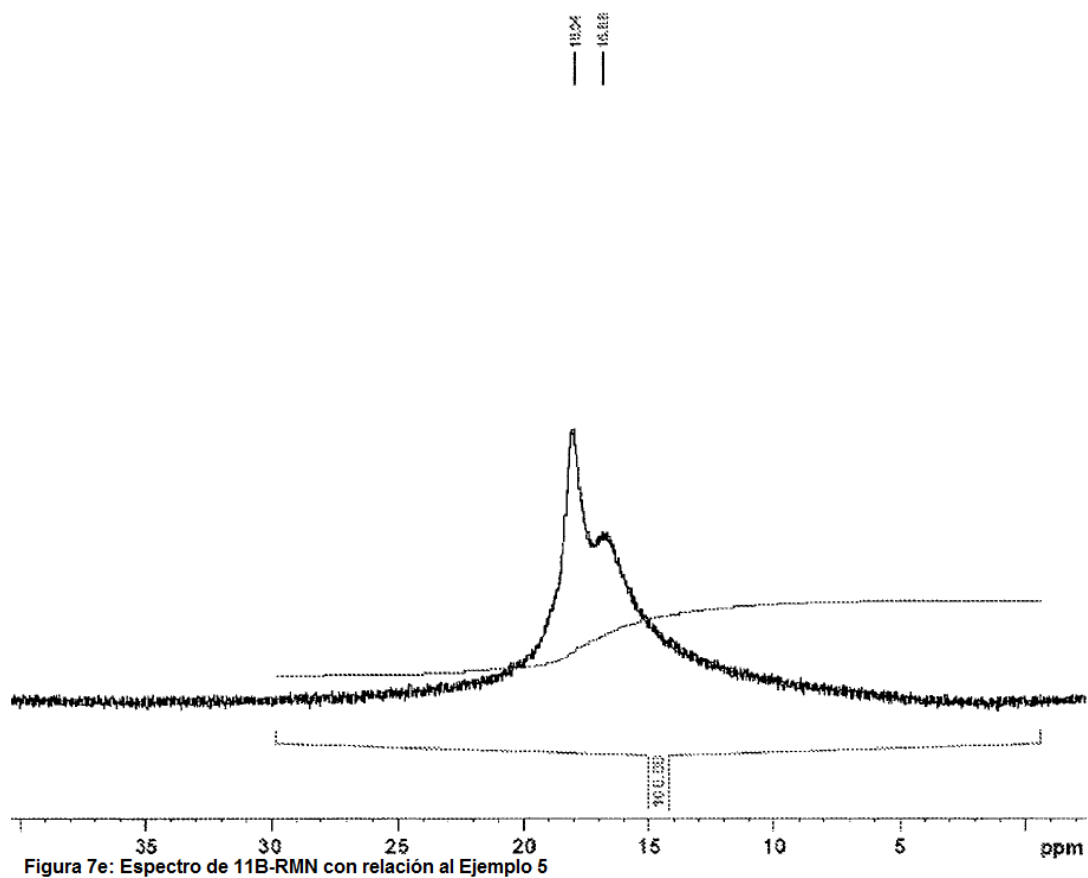


Figura 7d: Espectro de ¹³C-RMN con relación al Ejemplo 5



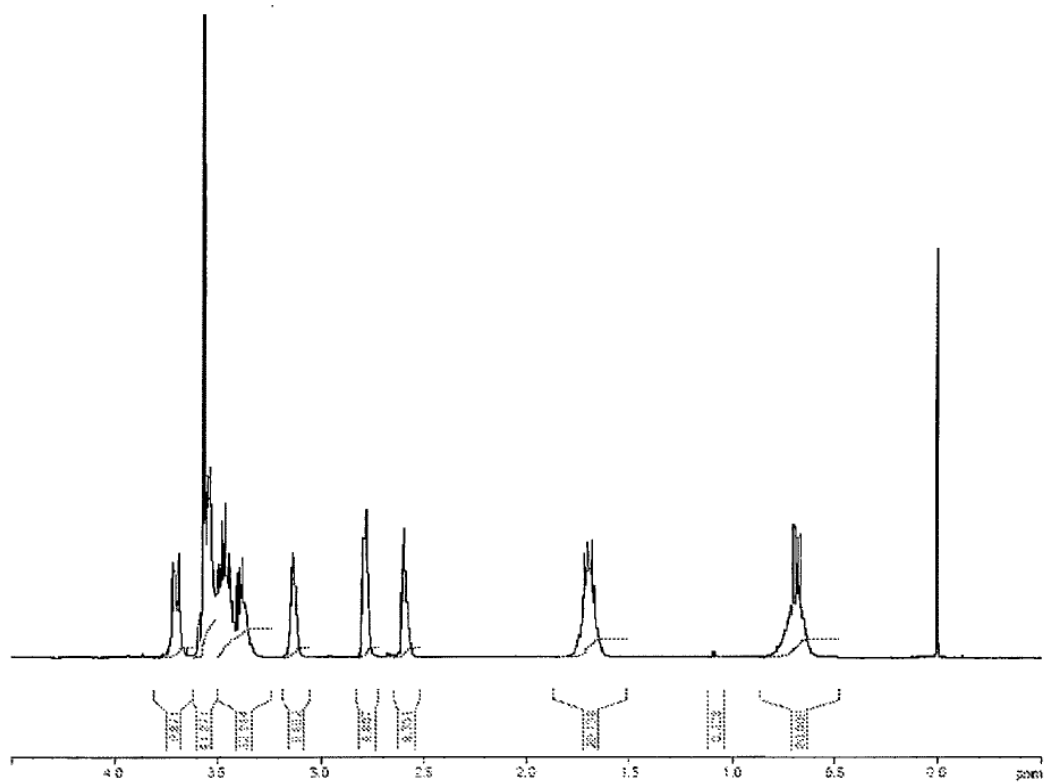


Figura 8a: Espectro de ¹H-RMN con relación al Ejemplo 6

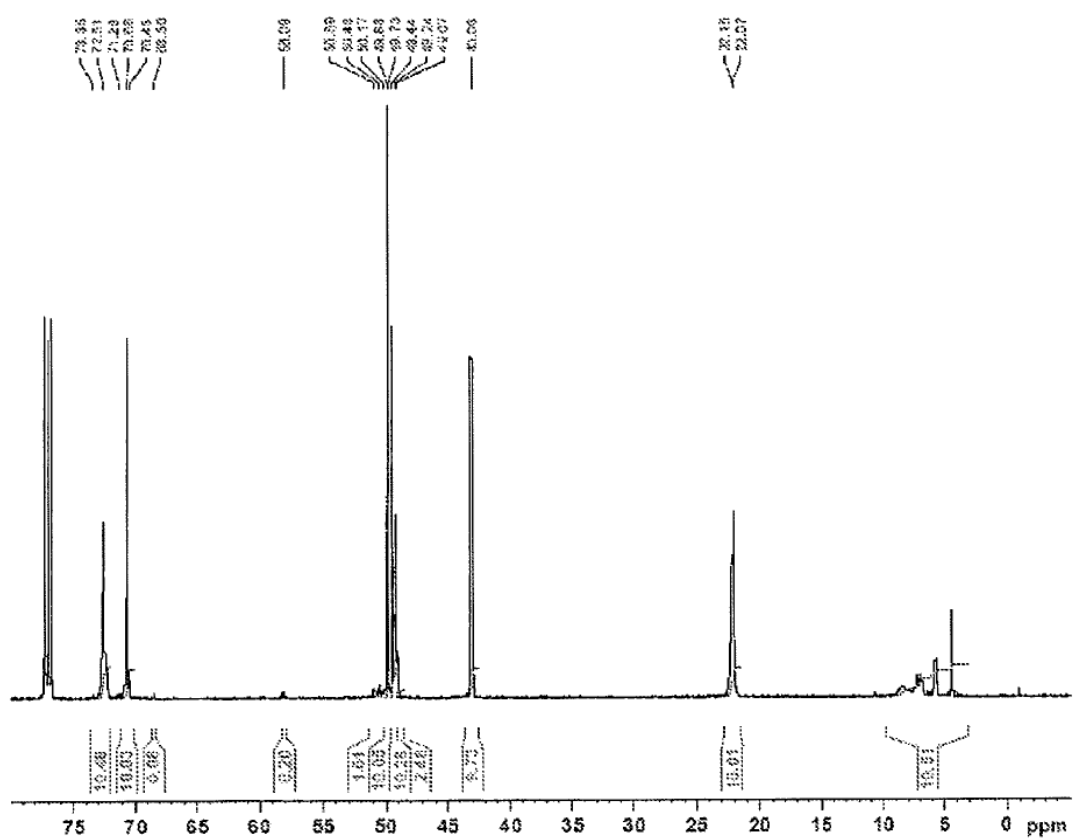


Figura 8b: Espectro de ¹³C-RMN con relación al Ejemplo 6

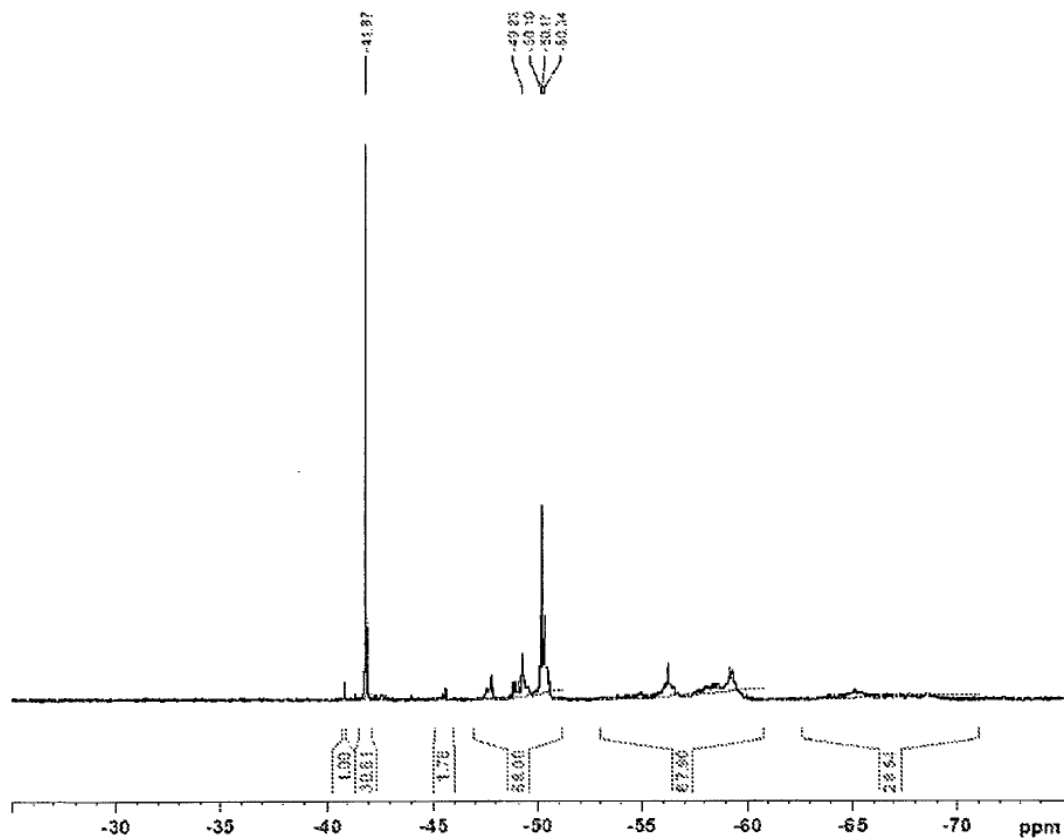


Figura 8c: Espectro de ^{29}Si -RMN con relación al Ejemplo 6

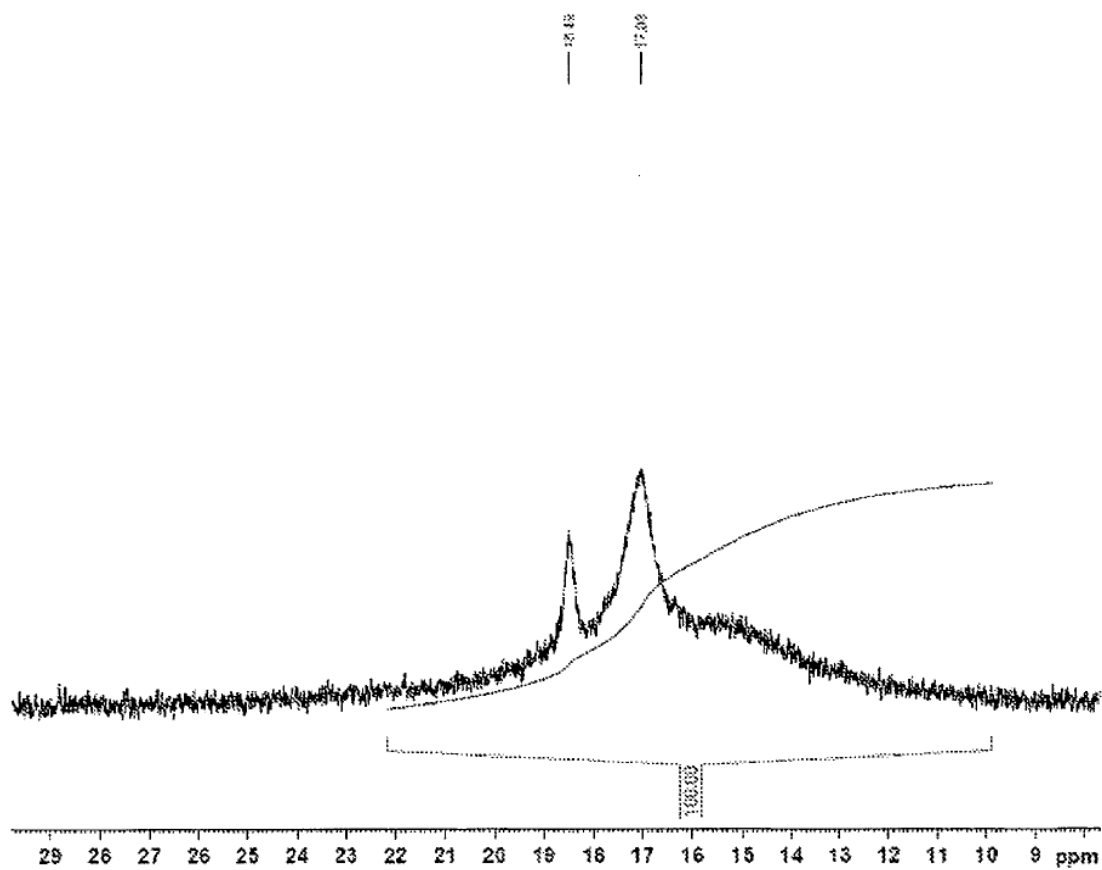


Figura 8d: Espectro de ^{11}B -RMN con relación al Ejemplo 6