

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 183**

51 Int. Cl.:

C08G 77/46 (2006.01)

C08G 77/48 (2006.01)

C08L 83/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2010 E 10167143 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 2289976**

54 Título: **Copolímeros de silicona y poliéter y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

24.07.2009 DE 102009034607

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

26.03.2013

73 Titular/es:

**EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH (100.0%)
Goldschmidtstrasse 100
45127 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**HENNING, FRAUKE;
SCHUBERT, FRANK;
KNOTT, WILFRIED y
DUDZIK, HORST**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 399 183 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

Copolímeros de silicona y poliéter y procedimiento para su preparación

5 La invención se refiere a nuevos copolímeros de silicona y poliéter y a un procedimiento para su preparación, en el que un poliéter modificado con grupos alcoxisililo en posición terminal y/o en posición lateral se hace reaccionar con silanos y/o siloxanos que portan al menos un grupo lábil frente a la hidrólisis, solos o en mezcla con siloxanos que no portan ningún grupo lábil frente a la hidrólisis, en una etapa del procedimiento mediante reacción de hidrólisis y condensación.

10 Los compuestos de acuerdo con la invención representan una nueva clase de copolímeros de silicona y poliéter, en los que la unión del cuerpo de siloxano al poliéter tiene lugar a través de enlaces SiC estables frente a la hidrólisis. Los nuevos compuestos se designan en lo que sigue copolímeros de silicona y poliéter, aun cuando la estructura no abarque eventualmente las características de un éter polímero y/o de una silicona en el sentido habitual. Sin embargo, para el experto en la materia es patente y claramente evidente la coincidencia estructural de elementos con estructura de poliéter y siliconas con los de los nuevos compuestos.

20 En el marco de esta invención, el término "poliéter" comprende tanto poliéter, polieteroles, poliéter-alcoholes, poliéter-ésteres, pero también poliéter-carbonatos, los cuales eventualmente se utilizan de una forma sinónima entre sí. En tal caso, no es necesario que el término "poli" deba ir acompañado, dado que se trata de una pluralidad de funcionalidades éter o de funcionalidades alcohol en la molécula o polímero. Más bien, con ello sólo se indica que están presentes al menos unidades repetitivas de eslabones monómeros individuales o bien composiciones que presentan una masa molar superior y, además, presentan todavía una determinada polidispersidad.

25 El fragmento de palabra "POLI" comprende, en relación con esta invención, no sólo exclusivamente compuestos con al menos 3 unidades repetitivas de uno o varios monómeros en la molécula, sino, en particular, también aquellas composiciones de compuestos que presentan una distribución del peso molecular y, en tal caso, poseen un peso molecular medio de al menos 200 g/mol. En el caso de esta definición se considera la circunstancia de que en el sector de la técnica considerado es habitual designar a compuestos de este tipo ya como polímeros aun cuando no aparenten satisfacer una definición de polímero análogamente a las directrices de la OCDE o REACH.

Estado conocido de la técnica:

35 Poliéter-siloxanos se pueden utilizar de forma versátil, dado que sus propiedades, en particular su equilibrio hidrófilo/hidrófobo, puede verse influenciado y ajustado al valor deseado mediante la elección adecuada del bloque de siloxano o de los bloques de siloxano, por una parte, y mediante la constitución adecuada del bloque de poliéter o de los bloques de poliéter.

40 En el caso de los copolímeros de silicona y poliéter se distingue, en principio, entre sistemas enlazados con SiOC o bien SiC. Mientras que los sistemas enlazados con SiOC lábiles frente a la hidrólisis se pueden preparar mediante reacción de poliéteres hidroxifuncionales con clorosiloxanos o alcoxisiloxanos, los sistemas enlazados con SiC se obtienen mediante la hidrosililación catalizada con metales nobles de poliéteres, la mayoría de las veces insaturados una vez, con hidrógeno-siloxanos. La hidrosililación catalizada con metales nobles de alilpoliéteres se encuentra en competencia con la reacción de transposición de alil-propenilo. Esta reacción secundaria no sólo es indeseada debido a que requiere el empleo de poliéter en exceso y, con ello, va acompañada de una dilución del producto, sino que la degradación hidrolítica de los propenilpoliéteres conduce a la formación de propionaldehído, el cual confiere al producto, entre otros, un olor desagradable.

50 El documento EP 0368195 A1 describe los denominados copolímeros de silicona y poliéter inversos que, en contraposición a las estructuras habituales con un esqueleto de silicona central, presentan un poliéter varias veces insaturado como esqueleto central, el cual en la segunda etapa es modificado mediante hidrosililación con hidrógeno-siloxanos monofuncionales. El poliéter varias veces insaturado se prepara mediante alcoxilación de óxidos de alquileno en mezcla con epóxidos olefinicamente insaturados tales como, por ejemplo, alilglicidiléteres. El epóxido olefínico puede estar distribuido estadísticamente o ser incorporado en la cadena de poliéter a modo de bloque, cadena que, en el caso de una catálisis alcalina, puede estar constituida habitualmente con hasta una longitud de cadena y, con ello, una masa molar de aproximadamente 4000 g/mol. Ciertamente, el documento EP-A1-0 368 195 reivindica un intervalo de pesos moleculares de 650 g/mol hasta 20.000 g/mol, pero se divulgan únicamente poliéteres con pesos moleculares de 1020 g/mol hasta 1640 g/mol. En función de las temperaturas de

reacción y de las concentraciones de catalizador, los dobles enlaces alílicos pueden isomerizarse ya durante la alcoxilación alcalina para formar propeniléteres. Las partes del doble enlace alílicas del poliéter varias veces insaturado, así preparado, pueden hacerse reaccionar a continuación mediante hidrosililación catalizada con metales nobles con silanos o siloxanos SiH-funcionales purificados por destilación. Una ventaja de la enseñanza del documento EP-A1-0 368 195 estriba en que los productos no son diluidos mediante propenilpoliéteres en exceso. La elevada pureza del producto de estos poliéter-siloxanos inversos se da a conocer en el documento EP-A1-0 368 195 con ayuda de los cromatogramas de permeación en gel. A pesar de ello, el documento EP-A1-0 368 195 admite que en el caso de la hidrosililación de los poliéteres varias veces insaturados sólo se hace reaccionar menos del 90% en moles de los grupos alilo y que los grupos insaturados remanentes se presentan en forma de funciones propenilo lábiles frente a la hidrólisis. Con ello, no se resuelve el problema de la afección por el olor por parte de la liberación hidrolítica de propionaldehído. Dado que en el documento EP-A1-0 368 195 no se dan a conocer viscosidades, no se infiere si se produce un desarrollo del peso molecular y, con ello, de la viscosidad por parte de otras reacciones secundarias eventualmente acopladas a la reacción de transposición de alil-propenilo durante la hidrosililación. Tal como es conocido por el experto en la materia, ya el almacenamiento de un poliéter-siloxano con contenido en propenilo a la temperatura ambiente conduce a un desarrollo de la masa molar y a la formación de olor. Con el fin de mejorar la estabilidad al almacenamiento y evitar la afección por el olor, el estado conocido de la técnica divulga diversos procedimientos de desodorización los cuales, en calidad de una etapa adicional del procedimiento, incrementan los costes.

El documento EP-A1-0 506 086 describe la preparación de copolímeros de silicona y poliéter inversos en un procedimiento en dos etapas. En la primera etapa se hidrosilila un poliéter varias veces insaturado con trietoxisilano. El poliéter alcoxisilil-funcional obtenido se hace reaccionar entonces, bajo condiciones hidrolíticas, con trimetilclorosilano bajo desprendimiento de gas de cloruro de hidrógeno. También conforme a la enseñanza del documento EP-A1-0 506 086 solamente se hidrosilila el 85% en moles de los grupos alilo. En comparación con una hidrosililación en una etapa de $((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_3\text{SiH}$, mencionado brevemente como M3T', a poliéter varias veces insaturado, el procedimiento en dos etapas ofrece, a través de la etapa intermedia del poliéter alcoxisilil-funcional, ciertamente rendimientos globales superiores, pero en la etapa de hidrosililación se han de registrar pérdidas de rendimiento equiparables a la enseñanza del documento EP-A1-0 368 195 por parte de la reacción de transposición de alil-propenilo. Ciertamente, la afección por el mal olor del producto final puede haberse reducido debido a las condiciones hidrolíticas de la segunda etapa y el tratamiento por destilación, pero en este caso no se trata de una reacción altamente selectiva que conduzca a productos muy puros, dado que el grado de modificación del copolímero de silicona y poliéter sólo puede ser ajustado de forma indirecta mediante la receta y, además, depende fuertemente de las oscilaciones del proceso en la hidrosililación y en la magnitud, ligada con ello, de las reacciones secundarias. Tal como demuestra el Ejemplo II dado a conocer en el documento EP-A1-0 506 086, ya en la etapa de hidrólisis se obtiene un producto viscoso el cual sigue siendo viscoso después de la reacción con trimetilclorosilano dado a conocer en el Ejemplo III. Dado que no se divulgan viscosidades, no se infiere si en la segunda etapa tiene lugar un aumento o una disminución de la viscosidad del producto ya viscoso. Tal como resulta habitual para el experto en la materia, los aumentos en la viscosidad en el caso de reacciones son un indicio de un desarrollo de la masa molar, bien haya sido provocado esto por una prolongación intencionada de la cadena o bien también por una reticulación no intencionada de cadenas de polímeros en una reacción secundaria. Otros inconvenientes técnicos del proceso del procedimiento divulgado en el documento EP-A1-0 506 086 resultan del desprendimiento de gas de cloruro de hidrógeno a partir de una disolución alcohólica. El gas de escape fuertemente corrosivo debe ser recogido en dispositivos de lavado. En la medida en que en el gas de escape estén contenidos también compuestos orgánicos de cloro como productos secundarios, el aire de escape debe ser purificado adicionalmente.

Polímeros alcoxisilil-funcionales de la estructura química más diversa encuentran aplicación, entre otros, como pegamentos y materiales de estanqueidad reactivos y curables en presencia de la humedad, en calidad de agentes aglutinantes, como agentes de revestimiento y de modificación de la superficie para los sustratos inorgánicos y orgánicos más diversos, entre ellos, p. ej., partículas, fibras, tejido y estructuras planas de todo tipo, así como también como materias primas para espumas en bote exentas de isocianato (materiales de estanqueidad y pegamentos espumables).

En el caso de un tipo particularmente extendido de polímeros alcoxisilano-funcionales se trata de pre-polímeros terminados en alcoxisilano. Éstos pueden estar constituidos por diferentes eslabones. Habitualmente, estos pre-polímeros poseen una cadena principal orgánica, es decir, están constituidos, por ejemplo, por poliuretanos, poliéteres, poliésteres, poliácridatos, poli(ésteres vinílicos), copolímeros de etileno y olefina, copolímeros de estireno y butadieno o poliolefinas, descritos, p. ej., en los documentos WO 2005/100482, EP-A1-1967550, US 7.365.145, US 3.627.722, US 3.632.557, así como en el documento US 3.971.751. Junto a ellos, están también

difundidos, sin embargo, sistemas cuya cadena principal se compone en su totalidad o al menos en parte de organosiloxanos descritos, entre otros, en el documento WO 96/34030.

La reacción de poliéteres alcoxisil-funcionales con silanos o siloxanos conduce a revestimientos en el estado conocido de la técnica en el sentido de un endurecimiento del material reactivo. Ejemplos de ello son el documento JP 2005113063 o el documento JP 11012473.

Con el fin de efectuar una buena reticulación intermolecular durante el endurecimiento se utilizan la mayoría de las veces silanos trialcóxi-funcionales tales como, por ejemplo, metiltrietoxisilano, en parte también en mezcla con dimetildietoxisilano, y/o silanos tetraalcóxi-funcionales tales como tetraetoxisilano, o también sus hidrolizados. Dado que la energía de unión molar de un enlace silicio-oxígeno con 444 kJ/mol (fuente: Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101ª edición, pág. 141) se encuentra claramente por encima de la energía de unión de un enlace carbono-oxígeno de 358 kJ/mol, se prefiere termodinámicamente la constitución de una red macromolecular.

La pluralidad de los accesos de síntesis descritos a pre-polímeros terminados en alcoxisilano divulga únicamente la funcionalización silano en los extremos de la cadena de los pre-polímeros. La solicitud de patente DE 10 2008 000360.3, todavía no publicada, describe un procedimiento para la preparación de poliéteres alcoxisil-funcionales que permite una funcionalización de silano tanto en la cadena polímera como también en el extremo de la cadena.

La misión de la presente invención consistía, por consiguiente, en crear, mediante un procedimiento de síntesis básicamente distinto, acceso a nuevos poliéteres exentos de grupos propenil-éter, modificados con grupos alcoxisililo, grupos alcoxisiloxanilo y/o grupos siloxanilo – individualmente o en mezcla entre sí - .

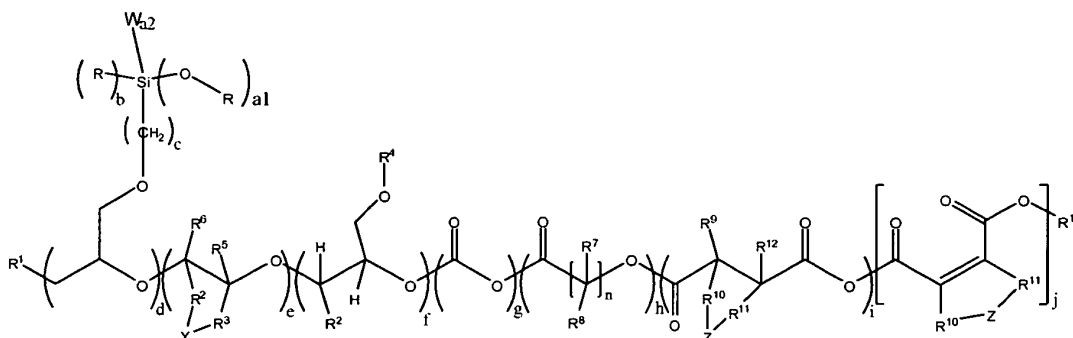
Otra misión de la presente invención es la habilitación de un procedimiento para la preparación de estos nuevos copolímeros de silicona y poliéter en forma de compuestos estables al almacenamiento que estén exentos de productos secundarios perturbadores.

Estabilidad al almacenamiento en el sentido de la presente invención significa que la viscosidad del producto final, en el caso de exclusión de agua y almacenamiento a la temperatura ambiente, al cabo de un año no presenta todavía ningún aumento significativo de la viscosidad de más del 20% del valor inicial. Esto es importante, particularmente, para productos de elevado peso molecular con masas molares superiores a 10.000 g/mol, preferiblemente superiores a 20.000 g/mol, dado que la viscosidad de partida de estos productos ya es tan elevada que para su gelificación sólo se requiere de una cantidad mínima y espectroscópicamente no detectable de cadenas reticulantes.

La constitución de la viscosidad está condicionada, por ejemplo, por la gelificación, desencadenada por reacciones de hidrólisis y condensación intermoleculares de los grupos alcoxisililo o mediante reacciones secundarias o reticulantes en presencia de grupos propeniléter.

Los problemas se resuelven mediante la preparación de nuevos copolímeros de silicona y poliéter de la fórmula (1) con una estructura química inversa, hasta ahora no susceptible de ser preparada.

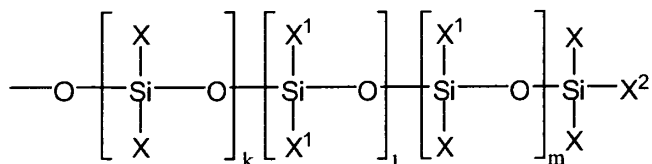
Objeto de la presente invención son compuestos exentos de grupos propenil-éter que corresponden a copolímeros de silicona y poliéter conforme a la fórmula (1)



Fórmula (1) – véase también la Figura 1

en donde

- a1 es un número entero de 0, 1 ó 2,
a2 es un número entero de 1, 2 ó 3,
b es un número entero de 0, 1 ó 2, preferiblemente 0 ó 1, de manera particularmente preferida es 0, y la
5 suma de a1, a2 y b es igual a 3,
c es un número entero de 0 a 22, preferiblemente de 0 a 12, de manera particularmente preferida de 0 a 8, de manera muy particularmente preferida de 0 a 4 y, en particular, es igual a 1 ó 3,
d es un número entero de 1 a 500, preferiblemente 1 a 100, de manera particularmente preferida 2 a 20 y de manera muy particularmente preferida 2 a 10,
10 e es un número entero de 0 a 10.000, preferiblemente 1 a 2000, de manera particularmente preferida 2 a 2000 y, en particular, de 2 a 500,
f es un número entero de 0 a 1.000, preferiblemente 0 a 100, de manera particularmente preferida 0 a 50 y, en particular, de 0 a 30,
g es un número entero de 0 a 1.000, preferiblemente 0 a 200, de manera particularmente preferida 0 a 100 y, en particular, de 0 a 70,
15 h, i y j, independientemente uno de otro, son números enteros de 0 a 500, preferiblemente de 0 a 300, de manera particularmente preferida de 0 a 200 y, en particular de 0 a 100,
n es un número entero 2 y 8
y
20 R, independientemente uno de otro, representa uno o varios radicales iguales o diferentes, elegidos de radicales alquilo con 1 a 20, en particular 1 a 6 átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados, insaturados una vez o varias veces, o grupos halógeno-alquilo con 1 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente, R corresponde a grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo y sec-butilo; así como,
R¹ es un grupo hidroxilo o un radical oxi-orgánico con 1 a 1.500 átomos de carbono, saturado o insaturado,
25 lineal, ramificado o cíclico, o adicionalmente sustituido, en donde la cadena puede estar interrumpida también por heteroátomos tales como O, S, Si o N, o es un radical que contiene un sistema oxi-aromático, o R¹ es un grupo éter-funcional insaturado, en el que ningún doble enlace C-C está en posición β con respecto a un oxígeno, o dobles enlaces C-C se presentan de manera particularmente preferida sólo en posición terminal, preferiblemente es un grupo alcoxi, arilalcoxi o alquilarilalcoxi y, en particular, un
30 radical poliéter, en el que la cadena de carbonos puede estar interrumpida por átomos de oxígeno, o es un grupo oxi-aromático condensado una vez o varias veces, o es un radical orgánico con contenido en silicona, eventualmente ramificado,
R² o R³ son iguales o también, independientemente uno de otro, son H y/o un radical hidrocarbonado saturado y/o insaturado una vez y/o varias veces, también adicionalmente sustituido, eventualmente
35 monovalente o polivalente, en donde los radicales R² y R³ pueden estar puenteados de forma cicloalifática a través del fragmento Y;
Y puede no estar presente o bien puede ser un puente metileno con 1 ó 2 unidades metileno;
si Y no está presente, entonces el radical hidrocarbonado para R² o R³ es, independientemente uno de otro, un radical con 1 a 20 átomos de carbono, lineal o ramificado;
40 R⁵ o R⁶ son iguales o también, independientemente uno de otro, son H y/o un radical hidrocarbonado monovalente saturado y/o insaturado una vez y/o varias veces, también adicionalmente sustituido;
R⁴ corresponde a un radical alquilo de 1 a 24 átomos de carbono, lineal o ramificado, o a un radical aromático o cicloalifático que eventualmente puede portar grupos alquilo por su parte;
R⁷ y R⁸ son, independientemente uno de otro, hidrógeno, grupos alquilo, alcoxi, arilo o aralquilo,
45 R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² son, independientemente uno de otro, hidrógeno, grupos alquilo, alquenilo, alcoxi, arilo o aralquilo, en donde el radical hidrocarbonado puede estar puenteadado a través del fragmento Z de un modo cicloalifático o aromático, y Z puede representar tanto un radical alquilenos como también alquenileno divalente,
R¹³ es hidrógeno o W, de manera particularmente preferida es hidrógeno,
50 W representa un radical sililo o siloxanilo organo-modificado, lineal o ramificado o cíclico de la fórmula (2)



Fórmula (2)

en donde

- 5 k es un número entero de 0 a 200, preferiblemente de 0 a 50 y, en particular, de 0 a 5,
 l es un número entero de 0 a 200, preferiblemente de 0 a 50 y, en particular, de 0 a 5,
 m es un número entero de 0 a 200, preferiblemente de 0 a 50 y, en particular, de 0 a 5,
 X es un radical hidrocarbonado con 1 a 20 átomos de carbono, lineal, cíclico o ramificado, alifático o
 10 aromático, saturado o insaturado, el cual puede contener eventualmente heteroátomos tales como
 oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, pero que preferiblemente es un grupo metilo,
 X¹ es hidrógeno o un radical hidrocarbonado con 1 a 20 átomos de carbono, lineal, cíclico o ramificado,
 alifático o aromático, saturado o insaturado, y puede contener heteroátomos tales como oxígeno,
 nitrógeno, fósforo o azufre, pero es distinto de X,
 X² es X, X¹ o un grupo alcoxi,
 15 con la condición de que la suma de los fragmentos d a j sea mayor o igual a 3 cuando R¹ se componga sólo de un
 monómero u oligómero, y con la condición de que los fragmentos con los índices d, e, f y/o h puedan ser
 libremente permutables entre sí así como los fragmentos con los índices k, l y/o m puedan ser libremente
 permutables entre sí, es decir, dentro de la cadena de poliéter o bien de la cadena de siloxano puedan ser
 20 intercambiados uno con otro y puedan presentarse distribuidos estadísticamente uno junto a otro a modo de
 bloque a elección y, con ello, puedan ser intercambiados entre sí en la secuencia dentro de la cadena polímera.

Las distintas unidades monómeras tanto de los fragmentos con los índices d a f y h como k a m como también la
 cadena de polioxialquileo eventualmente presente del sustituyente R¹ pueden estar constituidas a modo de
 bloques entre sí o bien pueden someterse a una distribución estadística.

25 Estos nuevos compuestos, designados en lo que sigue copolímeros de silicona y poliéter, también pueden
 obtenerse, exentos de gelificación, a partir de polímeros orgánicos con elevada funcionalidad alcoxisililo, con una
 densidad de funcionalidad de hasta 4 equivalentes trialcoxisililo por cada 1000 g/mol mediante reacciones de
 hidrólisis y condensación completas o parciales a elección de los grupos alcoxisililo ligados al polímero con silanos
 30 reactivos, preferiblemente alcoxi- o aciloxi-silanos, monómeros hidrolíticamente disociables, eventualmente otros
 compuestos de silicio reactivos así como agua y, en caso necesario, en presencia de un catalizador. Los nuevos
 compuestos, asimismo de acuerdo con la invención, representan una nueva clase de copolímeros de silicona y
 poliéter en los que la unión del cuerpo de siloxano al poliéter tiene lugar a través de enlaces SiC estables frente a
 la hidrólisis.

35 Es una característica diferencial particular y una ventaja técnica de esta nueva clase de copolímeros de silicona y
 poliéter frente a poliéter-siloxanos técnicos habitualmente obtenidos a través de vía de la hidrosililación catalizada
 con metales nobles que no contengan los denominados poliéteres en exceso, los cuales, en productos preparados
 de manera convencional, suponen la mayoría de las veces el 20-40% en peso del producto total y que no confieran
 40 al sistema una hidrofiliya a menudo indeseadamente elevada en aplicaciones de tensioactivos. Los silicona-
 poliéteres de acuerdo con la invención representan, por consiguiente, en relación con la ausencia de porciones de
 poliéter orgánicas libres, nuevos copolímeros. Su composición química y, con ello, su equilibrio hidrófilo-hidrófobo
 se pueden controlar dentro de amplios intervalos a través de la elección flexible de las condiciones de síntesis. Así,
 45 la longitud y disposición del cuerpo de siloxano hidrófobo y de la parte de poliéter, la mayoría de las veces más
 hidrófila, puede ajustarse de manera reproducible dentro de amplios intervalos.

Otra ventaja de esta nueva clase de copolímeros de silicona y poliéter consiste en que ninguna reacción
 secundaria conduce a la formación de propeniléteres que, en el caso de almacenamiento del producto y bajo la
 acción de la humedad del aire, son descompuestos hidrolíticamente. Por lo tanto, no se libera ningún
 propionaldehído que pudiera conducir a un olor indeseado del producto.

50 De manera distinta a los silicona-poliéteres preparados habitualmente a través de hidrosililación, el procedimiento
 de acuerdo con la invención ofrece, además de ello, acceso a silicona-poliéteres portadores de grupos alcoxisililo

reactivos, cuya parte poliéter está funcionalizada con grupos alcoxisililo y/o alcoxisiloxanilo reticulables hidrolíticamente. En el caso de una elección adecuada de las condiciones de reacción en el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención tal como, por ejemplo, una dimensión sub-estequiométrica con respecto a los grupos trialcóxisililo de monoalcóxisilano y agua de menos de tres equivalentes de monoalcóxisilano y menos de 1,5 moles de agua por cada equivalente de trialcóxisililo, se obtienen así silicona-poliéteres reactivos hidrolizables, cuyo contenido en silicona puede ser ajustado a través del grado de reacción de los grupos alcoxisililo para formar grupos siloxanilo.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que la reacción hidrolítica, catalizada con ácidos y/o catalizada con complejos de metales, de poliéteres alcoxisilil-funcionales con silanos reactivos tales como alcoxisilanos y/o siloxanos conduce a copolímeros de silicona y poliéter inversos exentos de grupos propeniléter. Los contenidos en propenilo se determinan por espectroscopía de ^1H -RMN y, en el caso de la presente invención, se encuentran en contenidos menores que 1% en peso, preferiblemente menores que 0,1% en peso de las porciones de doble enlace C-C.

Durante la reacción no se constituyen nuevos dobles enlaces C-C y no se ve afectada la porción de dobles enlaces C-C en el polímero.

La reacción hidrolítica, catalizada con ácidos y/o catalizada con un complejo de metales, descrita de acuerdo con la invención, es sorprendente para el experto en la materia y no era de modo alguno previsible, ya que el estado conocido de la técnica sólo conoce la amplia gelificación mediante reticulación intermolecular de poliéteres alcoxisilil-funcionales, silanos reactivos tales como alcoxisilanos o alcoxisiloxanos en presencia de agua.

Dado que en los alcoxisilanos y en los siloxanos en comparación con los clorosilanos ya está presente un enlace silicio-oxígeno, es de esperar que reacciones con alcoxisilanos y poliéteres alcoxisilil-funcionales discurran más lentamente que las reacciones con clorosilanos y, además, estén acompañadas de reacciones secundarias tales como, por ejemplo, la gelificación mediante reticulación intermolecular entre los poliéteres alcoxisilil-funcionales. Tanto más sorprendente es el hallazgo aquí divulgado de que mediante una reacción hidrolítica, catalizada con ácidos y/o catalizada con un complejo de metales, de poliéteres alcoxisilil-funcionales con alcoxisilanos y/o siloxanos se obtengan productos exentos de gelificación.

Según el procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen copolímeros de silicona y poliéter de la fórmula (1) mediante reacciones de hidrólisis y condensación de grupos alcoxisililo ligados a polímero de un polímero orgánico, en particular de un poliéter alcoxisilil-funcional.

Otro objeto de la invención son preferiblemente copolímeros de silicona y poliéter de acuerdo con la fórmula (1), con la condición de que R^1 sea un radical hidroxilo o un radical oxi-orgánico saturado, eventualmente ramificado, o esté insaturado, pero que no contenga ningún doble enlace C-C no aromático en posición β con respecto a un oxígeno.

Por consiguiente, otro objeto de la invención son también, de manera particularmente preferida, copolímeros de silicona y poliéter de acuerdo con la fórmula (1), con la condición de que R^1 sea un radical alcoxi o poliéter saturado.

Los poliéteres modificables de acuerdo con la invención con agua y con al menos un silano monómero reactivo y, eventualmente, otros compuestos de silicio bajo condiciones eventualmente equilibrantes modificantes en sus grupos alcoxisililo, denominados en lo que sigue silil-poliéteres, son compuestos de la fórmula (3). Silil-poliéteres de este tipo pueden obtenerse mediante reacción de alcoxilación catalizada con cianuro doble de metal (DMC) de silanos epoxi-funcionales y eventualmente otros epóxidos en un compuesto de partida $\text{R}^1\text{-H}$ (4) OH-funcional.

La preparación y los tipos de estructura epóxido empleables se describen ampliamente en el documento DE 10 2008 000360.3 no previamente divulgado. Los compuestos, así preparados, contienen las funciones alcoxisililo modificables a elección en posición terminal, también aisladas, acumuladas en forma de bloque o bien también dispersadas de forma estadística en la cadena de polioxialquilenos.

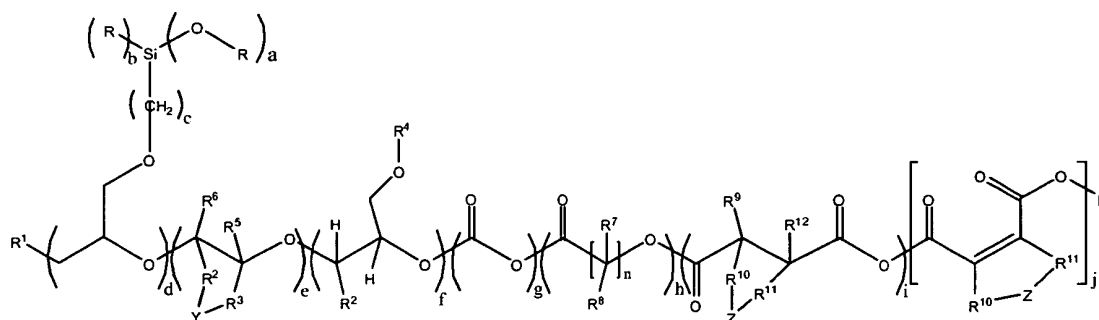
Los silil-poliéteres de la fórmula (3) se distinguen porque en relación con su constitución estructural y masa molar pueden prepararse de forma preestablecida y reproducible. La secuencia de las unidades monómeras puede configurarse de manera variable dentro de amplios límites. Monómeros de epóxido pueden disponerse uno junto a otro a modo de bloques de forma arbitraria o estar incorporados estadísticamente en la cadena polímera. Los

fragmentos incorporados en la cadena polímera resultante mediante la reacción bajo apertura del anillo de los componentes de la reacción pueden ser libremente permutables entre sí en su secuencia, con la limitación de que en la estructura poliéter estén presentes anhídridos cíclicos (índices i y j) así como dióxido de carbono (índice g) insertados de forma estadística, es decir, no en bloques homólogos.

Si en la alcoxilación conforme al documento DE 10 2008 000360.3 se emplean como monómero alcoxisilanos varias veces epoxi-funcionales, resultan silil-poliéteres de la fórmula (3) que forman redes altamente funcionalizadas en las que cadenas de poliéter están enlazadas entre sí a través de puentes $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_c-\text{Si}-(\text{CH}_2)_c-\text{O}-\text{CH}_2-$ que en cada caso parten de R^1-H y que en su secuencia contienen fragmentos libremente permutables que fueron incluidos en la cadena polímera resultante mediante la reacción bajo apertura del anillo de los componentes de la reacción. Se forman por lo tanto, estructuras altamente complejas y altamente funcionalizadas. También aquí las funcionalidades se pueden ajustar de forma preestablecida a un sector de aplicación deseado. El grado de reticulación y la complejidad de las estructuras polímeras obtenidas aumentan con la funcionalidad epoxi creciente de los monómeros de sililo. Se prefieren muy particularmente como monómeros 3-glicidiloxialquiltrialcoxisilanos.

En tal caso, los fragmentos, que fueron incluidos en la cadena polímera resultante mediante la reacción bajo apertura del anillo, se presentan distribuidos en el marco de las definiciones que anteceden a modo de bloque o distribuidas estadísticamente, no sólo en la cadena de una unidad estructural de poliéter, sino también distribuidas estadísticamente a través de la pluralidad de las unidades estructurales de poliéter formadas y unidas entre sí a través de puentes $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_c-\text{Si}-(\text{CH}_2)_c-\text{O}-\text{CH}_2-$. La variedad de las variaciones estructurales de los productos del procedimiento no permite, con ello, ninguna descripción formulística absolutamente inequívoca.

Preferiblemente, en calidad de sililpoliéteres se emplean los de la fórmula (3) que se forman partiendo de un compuesto de partida R^1-H



(3) – véase también la figura 2

en donde

a es un número entero de 1 a 3, preferiblemente 3,

b es un número entero de 0 a 2, preferiblemente 0 a 1, de manera particularmente preferida es 0, y la suma de a y b es igual a 3, los índices

c, d, e, f, g, h, i y j, así como los radicales R , R^1 a R^{12} así como Y y Z corresponden a los significados definidos en la fórmula (1).

Las distintas unidades monómeras tanto de los fragmentos con los índices d a f y h como también de la cadena de polioxialquileo eventualmente presente del sustituyente R^1 pueden estar constituidas a modo de bloque entre sí o bien pueden someterse también a una distribución estadística.

Por compuestos de partida se entienden sustancias que forman el comienzo (inicio) de la molécula de poliéter (3) a preparar, la cual se obtiene mediante la reacción de transposición de monómeros epóxido-funcionales.

R^1 es un fragmento que procede del iniciador o de los compuestos de partida para la reacción de alcoxilación conforme a la fórmula (4)



(4)

(el H pertenece al grupo OH de un alcohol o de un compuesto fenólico) en donde el iniciador de la fórmula (4) se puede emplear solo o en mezclas entre sí y presenta al menos un grupo hidroxilo reactivo; por consiguiente, el iniciador puede ser también agua.

En calidad de compuestos de partida R^1 -H (4) OH-funcionales se emplean preferiblemente compuestos con masas molares de 18 (agua) a 10.000 g/mol, en particular 50 a 2000 g/mol y con 1 a 8, preferiblemente 1 a 4 grupos hidroxilo.

Preferiblemente, como iniciadores de la fórmula (4) se emplean aquellos en los que R^1 es un grupo hidroxilo o un radical oxi-orgánico con 1 a 1.500 átomos de carbono, saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico o adicionalmente sustituido, que eventualmente también puede estar interrumpido por heteroátomos tales como O, S, Si o N, o un radical con contenido en un sistema oxi-aromático; o R^1 es un grupo éter-funcional insaturado, en el que ningún doble enlace C-C está en posición β con respecto a un oxígeno, o los dobles enlaces C-C se presentan sólo en posición terminal de manera particularmente preferida, de preferencia un grupo alcoxi, arilalcoxi o alquilarilalcoxi y, en particular, un radical poliéter, en el que la cadena de carbonos puede estar interrumpida por átomos de oxígeno, o un grupo oxi-aromático condensado una vez o varias veces o un radical orgánico con contenido en silicona eventualmente ramificado.

Además, R^1 -H puede representar un siloxano oxialquilo-funcional o un poliéter siloxano oxi-funcional.

La longitud de la cadena de los radicales poliéter que presentan grupos alcoxi, arilalcoxi o alquilarilalcoxi empleables como compuesto de partida es arbitraria. Preferiblemente, el grupo poliéter, alcoxi, arilalcoxi o alquilarilalcoxi contiene 1 a 1.500 átomos de carbono, de manera particularmente preferida 2 a 300 átomos de carbono, en particular 2 a 100 átomos de carbono.

Se prefieren los compuestos de la fórmula (4) elegidos del grupo de los alcoholes, polieteroles o fenoles. Preferiblemente, como compuesto de partida se emplea un poliéter-alcohol o alcohol R^1 -H monovalente o polivalente (el H pertenece al grupo OH del alcohol o fenol) o también agua.

Ventajosamente, se utilizan polieteroles de bajo peso molecular con 1 a 8 grupos hidroxilo y masas molares de 50 a 2000 g/mol que, por su parte, fueron preparados previamente mediante alcoxilación catalizada por DMC, en calidad de compuestos iniciadores (4).

A modo de ejemplo para compuestos de la fórmula (4) se pueden mencionar agua, alcohol alílico, butanol, octanol, dodecanol, alcohol estearílico, 2-etilhexanol, ciclohexanol, alcohol bencílico, etilenglicol, propilenglicol, di-, tri- y poli-etilenglicol, 1,2-propilenglicol, di- y poli-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, sorbita, celulosa-azúcar, lignina o también otros compuestos que se basan en sustancias naturales y portadores de grupos hidroxilo.

Junto a compuestos con grupos OH alifáticos y cicloalifáticos se adecuan compuestos arbitrarios con 1 a 20 funciones OH fenólicas. A ellos pertenecen, por ejemplo, fenol, alquil- y aril-fenoles, bisfenol A y novolacas.

Los sililpoliéteres de la fórmula (3) se componen de cadenas sustituidas con grupos alcoxisililo que, mediante la elección de los fragmentos d a j, de manera correspondiente a los fragmentos incluidos en la cadena polímera mediante la reacción bajo apertura del anillo de los componentes de la reacción, están altamente funcionalizados de manera preestablecida y, con ello, pueden ajustarse a los sectores de aplicación más diversos.

Los índices reproducidos en las fórmulas aquí recogidas y los intervalos de valores de los índices indicados se han de entender, por lo tanto, como los valores medios de la posible distribución estadística de las estructuras realmente presentes y/o de sus mezclas. Esto se cumple también para fórmulas estructurales en sí reproducidas de forma exacta como tales, tales como, por ejemplo, para las fórmulas (1), (2) ó (3).

En función del alcoxisilano epóxido-funcional utilizado y de otros monómeros eventualmente empleados, así como eventualmente también dióxido de carbono, pueden obtenerse sililpoliéteres modificados con éster o carbonato. Preferiblemente, la unidad de alcoxisilano en el compuesto de la fórmula (3) es una unidad de tri-alcoxisilano.

Tal como arrojan las investigaciones por ^{29}Si -RMN y GPC, la presencia condicionada por el procedimiento de grupos OH en posición en el extremo de la cadena condiciona la posibilidad para reacciones de transesterificación en el átomo de silicio tanto durante la preparación catalizada por DMC como también, p. ej., en una etapa del proceso dispuesta a continuación. En tal caso, el radical alquilo R unido al silicio a través de un átomo de oxígeno es intercambiado normalmente por un radical polímero de alcoxisililo modificado de cadena larga. Curvas de GPC bimodales al igual que también multimodales confirman que los productos de alcoxilación contienen, junto a las

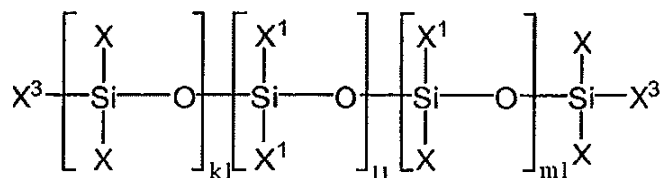
especies que no han sido esterificadas tal como se reproducen en la fórmula (3), aquellas con la masa molar doble, en parte triple o incluso múltiple. La fórmula (3) reproduce, por lo tanto, sólo de manera simplificada la realidad química compleja. Monomodal en el sentido de las presentes invenciones significa la presencia de sólo un máximo en el cromatograma de permeación en gel, mientras que en el caso de una distribución multimodal está presente al menos otro máximo local fuera del pico principal. Una distribución multimodal puede provocarse mediante reacciones de transesterificación durante el proceso de preparación del sililpoliléter, o también mediante otros ajustes técnicos del procedimiento tales como, por ejemplo, una determinada secuencia de dosificación elegida de iniciador y monómeros epóxido. La presencia de productos de transesterificación en el sililpoliléter no condiciona, por consiguiente, obligatoriamente una distribución multimodal del peso molecular. El grado de transesterificación en el grupo sililo puede determinarse independientemente de la distribución del peso molecular con ayuda de espectros de ^{29}Si -RMN.

Por consiguiente, los sililpoliéteres de la fórmula (3) representan composiciones que contienen también compuestos en los que la suma de los índices (a) más (b) en la fórmula (3) es, en una media estadística, menor que 3, dado que una parte de los grupos OR puede ser reemplazada por grupos sililpoliléter. Las composiciones contienen, por consiguiente, especies que se configuran en el átomo de silicio bajo disociación de R-OH y reacción de condensación con el grupo OH reactivo de otra molécula de la fórmula (3). Esta reacción puede discurrir repetidas veces hasta que, p. ej., todos los grupos RO hayan sido intercambiados en el silicio por otras moléculas de la fórmula (3). La presencia de más de una señal en los espectros típicos de ^{29}Si -RMN de estos compuestos fundamentan la aparición de grupos sililo con un modelo de sustitución diferente.

Los valores e intervalos preferidos indicados para los índices (a) a (j) se han de entender, por consiguiente, también sólo como valores medios a lo largo de las diferentes especies no concebibles individualmente. La pluralidad de estructuras químicas y de masas molares se refleja también en las amplias distribuciones de masas molares de M_w/M_n , la mayoría de las veces $\geq 1,5$, totalmente inhabituales para poliéteres típicos para sililpoliéteres de la fórmula (3) y que se basan en DMC convencionales.

Además, objeto de la invención es el procedimiento que se menciona en lo que sigue para la preparación de nuevos copolímeros de silicona y poliéter con el que se obtienen productos exentos de gelificación.

En el caso del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, poliéteres de la fórmula (3) funcionalizados con grupos alcoxisililo se hacen reaccionar, bajo condiciones hidrolíticas y catálisis con ácidos y/o catálisis con complejos de metales con silanos y/o siloxanos hidrolíticamente disociables y condensables tales como, por ejemplo, alcoxisilanos. Siloxanos en el sentido de esta invención son los de la fórmula (5),



Fórmula (5)

en donde

X y X^1 tienen el significado definido en la fórmula (2),

X^3 es un grupo hidroxilo o X^2 conforme a la definición en la fórmula (2),

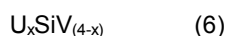
$k1$ es un número entero de 0 a 200, preferiblemente 0 a 50 y, en particular, 0 a 5,

$l1$ es un número entero de 0 a 200, preferiblemente 0 a 50 y, en particular, 0 a 5,

$m1$ es un número entero de 0 a 200, preferiblemente 0 a 50 y, en particular, 0 a 5,

con la condición de que la suma de los índices $k1$, $l1$ y $m1$ sea un número entero de 1 a 600, preferiblemente 1 a 150 y, en particular, 1 a 15.

Los silanos reactivos utilizados, preferiblemente alcoxisilanos, son compuestos de la fórmula (6)



en donde U representa grupos iguales o diferentes, no hidrolizables en presencia de agua y cantidades catalíticas de ácido de Brönstedt a temperaturas de hasta 100°C, V representa grupos iguales o diferentes, hidrolizables en presencia de agua y cantidades catalíticas de ácido de Brönstedt a temperaturas de hasta 100°C y x representa 1,

2 ó 3.

Hidrolizable significa en el marco de esta invención que al menos el 80% de los grupos pueden ser hidrolizados bajo las condiciones elegidas y, con ello, pueden ser disociados.

- 5 En la fórmula (6) los grupos V hidrolizables pueden ser, por ejemplo, H, grupos halógeno, alcoxi (preferiblemente metoxi, etoxi, i-propoxi, n-propoxi o butoxi), ariloxi (preferiblemente fenoxi), aciloxi (preferiblemente acetoxi o propioniloxi), acilo (preferiblemente acetilo), amino, monoalquilamino o dialquilamino, o grupos éster de ácido sulfónico. El radical U no hidrolizable puede ser, por ejemplo, un radical alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, alquilarilo o aralquilo. La cadena de alquilo puede presentar 0 a 50, preferiblemente 0 a 22 átomos de carbono o
- 10 puede ser también un radical de silicona. Los radicales U y V pueden presentar eventualmente uno o varios sustituyentes habituales tales como, por ejemplo, halógeno o alcoxi.

- Radicales U no hidrolizables según la fórmula (6) con grupos funcionales pueden elegirse de la gama de los radicales metacriloxialquileo y acriloxialquileo tales como, por ejemplo, el radical metacriloximetilo,
- 15 acriloximetilo, metacriloxietilo, acriloxietilo, metacriloxipropilo acriloxipropilo, metacriloxibutilo y el radical acriloxibutilo.

- Preferiblemente, silanos de la fórmula (6) contienen uno a dos grupos lábiles V en forma de grupos alcoxi, grupos aciloxi, grupos cloro o también grupos éster de ácido sulfónico tales como, por ejemplo, trimetilmtoxosilano,
- 20 trifenilmtoxosilano, trimetiletoxosilano, trifeniletoxosilano, trifenilsilanol, trimetilisopropoxisilano, trimetil-n-propoxisilano, trimetilclorosilano, trimetilacetoxisilano, éster trimetilsilílico del ácido trifluorometanosulfónico, éster trimetilsilílico del ácido trifluoroacético, dimetildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, difenildietoxisilano, difenilsilanodiol, difenilmiletoxosilano, dimetildiisopropoxisilano, dimentildi-n-propoxisilano, dimetildiclorosilano, dimetildiacetoxisilano, diéster dimetilsilílico del ácido trifluorometanosulfónico, diéster
- 25 dimetilsilílico del ácido trifluoroacético. Se utilizan de manera particularmente preferida trimetilmtoxosilano, trimetiletoxosilano, dimetildimetoxisilano y dimetildietoxisilano. Silanos con contenido en cloro se emplean sólo en cantidades pequeñas, subordinadas a las otras materias primas de silano y siloxano. De preferencia, se evita por completo el empleo de silanos con contenido en cloro.

- 30 Otro objeto de la invención es, por consiguiente, también un procedimiento que se caracteriza porque como silanos de la fórmula (6) se emplean silanos exentos de cloro en los que el grupo V son grupos alcoxi y/o aciloxi.

- Además, pueden emplearse siloxanos cíclicos tales como, por ejemplo, hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano o dodecametilciclohexasiloxano, o también aceites de
- 35 silicona de bajo peso molecular con longitudes de cadena de hasta 20 unidades siloxi, con el fin de incorporar en una etapa cadenas de silicona más largas. Preferiblemente, se utilizan hexametildisiloxano y decametilciclopentasiloxano individualmente o en mezcla.

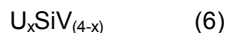
- Los silanos (6) se emplean estequiométricamente o en un exceso molar con respecto a los grupos alcoxisililo (3) ligados a poliéter. Para evitar una reticulación intermolecular y la formación de gel, puede ser ventajoso emplear
- 40 los silanos (6) reactivos en exceso. La relación molar de grupos alcoxisililo ligado a poliéter a silano alcoxifuncional se encuentra en el intervalo de 1 a 50, preferiblemente 1 a 25.

- Un objeto de la invención es, por lo tanto, también un procedimiento para la preparación de copolímeros de silicona y poliéter de la fórmula (1), caracterizado porque se hacen reaccionar polímeros orgánicos alcoxisilil-
- 45 funcionales libres de gelificación mediante hidrólisis completa o parcial a elección y reacción de condensación de los grupos alcoxisililo ligados al polímero junto con silanos reactivos, así como agua y en presencia de un catalizador.

- Otro objeto de la invención es también un procedimiento para la preparación de copolímeros de silicona y poliéter de la fórmula (1), caracterizado porque, referido al contenido molar de grupos trialcoxisililo, se emplean cantidades subestequiométricas de agua y/o monoalcoxisilano por equivalente de trialcoxisililo.
- 50

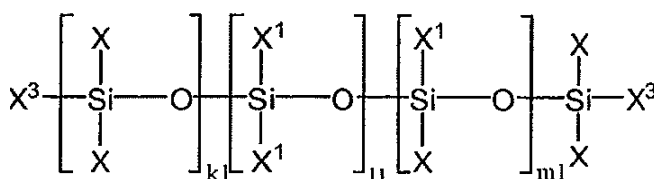
- Otro objeto de la invención es también un procedimiento para la preparación de copolímeros de silicona y poliéter de la fórmula (1), caracterizado porque se hacen reaccionar poliéteres funcionalizados con grupos alcoxisililo bajo condiciones hidrolíticas y catálisis con ácidos y/o catálisis con complejos de metales con silanos y/o siloxanos que
- 55 pueden ser disociados y condensados de forma hidrolítica reactiva.

Otro objeto de la invención es un procedimiento, caracterizado porque se utilizan silanos de la fórmula (6) y/o siloxanos de la fórmula (5),



en donde

U representa grupos iguales o diferentes, no hidrolizables en presencia de agua y cantidades catalíticas de ácido de Brönstedt a temperaturas de hasta 100°C, V representa grupos iguales o diferentes, hidrolizables en presencia de agua y cantidades catalíticas de ácido de Brönstedt a temperaturas de hasta 100°C o grupos hidroxilo y x representa 1, 2 ó 3, y



Fórmula (5)

en donde

X y X¹ tienen el significado definido en la fórmula (2),

X³ es un grupo hidroxilo o X² conforme a la definición en la fórmula (2),

k1 es un número entero de 0 a 200, preferiblemente 0 a 50 y, en particular, 0 a 5,

l1 es un número entero de 0 a 200, preferiblemente 0 a 50 y, en particular, 0 a 5,

m1 es un número entero de 0 a 200, preferiblemente 0 a 50 y, en particular, 0 a 5,

con la condición de que la suma de los índices k1, l1 y m1 sea un número entero de 1 a 600, preferiblemente 1 a 150 y, en particular, 1 a 15.

En calidad de catalizadores son adecuados ácidos de Brönstedt orgánicos o inorgánicos tales como ácido acético o ácido trifluoroacético, ácidos minerales tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, ácido fosfórico, sus monoésteres y/o diésteres tales como, p. ej., fosfato de butilo, fosfato de (iso)propilo, fosfato de dibutilo, etc., pero también ácidos sulfónicos tales como, por ejemplo, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico o ácido toluenosulfónico. Además, pueden emplearse los ácidos de equilibrio sólidos según el estado conocido de la técnica, éstos son arcillas ácidas o resinas de intercambio de iones ácidas tales como, por ejemplo, los productos conocidos bajo los nombres comerciales Amberlite®, Amberlyst® o Dowex® y Lewatit®.

Son adecuados, además, ácidos de Lewis tales como, por ejemplo, tricloruro de aluminio, cloruro de titanio(IV), trihaluros de boro, o también boranos orgánicos con sustituyentes sustractores de electrones tales como, fluoroarilboranos, en particular tris-(pentafluorofenil)borano. Como otros catalizadores para la reticulación de compuestos portadores de grupos alcoxisililo pueden utilizarse compuestos orgánicos de estaño tales como, p. ej., dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, diacetilacetato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño o dioctoato de dibutilestaño, etc. Se prefiere particularmente el uso de ácido trifluorometanosulfónico y ácido trifluoroacético.

Los catalizadores pueden utilizarse individualmente o también en combinación. Las cantidades requeridas de la suma de catalizadores se encuentran en el intervalo de 0,01 a 15 por ciento en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 6 por ciento en peso.

Otro objeto de la invención es, por consiguiente, también un procedimiento caracterizado porque como catalizador se emplea preferiblemente ácido trifluorometanosulfónico y/o ácido trifluoroacético.

Las etapas de la reacción del procedimiento para la preparación de los copolímeros de silicona y poliéter de la fórmula (1) se componen de la reacción de hidrólisis y de condensación catalizada en condiciones ácidas y en una etapa de destilación y neutralización. El procedimiento puede llevarse a cabo de forma escalonada, semicontinua en un reactor de bucle con tubos, de forma continua en un reactor de tubos o en una reacción en un solo recipiente. La neutralización puede tener lugar antes o después de la destilación.

La reacción de hidrólisis y condensación puede llevarse a cabo a una presión igual o mayor que la presión normal,

preferiblemente a la presión correspondiente a la atmósfera circundante, y a temperaturas de 0 a 100°C, preferiblemente a 40 hasta 80°C. Después de finalizada la reacción, los subproductos secundarios volátiles de la condensación pueden eliminarse, p. ej., mediante destilación en vacío cuidadosa. La destilación puede tener lugar a partir de una caldera, de forma continua a través de un evaporador de película descendente o también mediante vaporización en vacío. En caso necesario o deseado, puede tener lugar una neutralización, p. ej. con una sal de carácter básico, preferiblemente con hidrógeno-carbonato de sodio.

A la primera etapa del procedimiento de la reacción de hidrólisis, condensación y, eventualmente, equilibrado catalizada con ácidos puede unirse una segunda etapa de equilibrado catalizada con álcalis con el fin de incorporar otras funcionalidades en los nuevos copolímeros de silicona y poliéster. Así, por ejemplo, se pueden incorporar por equilibrado, por ejemplo, siloxanos cíclicos o lineales que eventualmente contienen otros grupos funcionales tales como, por ejemplo, grupos amino, con ayuda de compuestos de tetraalquilamonio conforme al estado conocido de la técnica descrito, por ejemplo, en el documento DE 60116592.

Los nuevos copolímeros de silicona y poliéster reivindicados de acuerdo con la invención se distinguen ventajosamente de los poliétersiloxanos dados a conocer en los documentos EP 0368195 A1 y EP 0506086 A1, debido a que no están contenidos ninguno de los productos secundarios que resultan de la reacción de transposición de alilpropenilo tales como, por ejemplo, sustituyentes que no presentan dobles enlaces terminales, en particular propeniléteres y, eventualmente, también sus productos de hidrólisis. Los nuevos copolímeros de silicona y poliéster de acuerdo con la invención no contienen preferiblemente grupos propenilo.

Con ello, los productos no sólo están exentos de olor directamente después de su preparación, sino que tampoco durante el almacenamiento liberan ningún portador de aroma nuevo indeseado.

Además, los nuevos copolímeros de silicona y poliéster reivindicados de acuerdo con la invención se diferencian ventajosamente de los poliétersiloxanos dados a conocer en los documentos EP 0368195 A1 y EP 0506086 A1 por su baja viscosidad en comparación con los anteriores y su buena estabilidad al almacenamiento tal como queda garantizada por la evitación de la reticulación intermolecular. Tal como muestra el Ejemplo comparativo dado a conocer en esta invención, la viscosidad de un producto preparado con trimetilclorosilano según el procedimiento dado a conocer en el documento EP 0506086 A1 aumenta más del doble de su viscosidad inicial.

Además, los nuevos copolímeros de silicona y poliéster reivindicados de acuerdo con la invención se diferencian ventajosamente de los poliétersiloxanos dados a conocer en los documentos EP 0368195 A1 y EP 0506086 A1 debido a que eventualmente no sólo contienen grupos siloxano ligados, sino que, además de ello, pueden contener todavía grupos alcóxilisiloxanilo o también alcóxilisilo individualmente o en mezcla. En contraposición a los procedimientos conocidos para la preparación de polímeros silil-funcionales, en el caso de los productos de acuerdo con la invención se trata de polímeros siloxanil-funcionales, cuya porción de silicona ligada químicamente puede ser variada libremente.

Además, los nuevos copolímeros de silicona y poliéster reivindicados de acuerdo con la invención se distinguen de los poliétersiloxanos dados a conocer en los documentos EP 0368195 A1 y EP 0506086 A1 debido a que preferiblemente presentan una distribución del peso molecular multimodal inherente, predeterminada por los precursores, sin que por ese motivo tenga lugar una dilución del producto por parte de productos secundarios tales como, por ejemplo, los poliéteres en exceso presentes en los poliétersiloxanos clásicos. Durante el procedimiento de acuerdo con la invención, también no se ve afectada la mayoría de las veces la modalidad. En la medida en que productos de transesterificación contenidos en los productos previos, sean disociados en su totalidad o en parte bajo las condiciones hidrolíticamente ácidas, se puede reducir la modalidad, por ejemplo de 3 a 2 tal como se da a conocer en el Ejemplo 8.

El procedimiento de acuerdo con la invención tiene la ventaja, en relación con la calidad y estabilidad al almacenamiento de los productos finales, de que los copolímeros de silicona y poliéster preparados de acuerdo con la invención y los metabolitos producidos a partir de ellos y las composiciones y formulaciones con contenido en copolímeros de silicona y poliéster no posean ninguna tendencia a la gelificación y, por consiguiente, puedan ser almacenados a lo largo de un prolongado espacio de tiempo, sin que se modifique de forma determinante la viscosidad de los productos.

Otro objeto de la invención son composiciones que contienen copolímeros de silicona y poliéster conforme a la fórmula (1) y otros tensioactivos de silicona, tensioactivos orgánicos, disolventes tales como, por ejemplo, alcanos,

alcanos halogenados, compuestos aromáticos sustituidos o no sustituidos, ésteres, éteres, glicoles, aceites de origen natural y sintético o poliéteres, aminas, amidas, ácidos, bases o sus sistemas tampón para el ajuste del valor del pH, agentes ignífugantes, catalizadores, antioxidantes, aditivos para controlar las propiedades reológicas tales como, por ejemplo, espesantes, humectantes o agentes de igualación, aditivos dispersantes, cargas inorgánicas sólidas u orgánicas sólidas, partículas, agentes aglutinantes, colorantes sólidos o líquidos, estabilizadores, absorbedores de UV, biocidas y/o agentes antiestáticos.

El procedimiento de acuerdo con la invención tiene, además, la ventaja frente al procedimiento descrito en el documento EP-A1-0 506 086 de que mediante la evitación del empleo de clorosilanos no se manifieste ningún gas de escape corrosivo ni ningún compuesto de cloro orgánico. De manera particularmente ventajosa, frente al procedimiento descrito en el documento EP-A1-0 368 195 puede renunciarse a una modificación por destilación de los silanos y siloxanos utilizados como precursores.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite, además, la síntesis de silicona-poliéteres de la fórmula (1), que portan grupos alcoxisililo reactivos libres. Compuestos de este tipo, en los que el índice a1 en la fórmula (1) es por término medio mayor que 0 y que por molécula presentan al menos una función Si-O-R, se forman en el caso de emplear un defecto de agua y grupos U reactivos en el silano de la fórmula (6) en relación con los grupos Si-O-R del sililpoliéter de la fórmula (3) empleado.

Otros objetos de la invención resultan a partir de las reivindicaciones, cuyo contenido divulgatorio es parte en todo su alcance de la descripción de esta invención.

En los ejemplos recogidos seguidamente se describe a modo de ejemplo la presente invención, sin que ésta, cuyo espectro de aplicación resulta de la descripción completa y de las reivindicaciones, deba limitarse a las formas de realización mencionadas en los ejemplos.

Las mediciones por GPC para la determinación de la polidispersidad y masas molares medias se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones de medición: combinación de columnas SDV 1000/10000 Å (longitud 65 cm), temperatura 30°C, THF como fase móvil, caudal 1 ml/min, concentración de la muestra 10 g/l, detector RI, valoración frente a patrón de polipropilenglicol.

Los índices OH se determinaron según el método de acetilación en frío basándose en la prescripción de análisis C-V 17A (98) de la Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft (DGF).

El contenido en oxígeno del epóxido de los sililpoliéteres se determinó en presencia de HCl conc. según el principio de la retro-titulación con lejía de sosa.

Las viscosidades se midieron basándose en la norma DIN 53019 con un viscosímetro de rotación de la marca Haake RV12 a 25°C.

La relación de las unidades M, D y T entre sí se determinó mediante espectroscopía de ²⁹Si-RMN en un espectrómetro de RMN de la razón social Bruker y una frecuencia de 79,4 MHz. El método de análisis de RMN y la valoración de las señales están descritos en libros de texto y, por consiguiente, es habitual para el experto en la materia. (Bibliografía: A. J. Brandolini, D. D. Hills, "NMR-Spectra of Polymers and Polymer Additives" © 2000 Marcel Dekker Inc., Capítulo IX.B.1, en las páginas 414 y siguientes). Las ligeras variaciones observadas en los siguientes ejemplos de las relaciones M/T medidas del valor teórico 3:1 es una medida del grado de reacción alcanzado. Así, por ejemplo, una relación M/T de 2,4:1 significa que el 80% de los sustituyentes alcoxi presentes en el producto previo fueron sustituidos por grupos trimetilsiloxi. Condicionado por el análisis de Fourier y los factores ponderales elegidos, así como del nivel de ruido presente de los espectros, aparecen desviaciones adicionales entre las relaciones de señal gráficamente determinadas y los valores teóricamente determinados. Una relación M/T medida de 2,9:1 puede encontrarse, en virtud de la inseguridad de medición metódica, en el intervalo del valor teórico de 3:1.

Se emplearon los siguientes poliéteres con contenido en grupos alcoxisililo que se prepararon conforme al documento DE 10 2008 000360.3 todavía no divulgado según el principio del procedimiento de la alcoxilación de 3-glicidiloxipropiltrióxosilano (GLYEO) catalizada por DMC con óxido de propileno (OP) y óxido de etileno (OE):

Sililpoliéter SP-1:

Poliéter de bajo peso molecular, iniciado por alcohol alílico, casi incoloro y poco viscoso con una masa molar media de aprox. 1800 g/mol y doble funcionalidad triálcoxisilano.

Estructura química conforme a la dosificación de monómeros:

alcohol alílico + (7,6 mol de OP / 15 mol de OE) + 2 mol de GLYEO + 1 mol de OP

Contenido en oxígeno del epóxido < 0,05%, índice OH 28,0 g/mol.

Sililpoliéter SP-2:

- 5 Poliéter de cadena corta, basado en alcohol alílico, poco viscoso, con una masa molar media de aprox. 1350 g/mol y doble funcionalidad de trialcoxisilano.
Estructura química conforme a la dosificación de monómeros:
Poli(propilen-co-etilenglicol)monoaliléter (600 g/mol) + 2 mol de óxido de propileno + 2 mol de GLYEO + 1 mol de óxido de propileno
- 10 Contenido en oxígeno de epóxidos <0,05%, M_w conforme a GPC 4150 g/mol, viscosidad 291,4 mPa*s (25°C)

Sililpoliéter SP-3:

- 15 Poliéter de cadena corta, basado en alcohol alílico, poco viscoso con, una masa molar media de aprox. 1100 g/mol y doble funcionalidad de trialcoxisilano.
Estructura química conforme a la dosificación de monómeros:
Polietilenglicolmonoaliléter (400 g/mol) + 2 mol de óxido de propileno + 2 mol de GLYEO + 1 mol de óxido de propileno
Contenido en oxígeno de epóxidos <0,05%, viscosidad 146,0 mPa*s (25°C)
- 20 El GPC muestra una curva multimodal con máximos a aproximadamente 250, 700 y 3000 g/mol, una masa molar media másica M_w de 4153 g/mol y una polidispersidad M_w/M_n de 2,59.

Sililpoliéter SP-4:

- 25 Poliéter de bajo peso molecular, iniciado por octanol, casi incoloro y poco viscoso, con una masa molar media de aprox. 3000 g/mol y séptupla funcionalidad de trialcoxisilano.
Estructura química conforme a la dosificación de monómeros:
1-octanol + 8 mol de óxido de propileno + (7 mol de GLYEO / 10 mol de óxido de propileno)
Contenido en oxígeno del epóxido < 0,05%, índice OH 19,5 mg de KOH/g, M_w conforme a GPC 2760 g/mol, viscosidad (25,0°C) 238,3 mPa*s
- 30

Sililpoliéter SP-5:

- 35 Poliéter de alto peso molecular, iniciado por polipropilenglicol, casi incoloro y viscoso, con una masa molar media de aprox. 15400 g/mol y séxtupla funcionalidad de trialcoxisilano.
Estructura química conforme a la dosificación de monómeros:
PPG (2000 g/mol) + 198 mol de OP + 6 mol de GLYEO + 4 mol de OP
Contenido en oxígeno del epóxido <0,05%, el GPC muestra una curva multimodal con máximos a aproximadamente 5.500, 10.000 y 20.000 g/mol, una masa molar media másica M_w de 15.552 g/mol y una polidispersidad M_w/M_n de 2,52.
- 40

Ejemplos:

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

- 45 En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con un agitador de KPG, un termómetro interno, un embudo de goteo y un puente de destilación, se disponen previamente 30 g de trimetiletoxisilano a la temperatura ambiente y, con agitación, se añaden 0,45 ml de ácido trifluoroacético. Después del calentamiento hasta 60°C, se añade gota a gota una mezcla a base de 37,2 g de sililpoliéter SP-1 y 20,16 g de agua desalinizada a lo largo de un espacio de tiempo de una hora. La mezcla de reacción turbia se agita después de finalizada la dosificación durante tres horas a 60°C. Se añaden 3 g de hidrógeno-carbonato de sodio y se agita durante media hora a la temperatura ambiente. Después de la filtración a través de un filtro de pliegues se obtiene una disolución transparente. El etanol que resulta de la reacción se separa por destilación a 70°C y a 5 hasta 15 mbar en el espacio de 45 minutos. Se obtiene un producto transparente, homogéneo y poco viscoso (< 250 mPa*s). En el espectro de ^{29}Si -RMN no se
- 50 pueden reconocer ya señales de los compuestos de partida. La relación de unidades M a unidades T asciende a 2,9 hasta 1 (teoría 3:1).
- 55

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con un agitador de KPG, un termómetro interno, un embudo de goteo y un puente de destilación, se disponen previamente 31,8 g de trimetiletoxisilano a la temperatura ambiente y, con agitación, se añaden 0,42 ml de ácido trifluoroacético. Después del calentamiento hasta 60°C, se añade
 5 gota a gota una mezcla a base de 30,0 g de sililpoliéter SP-2 y 21,4 g de agua desalinizada a lo largo de un espacio de tiempo de 1,5 horas. La mezcla de reacción turbia se agita después de finalizada la dosificación durante tres horas a 60°C. El etanol que resulta durante la reacción se separa por destilación a 60°C y 50 mbar en el espacio de una hora. Se añaden 1,7 g de hidrógeno-carbonato de sodio y se agita durante media hora a la temperatura ambiente. Después de la filtración a través de un filtro de pliegues se obtiene un producto
 10 transparente, homogéneo y amarillento con una viscosidad de 204 mPa*s a 25°C. En el espectro de ²⁹Si-RMN no se pueden reconocer ya señales de los compuestos de partida. La relación de unidades M a unidades T asciende a 2,7 hasta 1 (teoría 3:1).

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con un agitador de KPG, un termómetro interno, un embudo de goteo y un puente de destilación, se disponen previamente 21,8 g de hexametildisiloxano a la temperatura ambiente y, con agitación, se añaden 0,42 ml de ácido trifluoroacético. Después de agitar durante una hora a 70°C, se añade gota a gota una mezcla a base de 30,0 g de sililpoliéter SP-2 y 21,4 g de agua desalinizada a lo largo de
 20 un espacio de tiempo de una hora. La mezcla de reacción turbia se agita después de finalizada la dosificación durante tres horas a 70°C. El etanol que resulta durante la reacción se separa por destilación a 70°C y 20 mbar en el espacio de una hora. Se añaden 1,7 g de hidrógeno-carbonato de sodio y se agita durante media hora a la temperatura ambiente. Después de la filtración a través de un filtro de pliegues se obtiene un producto transparente, homogéneo y amarillento con una viscosidad de 294,2 mPa*s a 25°C.

Ejemplo 4 (no de acuerdo con la invención)

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con un agitador de KPG, un termómetro interno, un embudo de goteo y un puente de destilación, se disponen previamente 29,2 g de trimetilclorosilano a 50°C. Se añade gota a
 30 gota una mezcla a base de 30,0 g de sililpoliéter SP-2 y 24,2 g de agua desalinizada a lo largo de un espacio de tiempo de una hora a 50°C. La mezcla de reacción turbia se agita después de finalizada la dosificación durante tres horas a 50°C. El gas de escape de carácter ácido, liberado durante la reacción, tiñe de rojo a un papel de pH secado. Una vez finalizada la reacción, todos los componentes volátiles se separan por destilación a 50°C y 20 mbar durante una hora. Se añaden 1,7 g de hidrógeno-carbonato de sodio y se agita durante media hora a la temperatura ambiente. Después de la filtración a través de un filtro de pliegues se obtiene un producto transparente
 35 y amarillento con una viscosidad de 720 mPa*s, de más del doble con respecto al sililpoliéter SP-2. La relación de unidades M a unidades T, determinada a partir del espectro de ²⁹Si-RMN, asciende a 0,9 hasta 1 (teoría 3:1).

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con un agitador de KPG, un termómetro interno, un embudo de goteo y un puente de destilación, se disponen previamente 37,7 g de trimetiletoxisilano y 11,8 g de dexametilciclopentasiloxano a la temperatura ambiente y, con agitación, se añaden 0,5 ml de ácido trifluoroacético. Después de agitar durante una hora a 70°C, se añade gota a gota una mezcla a base de 30,0 g de sililpoliéter SP-3
 45 y 13,6 g de agua desalinizada a lo largo de un espacio de tiempo de una hora. La mezcla de reacción turbia se agita después de finalizada la dosificación durante tres horas a 70°C. El etanol que resulta de la reacción se separa por destilación a 70°C y a 50 mbar durante una hora. Se añaden 1,7 g de hidrógeno-carbonato de sodio y se agita durante media hora a la temperatura ambiente. Después de la filtración a través de un filtro de pliegues se obtiene un producto transparente, homogéneo y amarillento con una viscosidad de 87,5 mPa*s. En el espectro de ²⁹Si-RMN no se pueden reconocer ya señales de los compuestos de partida. La relación de unidades M a unidades D y T asciende a 2,7:2,6:1 (teoría 3:3:1). El GPC muestra una curva multimodal con máximos a aproximadamente 500, 900 y 1400 g/mol, una masa molar media másica M_w de 1256 g/mol y una polidispersidad M_w/M_n de 1,47.

Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención)

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con un agitador de KPG, un termómetro interno, un embudo de goteo y un puente de destilación, se disponen previamente 37,7 g de trimetiletoxisilano a la temperatura ambiente y, con agitación, se añaden 0,7 g de diacetilacetato de dibutilestano. Después de calentamiento hasta 70°C se

añade gota a gota una mezcla a base de 30,0 g de sililpoliéter SP-3 y 13,6 g de agua desanilizada a lo largo de un espacio de tiempo de 1,5 horas. La mezcla de reacción turbia se agita después de finalizada la dosificación durante tres horas a 70°C. Los productos de reacción volátiles se separan por destilación a 70°C y 20 mbar durante una hora. Se obtiene un producto homogéneo, ligeramente turbio, amarillento y poco viscoso.

5

Ejemplo 7 (de acuerdo con la invención)

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con un agitador de KPG, un termómetro interno, un embudo de goteo y un puente de destilación, se disponen previamente 54,0 g de trimetiletoxisilano a la temperatura ambiente y, con agitación, se añaden 0,5 ml de ácido trifluoroacético. Después de agitar durante 30 minutos a 70°C, se añade gota a gota una mezcla turbia a base de 30,0 g de sililpoliéter SP-4 y 41,1 g de agua desalinizada a lo largo de un espacio de tiempo de 1,5 horas. La mezcla de reacción turbia se agita después de finalizada la dosificación durante tres horas a 70°C. El etanol que resulta de la reacción se separa por destilación a 70°C y a 20 mbar durante una hora. Se añaden 1,7 g de hidrógeno-carbonato de sodio y se agita durante media hora a la temperatura ambiente. Después de la filtración a través de un filtro de pliegues se obtiene un producto transparente, homogéneo y amarillento con una viscosidad de 217,6 mPa*s a 25°C. En el espectro de ^{29}Si -RMN no se pueden reconocer ya señales de los compuestos de partida. La relación de unidades M a unidades T asciende a 2,2 hasta 1 (teoría 3:1).

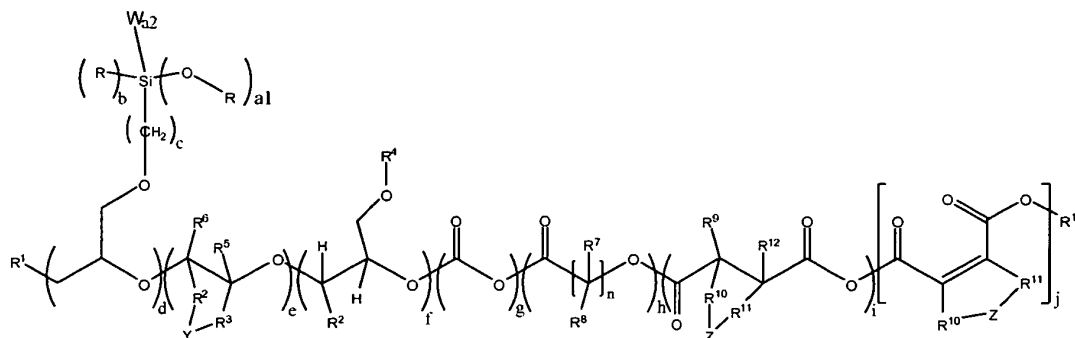
20 Ejemplo 8 (de acuerdo con la invención)

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con un agitador de KPG, un termómetro interno, un embudo de goteo y un puente de destilación, se disponen previamente 16,4 g de trimetiletoxisilano a la temperatura ambiente y se añaden 0,5 ml de ácido trifluoroacético y se agita durante 30 minutos a 70°C. 60,0 g del sililpoliéter SP-5 muy viscoso se mezclan para la dosificación más sencilla con 20,0 g de etanol y se solicitan con 12,5 g de agua desalinizada. Esta mezcla se añade gota a gota al silano acidificado a 70°C bajo agitación a lo largo de un espacio de tiempo de 1,5 horas. La mezcla de reacción turbia se agita después de finalizada la dosificación durante tres horas a 70°C. Después de la separación por destilación del etanol a 70°C y 20 mbar se obtiene un producto transparente y homogéneo que es menos líquido y viscoso que el sililpoliéter SP-5. En el espectro de ^{29}Si -RMN no se pueden reconocer ya señales de los compuestos de partida. La relación de unidades M a unidades T asciende a 2,4 a 1 (teoría 3:1). El GPC muestra una curva multimodal con máximos a aproximadamente 5.500 y 10.000 g/mol, una masa molar media másica M_w de 9561 g/mol y una polidispersidad M_w/M_n de 1,85.

30

REIVINDICACIONES

1.- Copolímeros de silicona y poliéter exentos de grupos propenilo de la fórmula (1)



Fórmula (1)

en donde

a1 es un número entero de 0, 1 ó 2,

a2 es un número entero de 1, 2 ó 3,

b es un número entero de 0, 1 ó 2, y la suma de a1, a2 y b es igual a 3,

c es un número entero de 0 a 22,

d es un número entero de 1 a 500,

e es un número entero de 0 a 10.000,

f es un número entero de 0 a 1.000,

g es un número entero de 0 a 1.000,

h, i y j, independientemente uno de otro, son números enteros de 0 a 500,

n es un número entero 2 y 8

y

R, independientemente uno de otro, representa uno o varios radicales iguales o diferentes, elegidos de radicales alquilo, lineales o ramificados, saturados, insaturados una vez o varias veces, o grupos halógeno-alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo halógeno-alquilo con 1 a 20 átomos de carbono; así como,

R¹ es un grupo hidroxilo o un radical oxi-orgánico con 1 a 1.500 átomos de carbono, saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico, o adicionalmente sustituido, en donde la cadena puede estar interrumpida también por heteroátomos tales como O, S, Si o N, o es un radical que contiene un sistema oxi-aromático, o R¹ es un grupo éter-funcional insaturado, en el que ningún doble enlace C-C está en posición β con respecto a un oxígeno, o dobles enlaces C-C se presentan sólo en posición terminal,

R² o R³ son iguales o también, independientemente uno de otro, son H y/o un radical hidrocarbonado saturado y/o insaturado una vez y/o varias veces, también adicionalmente sustituido, eventualmente monovalente o polivalente, en donde los radicales R² y R³ pueden estar puenteados de forma cicloalifática a través del fragmento Y;

Y puede no estar presente o bien puede ser un puente metileno con 1 ó 2 unidades metileno;

si Y no está presente, entonces el radical hidrocarbonado para R² o R³ es, independientemente uno de otro, un radical con 1 a 20 átomos de carbono, lineal o ramificado;

R⁵ o R⁶ son iguales o también, independientemente uno de otro, son H y/o un radical hidrocarbonado monovalente saturado y/o insaturado una vez y/o varias veces, también adicionalmente sustituido;

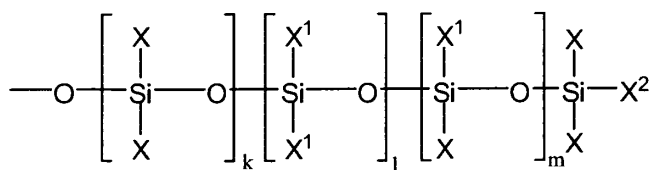
R⁴ corresponde a un radical alquilo de 1 a 24 átomos de carbono, lineal o ramificado, o a un radical aromático o cicloalifático que eventualmente puede portar grupos alquilo por su parte;

R⁷ y R⁸ son, independientemente uno de otro, hidrógeno, grupos alquilo, alcoxi, arilo o aralquilo,

R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² son, independientemente uno de otro, hidrógeno, grupos alquilo, alquienilo, alcoxi, arilo o aralquilo, en donde el radical hidrocarbonado puede estar puentado a través del fragmento Z de un modo cicloalifático o aromático, y Z puede representar tanto un radical alquilenilo como también alquienilo divalente,

R¹³ es hidrógeno o W, de manera particularmente preferida es hidrógeno,

W representa un radical sililo o siloxanilo organo-modificado de la fórmula (2)



Fórmula (2)

en donde

k es un número entero de 0 a 200,

l es un número entero de 0 a 200,

m es un número entero de 0 a 200,

X es un radical hidrocarbonado con 1 a 20 átomos de carbono, lineal, cíclico o ramificado, alifático o aromático, saturado o insaturado, el cual puede contener eventualmente heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre,

X¹ es hidrógeno o un radical hidrocarbonado con 1 a 20 átomos de carbono, lineal, cíclico o ramificado, alifático o aromático, saturado o insaturado, y puede contener heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, pero es distinto de X,

X² es X, X¹ o un grupo alcoxi,

con la condición de que la suma de los fragmentos d a j sea mayor o igual a 3 cuando R¹ se componga sólo de un monómero u oligómero, y con la condición de que los fragmentos con los índices d, e, f y/o h puedan ser libremente permutables entre sí, así como los fragmentos con los índices k, l y/o m puedan ser libremente permutables entre sí, es decir, dentro de la cadena de poliéter o bien de la cadena de siloxano puedan ser intercambiados uno con otro y puedan presentarse distribuidos estadísticamente uno junto a otro a modo de bloque a elección y, con ello, puedan ser intercambiados entre sí en la secuencia dentro de la cadena polímera.

2.- Copolímeros de silicona y poliéter de acuerdo con la fórmula (1) según la reivindicación 1, con la condición de que R¹ sea un radical hidroxilo o un radical oxi-orgánico saturado, eventualmente ramificado, o esté insaturado, pero que no contenga ningún doble enlace C-C no aromático en posición β con respecto a un oxígeno.

3.- Copolímeros de silicona y poliéter de acuerdo con la fórmula (1) según la reivindicación 1 ó 2, con la condición de que R¹ sea un radical alcoxi o poliéter saturado.

4.- Composiciones que contienen copolímeros de silicona y poliéter conforme a la fórmula (1) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 y otros tensioactivos de silicona, tensioactivos orgánicos, disolventes tales como, por ejemplo, alcanos, alcanos halogenados, compuestos aromáticos sustituidos o no sustituidos, ésteres, éteres, glicoles, aceites de origen natural y sintético o poliéteres, aminas, amidas, ácidos, bases o sus sistemas tampón para el ajuste del valor del pH, agentes ignifugantes, catalizadores, antioxidantes, aditivos para controlar las propiedades reológicas tales como, por ejemplo, espesantes, humectantes o agentes de igualación, aditivos dispersantes, cargas inorgánicas sólidas u orgánicas sólidas, partículas, agentes aglutinantes, colorantes sólidos o líquidos, estabilizadores, absorbedores de UV, biocidas y/o agentes antiestáticos.

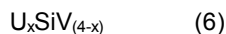
5.- Procedimiento para la preparación de copolímeros de silicona y poliéter de la fórmula (1) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se hacen reaccionar polímeros orgánicos alcoxisilil-funcionales libres de gelificación mediante hidrólisis completa o parcial a elección y reacción de condensación de los grupos alcoxisililo ligados al polímero junto con silanos reactivos, así como agua y en presencia de un catalizador.

6.- Procedimiento para la preparación de copolímeros de silicona y poliéter de la fórmula (1) según la reivindicación 5, caracterizado porque, referido al contenido molar de grupos trialcoxisililo, se emplean cantidades subestequiométricas de agua y/o monoalcoxisilano por equivalente de trialcoxisililo.

7.- Procedimiento para la preparación de copolímeros de silicona y poliéter de la fórmula (1) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se hacen reaccionar poliéteres funcionalizados con grupos alcoxisililo bajo condiciones hidrolíticas y catálisis con ácidos y/o catálisis con complejos de metales con silanos y/o siloxanos que pueden ser disociados y condensados de forma hidrolítica reactiva.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se utilizan silanos de la fórmula (6) y/o siloxanos

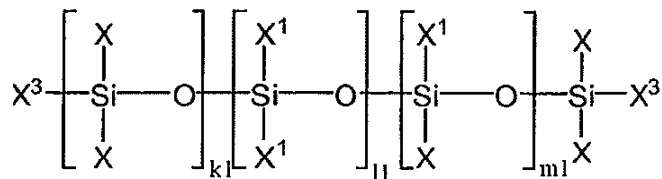
de la fórmula (5),



5 en donde

U representa grupos iguales o diferentes, no hidrolizables en presencia de agua y cantidades catalíticas de ácido de Brönstedt a temperaturas de hasta 100°C, V representa grupos iguales o diferentes, hidrolizables en presencia de agua y cantidades catalíticas de ácido de Brönstedt a temperaturas de hasta 100°C o grupos hidroxilo y x representa 1, 2 ó 3, y

10



Fórmula (5)

en donde

15 X y X¹ tienen el significado definido en la fórmula (2),

X³ es un grupo hidroxilo o X² conforme a la definición en la fórmula (2),

k1 es un número entero de 0 a 200, preferiblemente 0 a 50 y, en particular, 0 a 5,

l1 es un número entero de 0 a 200, preferiblemente 0 a 50 y, en particular, 0 a 5,

m1 es un número entero de 0 a 200, preferiblemente 0 a 50 y, en particular, 0 a 5,

20 con la condición de que la suma de los índices k1, l1 y m1 sea un número entero de 1 a 600, preferiblemente 1 a 150 y, en particular, 1 a 15.

9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque como silanos de la fórmula (6) se emplean silanos exentos de cloro con V = alcoxi y/o aciloxi.

25

10.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 5 a 9, caracterizado porque como catalizadores se emplean ácido trifluorometanosulfónico y/o ácido trifluoroacético.

30

Figura 1 – Fórmula (1)

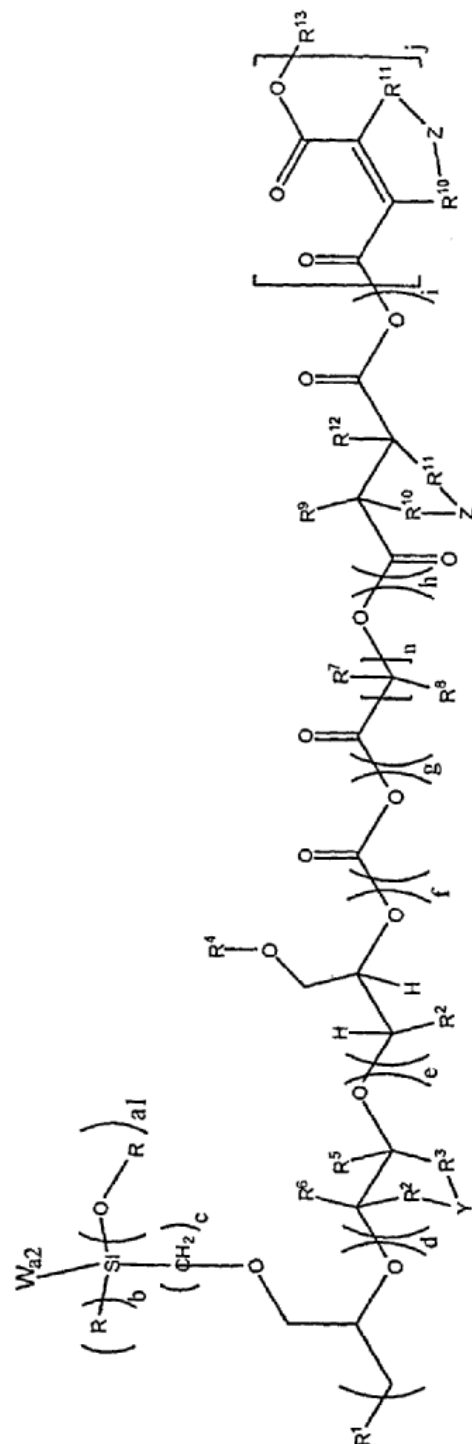


Figura 2 – Fórmula (3)

