

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 519**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2011 E 11731212 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2015 EP 2588508**

54 Título: **Polímeros terminados en sililo**

30 Prioridad:

30.06.2010 US 359992 P

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

23.04.2015

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**VYAKARANAM, KAMESWARA;
ZHANG, LING;
KOONCE, WILLIAM;
ARSHAD, SARA;
MINNIKANTI, VENKAT;
LATHAM, DWIGHT y
ATHEY, PHILLIP**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 534 519 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

Polímeros terminados en sililo

Campo de la invención

Las realizaciones de la invención se refieren a polímeros modificados con sililo y a métodos para producirlos.

5 Antecedentes de la invención

Los polímeros que contienen grupos sililo reticulables se usan ampliamente como polímeros materia prima en materiales sellantes, adhesivos, materiales de revestimiento y similares para uso en arquitectura e industrial. Dichos polímeros que contienen grupos sililo reticulables se pueden producir de acuerdo con diferentes métodos, tales como hidrosililación de poliéteres terminados en vinilo por síntesis de Williamson de éteres, reacción de aminosilano con prepolímeros poliéteres terminados en isocianato, o reacción con isocianatosilano de prepolímeros poliéteres terminados en hidroxilo. Sin embargo, algunos de los métodos (en particular la reacción de aminosilano con prepolímeros poliéteres terminados en isocianato y la reacción de isocianatosilano con prepolímeros poliéteres terminados en hidroxilo) pueden producir productos que tienen altas viscosidades que pueden requerir cantidades grandes de disolventes de dilución durante la formulación de producto. Además, la síntesis de Williamson de éteres puede producir sales como subproductos que puede ser necesario separar, añadiendo así una etapa al procedimiento.

El documento US 5554709 trata de una composición sellante curable con humedad que comprende un prepolímero parcialmente rematado con silano preparado a partir de polipropilenglicol y TDI. Este prepolímero en una etapa posterior es rematado con éter monobutílico de propilenglicol y aminopropiltrimetoxisilano.

El documento WO 02/06367 describe un poliuretano preparado a partir de polioles hechos reaccionar con exceso de diisocianato de tolueno. En una etapa posterior el NCO-prepolímero se hace reaccionar con aminoalquilsilano y un terminador de la cadena (metanol).

Por lo tanto son necesarios polímeros que contengan grupos sililos reticulables que se puedan hacer usando polioles de poliéteres no típicos.

25 Compendio de la invención

Las realizaciones de la invención proporcionan polímeros que contienen grupos sililo reticulables que se pueden hacer usando polioles de poliéteres no típicos.

En una realización, se presenta una composición que comprende un polímero terminado en silano reticulable que tiene al menos un grupo sililo reticulable en cada molécula. El polímero terminado en silano reticulable comprende un producto de reacción de al menos un poliol que tiene una funcionalidad nominal de al menos 2 que es al menos uno de un poliol de policarbonato, un poliol basado en aceite natural, una polioxialquilenamina, una amina aromática difuncional, un poliol de poli(óxido de butilo)-poliéter, y un politetrametilenglicol, y un polímero hidrosililado rematado con isocianato. El polímero hidrosililado rematado con isocianato comprende un producto de reacción de al menos un isocianato y un polímero hidrosililado que han reaccionado con un índice de isocianato de entre 100 y 250. El polímero hidrosililado comprende un producto de reacción de una reacción de hidrosililación que tiene una eficacia de hidrosililación de al menos 70% determinado por RMN de ^1H , y que comprende la reacción de al menos a) un polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula y que tiene un peso molecular medio numérico entre 100 y 5000, y b) un compuesto que tiene un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable en cada molécula.

En otra realización de la invención, se presenta un método para producir una composición que comprende un polímero terminado en silano reticulable que tiene al menos un grupo sililo reticulable en cada molécula. El método incluye: proporcionar un polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula y que tiene un peso molecular medio numérico entre 100 y 5000, añadir al polímero un compuesto que tiene un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable en cada molécula y un catalizador de hidrosililación, para así llevar a cabo una reacción de hidrosililación para formar una composición que comprende polímeros de polioxialquileno hidrosililados, en donde la reacción de hidrosililación tiene una eficacia de hidrosililación de al menos 70% determinada por RMN de ^1H , rematar los polímeros de polioxialquileno hidrosililados por exposición del polímero hidrosililado a al menos un isocianato con un índice de isocianato entre 100 y 250 para formar una composición que comprende polímeros hidrosililados rematados con isocianato, y hacer reaccionar el polímero hidrosililado rematado con isocianato con un poliol que tiene una funcionalidad nominal de al menos 2 y que comprende al menos uno de un poliol de policarbonato, un poliol basado en aceite natural, una polioxialquilenamina, una amina aromática difuncional, un poliol de poli(óxido de butileno)-poliéter y un politetrametilenglicol, para formar la composición que comprende un polímero terminado en silano reticulable.

Descripción de realizaciones de la invención

Las realizaciones de la invención proporcionan polímeros terminados en sililo (STP) hechos usando diferentes tipos de polioles, y métodos para hacerlos. En realizaciones de la invención, un STP se puede obtener por hidrosililación de un polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula.

5 Los polímeros hidrosililados después se pueden rematar por exposición del polímero hidrosililado a al menos un isocianato para formar una composición que incluye polímeros hidrosililados rematados con isocianato. Los polímeros hidrosililados rematados con isocianato después se pueden hacer reaccionar con un poliol que tiene una funcionalidad nominal de al menos 2 para formar el STP.

10 El polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico no está particularmente restringido, y puede incluir cualquier polímero siempre que incluya al menos un grupo insaturado (tal como un doble enlace carbono-carbono o triple enlace carbono-carbono) y al menos un grupo hidroxilo alcohólico.

15 El polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula puede tener un peso molecular medio numérico entre 100 y 5000. Todos los valores individuales y los subintervalos de 100 a 5000 están incluidos en la presente memoria y están descritos en la presente memoria; por ejemplo, el peso molecular medio numérico puede ser desde un límite inferior de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1250, 1500, o 1750 a, independientemente, un límite superior de 1000, 1250, 1500, 1750, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500 o 5000.

20 En una realización, el polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula, puede ser un polímero polioxialquileo como se describe en la solicitud de patente provisional de EE.UU. en tramitación con la presente n° 61/348996, presentada el 27 de mayor, 2010, y titulada "Methods for Producing Crosslinkable Silyl Group-Containing Polyoxalkylene Polymers".

25 En una realización, el polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula, se puede preparar sometiendo un compuesto epoxídico a una polimerización por apertura de anillo, usando un compuesto que contiene grupo insaturado e hidrógeno activo como un iniciador de la polimerización en presencia de un catalizador. La catálisis para esta polimerización puede ser bien aniónica o catiónica, con catalizadores tales como KOH, CsOH, trifluoruro de boro, o un catalizador de complejo de cianuro doble (DMC) tal como hexacianocobaltato de cinc o un compuesto de fosfazenio cuaternario. El compuesto que contiene hidrógeno activo que se puede usar como iniciador de la polimerización no está restringido, pero puede ser cualquier de los compuestos que se pueden aplicar en asociación con complejos de cianuro metálico doble, tales como, por ejemplo, compuestos que incluyen un hidroxilo alcohólico, hidroxilo fenólico o grupo carboxilo.

30 El compuesto que contiene hidroxilo alcohólico puede incluir alcohol alílico, alcohol metalílico, éter monoalílico del trimetilolpropano, éter dialílico del trimetilolpropano, éter monoalílico del glicerol, éter dialílico del glicerol; aductos de óxido de etileno o aductos de óxido de propileno de los mismos y compuestos similares que contienen al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula; compuestos hidrocarbonados terminados en hidroxilo tales como polibutadieno terminado en hidroxilo; y similares. Dichos compuestos que contienen hidrógeno activo que sirven como iniciadores de la polimerización se pueden usar solos o se puede usar una pluralidad de los mismos en combinación.

35 El monoepóxido que se puede usar en la polimerización por apertura de anillo puede incluir, entre otros, monoepóxidos que no tienen un grupo insaturado tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de buteno, óxido de isobuteno, epíclorhidrina y óxido de estireno; y monoepóxidos que contienen grupo insaturado tales como éter de alilo y glicidilo, éter de metalilo y glicidilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, monóxido de butadieno y monóxido de ciclopentadieno. Estos se pueden usar solos o se puede usar una pluralidad de los mismos en combinación.

40 En una realización, el polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula, puede ser un éter monoalílico de propilenglicol que tiene un peso molecular medio numérico entre 600 y 1000, y un índice de OH entre 50 y 90.

El polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula se puede hidrosililar haciendo reaccionar el polímero con un compuesto que tiene un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable en presencia de un catalizador de hidrosililación.

50 El compuesto que tiene un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable en cada molécula, se puede representar por la fórmula general (I) mostrada a continuación:



55 donde R^1 y R^2 son iguales o diferentes y cada uno representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que contiene de 6 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquilo que contiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo triorganosiloxi representado por $\text{R}^3_3\text{SiO}-$ y, cuando hay una pluralidad de grupos R^1 o R^2 pueden ser iguales o diferentes; R^3 es un grupo hidrocarbonado univalente que contiene de 1 a 20 átomos de

carbono y los tres grupos R^3 pueden ser iguales o diferentes entre sí; X representa un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable y, cuando hay dos o más grupos X, pueden ser iguales o diferentes entre sí o unos con otros; a representa 0, 1, 2 o 3 y b representa 0, 1 o 2; las b en los m grupos $-Si(R^{1-2-b})(X_b)O$ pueden ser iguales o diferentes entre sí o unas con otras; y m representa un número entero de 0 a 19 con la condición de que debe cumplirse la relación $a+\Sigma b \geq 1$.

El grupo hidrolizable representado por X puede ser cualquiera de los grupos hidrolizables conocidos en la técnica, por ejemplo, átomos de halógeno y grupos alcoxi, aciloxi, cetoximato, amino, amido, amida ácida, aminoxi, mercapto y alquenciloxi. Entre ellos, se prefieren grupos alcoxi tales como metoxi, etoxi, propoxi e isopropoxi, en vista de su capacidad de hidrólisis suave y facilidad de manejo. De 1 a 3 de dichos grupos hidrolizables pueden estar unidos a un átomo de silicio y la suma $(a+\Sigma b)$ preferiblemente es de 1 a 5. Cuando hay dos o más grupos hidrolizables, pueden ser iguales o diferentes entre sí o unos con otros. El número de átomos de silicio en el grupo sililo reticulable puede ser de 1 a 30.

En algunas realizaciones, el compuesto que tiene un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable en cada molécula, representado por la fórmula general anterior (I) puede incluir los compuestos representados por la fórmula general (II):



en donde R^4 representa un alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que contiene de 6 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquilo que contiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo triorganosiloxi representado por R^3_3SiO- y, cuando hay una pluralidad de grupos R^4 , pueden ser iguales o diferentes; R^3 es un grupo hidrocarbonado univalente que contiene de 1 a 20 átomos de carbono y los tres grupos R^3 pueden ser iguales o diferentes entre sí; X representa un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable y, cuando hay dos o más grupos X, pueden ser iguales o diferentes entre sí o unos de otros; y c representa 1, 2 o 3.

Como ejemplos específicos del compuesto que tiene un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable en cada molécula, se pueden mencionar halogenosilanos tales como triclorosilano, metildiclorosilano, dimetildiclorosilano, fenildiclorosilano, trimetilsiloximetilclorosilano y 1,1,3,3-tetrametil-1-bromodisiloxano; alcoxisilanos tales como trimetoxisilano, trietoxisilano, metildietoxisilano, metildimetoxisilano, fenildimetoxisilano, trimetilsiloximetilmetoxisilano y trimetilsiloxidietoxisilano; aciloxisilanos tales como metildiactoxisilano, fenildiactoxisilano, triactoxisilano, trimetilsiloximetilacetoxisilano y trimetilsiloxidiaacetoxisilano; cetoximatosilanos tales como bis(dimetil-cetoximato)metilsilano, bis(ciclohexil-cetoximato)metilsilano, bis(dietil-cetoximato)trimetilsiloxisilano, bis(metil-etil-cetoximato)metilsilano y tris(acetoximato)silano; alquenciloxisilanos tales como metilisopropeniloxisilano; y similares. Los preferidos entre ellos desde el punto de vista de la reactividad suave y facilidad de manejo, son los alcoxisilanos tales como metildimetoxisilano, trimetoxisilano, metildietoxisilano y trietoxisilano; y halogenosilanos tales como triclorosilano y metildiclorosilano.

Después de la reacción con un grupo insaturado en forma de hidrosililación, el o los átomos de halógeno en los halogenosilanos se pueden convertir en algún o algunos otros grupos hidrolizables por reacción con un compuesto que contiene hidrógeno activo, tal como un ácido carboxílico, oxima, amida o hidroxilamina, o un enolato de metal alcalino derivado de cetona mediante un método adecuado conocido en la técnica.

El catalizador de hidrosililación puede ser cualquiera de esos complejos de metales que se selecciona de entre los metales de transición del grupo VIII tales como platino, rodio, cobalto, paladio y níquel. Desde el punto de vista de la reactividad de la hidrosililación, se prefieren $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, complejos de platino-divinilsiloxano, complejos de platino-olefina, Pt metal, $RhCl(PPh_3)_3$, $RhCl_3$, Rh/Al_2O_3 , $RuCl_3$, $IrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $PdCl_2 \cdot 2H_2O$, $NiCl_2$, $TiCl_4$ y similares, son más preferidos $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, complejos de platino-vinilsiloxano y complejos de platino-olefina y son particularmente preferidos los complejos de platino-vinilsiloxano y complejos de platino-olefina. Los complejos de platino-vinilsiloxano denominados colectivamente compuestos que resultan de la coordinación de un siloxano que contiene vinilo intramolecular, polisiloxano o siloxano cíclico, como ligando con un átomo de platino. Como ejemplos típicos del ligando se pueden mencionar 1,1,3,3-tetrametil-1,3-divinilsiloxano y similares. Como ejemplos específicos del ligando olefina en el complejo de platino-olefina, se pueden mencionar el 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno y 1,5-ciclooctadieno. Entre los ligandos mencionados específicamente antes, se prefieren el 1,1,3,3-tetrametil-1,3-divinilsiloxano y 1,9-decadieno desde el punto de vista de la reactividad de hidrosililación. El catalizador de hidrosililación para usar en la práctica de la invención se puede usar solo o se puede usar una combinación de una pluralidad de especies.

La cantidad de catalizador de hidrosililación que se usa no está particularmente restringida pero en general es de 0,00001 a 1 partes en peso, preferiblemente de 0,00005 a 0,05 partes en peso, más preferiblemente de 0,0001 a 0,01 partes en peso, basado en el peso del metal en el catalizador, por 100 partes en peso del polímero de polioxilquileno que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula. Cuando la cantidad es menor de 0,00001 partes en peso, en algunos casos puede no obtenerse la actividad de reacción suficiente y en una cantidad superior a 1 parte en peso puede ser económicamente desventajoso o producir decoloración del polímero en algunos casos.

En la reacción anterior, el uso de un disolvente es esencialmente innecesario. Sin embargo, para disolver uniformemente el catalizador y/o sustrato, para controlar la temperatura del sistema de reacción y/o facilitar la adición del sustrato y/o los componentes del catalizador, se puede usar un disolvente. Los disolventes adecuados para estos propósitos incluyen, pero no se limitan a compuestos hidrocarbonados tales como hexano, ciclohexano, etilciclohexano, heptano, octano, dodecano, benceno, tolueno, xileno y dodecilo benceno; compuestos hidrocarbonados halogenados tales como cloroformo, cloruro de metileno, clorobenceno y o-diclorobenceno; y éteres tales como éter etílico, tetrahidrofurano y éter dimetilico del etilenglicol, entre otros. Los plastificantes que se pueden usar como plastificantes para el polímero de polioxialquileo, tales como ésteres de ftalato y poliéteres, también se pueden usar como disolventes de reacción. Estos se pueden usar solos o se puede usar una pluralidad de los mismos en combinación.

La temperatura de la reacción de hidrosililación no está particularmente restringida, pero puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 0°C a 150°C, o entre el intervalo de 20°C a 100°C. Por debajo de 0°C, la velocidad de la reacción puede ser lenta en algunos casos, y por encima de 150°C, en algunos casos se pueden producir reacciones secundarias que implican el grupo hidroxilo, enlace hidrógeno-silicio y/o grupo sililo reticulable. En una realización, la temperatura de la reacción de hidrosililación es 60°C.

En algunas realizaciones de la invención, los polímeros que tienen al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula, son hidrosililados con una eficacia de hidrosililación de al menos 70%, tal como entre 70% y 100%. Todos los valores individuales y los subintervalos de 70 a 100 están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la eficacia de la hidrosililación puede ser desde un límite inferior de 70, 75, 80, 90 o 92%, a, independientemente, un límite superior de 80, 85, 90, 92, 94, 95, 96, 98, 99 o 100%. Esto incluye polímeros hidrosililados con una eficacia de hidrosililación de 80 a 95% e incluye además polímeros hidrosililados rematados con una eficacia de hidrosililación de 85 a 95%. Como se usa en la presente memoria, la "eficacia de hidrosililación" = $[100 \times ((\text{número de grupos de insaturación en el poliol hidrosililado})/(\text{número total de grupos de insaturación en el poliol que estaban disponibles inicialmente para la hidrosililación}))]$, y se puede medir usando RMN de ^1H .

Los polímeros hidrosililados que tienen al menos un grupo sililo reticulable y al menos un grupo hidroxilo en cada molécula (en lo sucesivo denominados "polímero hidrosililado") producidos por el procedimiento descrito antes, pueden reaccionar con agua o humedad atmosférica para dar productos curados reticulados y por lo tanto, son útiles como materia prima o compuestos intermedios materia prima para composiciones o materiales de sellado, adhesivo, revestimiento y similares para uso en arquitectura o industrial. Sin embargo, el porcentaje de grupos hidroxilos que sigue siendo alto de este polímero que tiene al menos un grupo sililo reticulable y al menos un hidroxilo, se puede rematar con un compuesto poliisocianato.

Entre los agentes de rematado que se pueden usar en la práctica de las realizaciones de la invención, los compuestos poliisocianato, en concreto compuestos que tienen dos o más grupos isocianato en cada molécula, incluyen, pero no se limitan a isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y aromáticos.

Los ejemplos de isocianatos aromáticos adecuados incluyen isómeros 4,4', 2,4' y 2,2' de diisocianato de difenilmetano (MDI), mezclas de los mismos y mezclas de MDI poliméricas y monoméricas, diisocianatos de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI), diisocianato de m- y p-fenileno, diisocianato de 2,4-clorofenileno, diisocianato de 4,4'-difenileno, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 3-metildifenil-metano-4,4'-diisocianato y diisocianato de éter difenílico y 2,4,6-trisocianatotolueno y 2,4,4'-trisocianato de éter difenílico.

Se pueden usar mezclas de isocianatos, tales como mezclas disponibles en el comercio de isómeros 2,4 y 2,6 de diisocianatos de tolueno. También se puede usar un poliisocianato bruto en la práctica de las realizaciones de la invención, tal como diisocianato de tolueno bruto, obtenido por la fosgenación de una mezcla de toluenodiamina o el diisocianato de difenilmetano bruto, obtenido por la fosgenación de metilendifenilamina bruta. También se pueden usar mezclas de TDI/MDI.

Los ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, análogos saturados de los isocianatos aromáticos mencionados antes, y mezclas de los mismos.

La reacción de acoplamiento se puede llevar a cabo con un índice de isocianato de entre 100 y 250. Todos los valores individuales y los subintervalos de 100 a 250 se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el índice de isocianato puede ser desde un límite inferior de 100, 105, 110, 125, 140, 150, 160, 170, 175, 180, 190, 200, 225, a, independientemente, un límite superior de 150, 175, 200, 225 o 250. En algunas realizaciones, el índice puede ser entre 160 y 200, entre 140 y 170, o entre 150 y 180.

Cuando, en la práctica de las realizaciones de la invención, el polímero hidrosililado se hace reaccionar con un agente de acoplamiento tal como un compuesto que tiene dos o más grupos isocianato en cada molécula, no siempre es necesario usar un catalizador. Sin embargo, para aumentar la velocidad de la reacción o mejorar el grado de conversión, se puede usar un catalizador. El catalizador que se va a usar para llevar a cabo la reacción de

acoplamiento usando un compuesto de poliisocianato incluye, pero no se limita a los catalizadores mencionados en *Polyurethanes: Chemistry and Technology*, Parte I, Tabla 30, Capítulo 4, Saunders y Frisch, Interscience Publishers, New York, 1963, por ejemplo.

5 Los preferidos como catalizadores de la reacción de formación de uretano que se pueden usar para realizar la reacción de acoplamiento usando un compuesto de poliisocianato debido a su alta actividad, son catalizadores de estaño tales como octilato estannoso, estearato estannoso, dioctoato de dibutilestaño, dioleilmaleato de dibutilestaño, dibutilmaleato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-dilauriloxycarbonildiostannoxano, diacetato de dibutilestaño, diacetilacetato de dibutilestaño, bis(o-fenilfenóxido) de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño, bis(trietoxisilicato) de dibutilestaño, diestearato de dibutilestaño, bis(3-mercaptopropionato de isononilo) de dibutilestaño, bis(tioglicolato de isooctilo) de dibutilestaño, óxido de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño y diversatato de dioctilestaño. Además, se prefieren usar catalizadores de baja actividad contra grupos sililo reticulables y, por lo tanto, por ejemplo, los catalizadores de estaño que contienen átomo de azufre tales como bis(3-mercaptopropionato de isononilo) de dibutilestaño y bis(tioglicolato de isooctilo) de dibutilestaño, son particularmente preferidos.

15 Los polímeros rematados con isocianato se pueden acoplar con un poliol que tiene una funcionalidad nominal de al menos 2 para formar los polímeros terminados en sililo finales. El poliol puede ser al menos un poliol de policarbonato, un poliol basado en aceite natural, un polioxialquilenamina, una amina aromática difuncional, un poliol de poli(óxido de butilo)-poliéter, y un politetrametilenglicol (PTMEG o poli-THF), o combinaciones de los mismos.

20 Los polioles de policarbonatos no están particularmente restringidos, y pueden incluir cualquier poliol de policarbonato conocido en la técnica, tales como los descritos en las patentes de EE.UU. n° 5.621.065; 6.767.986; 6.818.784; y 7.238.825 y en la solicitud de patente provisional de EE.UU. en tramitación con la presente n° 61/324.076. Típicamente, un carbonato de dialquilo, tal como por ejemplo carbonato de dimetilo, se hace reaccionar con un componente diol, que puede ser un diol alifático o una mezcla de dioles alifáticos, o una mezcla de dioles alifáticos con lactonas, con la adición de un catalizador de transesterificación. La reacción se puede llevar a cabo a presiones atmosféricas o elevadas, tales como por ejemplo, a una presión de 3 a 6 bar, y a temperaturas de 50 a 200°C; preferiblemente de 100 a 200°C. El carbonato de dialquilo se puede introducir de forma continua en la fase líquida de la mezcla de reacción y el alcohol, tal como metanol si se usa carbonato de dimetilo, se puede separar de forma continua de la mezcla de reacción por destilación. Los polioles de policarbonato están disponibles en el comercio, por ejemplo, en Asahi Kasei Chemicals Corporation con el nombre comercial DURANOL, Perstop Chemicals con la denominación comercial OXYMER, y Arch Chemicals con la denominación comercial POLY CD.

25 Los polioles basados en aceites naturales (NOBP) son polioles basados en o derivados de fuentes de materias primas renovables tales como aceites de semillas vegetales de plantas naturales. Las fuentes de materias primas renovables también pueden incluir aceites de semillas vegetales de plantas genéticamente modificadas (OGM) y/o grasas de fuentes animales. Dichos aceites y/o grasas en general están compuestos de triglicéridos, es decir, ácidos grasos conectados entre sí con glicerol. Se prefieren los aceites vegetales que tienen al menos 70 por ciento de ácidos grasos insaturados en el triglicérido. Preferiblemente, el producto natural contiene al menos 85 por ciento en peso de ácidos grasos insaturados. Los ejemplos de aceites vegetales preferidos incluyen, por ejemplo los de aceites de semillas de ricino, soja, oliva, cacahuete, colza, maíz, sésamo, algodón, cáñola, cártamo, semilla de lino, palma, semilla de uva, comino negro, semilla de calabaza, semillas de borraja, germen de madera, hueso de albaricoque, pistacho, almendra, nuez de macadamia, aguacate, espino cerval de mar, cáñamo, avellana, onagra, rosa silvestre, cardo, nuez, girasol, aceites de semillas de jatropha, o una combinación de los mismos. Los ejemplos de productos animales incluyen manteca, sebo de buey, aceites de pescado y mezclas de los mismos. Además, también se pueden usar aceites obtenidos de organismos tales como algas. También se puede usar una combinación de aceites/grasas basados en vegetales, algas y animales.

40 Para usar en la producción de productos de poliuretano, el material natural se puede modificar para dar los grupos reactivos isocianato del material o aumentar el número de grupos reactivos isocianato en el material. Preferiblemente, dichos grupos reactivos son un grupo hidroxilo.

45 Los polioles derivados de aceites naturales modificados se pueden obtener por un procedimiento de múltiples etapas en donde los aceites/grasas animales o vegetales se someten a transesterificación y se recuperan los ácidos grasos constituyentes. A esta etapa le sigue la hidroformilación de dobles enlaces carbono-carbono en los ácidos grasos constituyentes, seguido de reducción para formar grupos hidroximetilo. Los métodos de hidroformilación/reducción adecuados se describen en las patentes de EE.UU. n° 4.731.486, 4.633.021 y 7.615.658, por ejemplo. Los ácidos grasos hidroximetilados o ésteres de los mismos se denominan en la presente memoria "monómeros" que forman uno de los bloques estructurales para el poliol basado en aceite natural. Los monómeros pueden ser un solo tipo de ácido graso hidroximetilado y/o éster metílico de ácido graso hidroximetilado, tal como ácido oleico hidroximetilado o su éster metílico, ácido linoleico hidroximetilado o su éster metílico, ácido linoléico hidroximetilado o su éster metílico, ácido α - y γ -linoléico o su éster metílico, ácido miristoleico o su éster metílico, ácido palmítoleico o su éster metílico, ácido oleico o su éster metílico, ácido vaccénico o su éster metílico, ácido petroselinico o su éster metílico, ácido gadoleico o su éster metílico, ácido erúxico o su éster metílico, ácido nervónico o su éster metílico, ácido estearidónico o su éster metílico, ácido araquidónico o su éster metílico, ácido timnodónico o su éster metílico, ácido

clupanodónico o su éster metílico, ácido cervónico o su éster metílico, o ácido ricinoleico hidroximetilado o su éster metílico. En una realización, el monómero es oleato de metilo hidroformilado. Alternativamente, el monómero puede ser el producto de hidroformilación de la mezcla de ácidos grasos recuperada del procedimiento de transesterificación de los aceites/grasas animales o vegetales para formar ácidos grasos hidroximetilados o sus ésteres metílicos. En una realización el monómero es ácidos grasos de soja hidroximetilados o sus ésteres metílicos que pueden tener una funcionalidad OH media entre 0,9 y 1,1 por ácido graso, preferiblemente la funcionalidad es 1. En otra realización, el monómero es ácidos grasos de semilla de ricino. En otra realización, el monómero puede ser una mezcla de ácidos grasos hidroximetilados seleccionados o sus ésteres metílicos.

Alternativamente, el NOBP comprende algunos polioles que comprenden unidades monómeras basadas en 9-(10)-hidroximetilestearato de metilo (poliol MHMS). Las realizaciones de la invención pueden incluir NOBP que tienen un contenido relativamente alto de 9-(10)-hidroximetilestearato de metilo (en lo sucesivo denominado "MHMS"). Dichos NOBP pueden comprender unidades monómeras basadas en ácidos grasos en donde al menos 50, al menos 60, al menos 70, al menos 80, al menos 85, al menos 90, o al menos 95 por ciento en peso de las unidades monómeras basadas en ácidos grasos proceden de 9-(10)-hidroximetilestearato de metilo. El hidroximetilestearato de metilo (número de registro CAS 346706-54-5) se obtiene mediante compra, síntesis directa o síntesis a partir de aceites naturales. Los métodos sintéticos incluyen los que están dentro de la técnica, como describen Behr, Arno; Fiene, Martin; Buss, Christian; Eilbracht, Peter, "Hydroaminomethylation of fatty acids with primary and secondary amines - a new route to interesting surfactant substrates. *European Journal of Lipid Science and Technology* (2000), 102(7), 467-471; o DeWitt, Elmer J.; Ramp, Floyd L.; Backderf, Richard H. "Hydroxymethylstearic acid polyester copolymers", patente de EE.UU. 3210325 (1965).

Alternativamente, se saponifica un aceite natural que produce ácidos grasos que incluyen ácido oleico en la saponificación, por ejemplo usando una base tal como hidróxido sódico. Después, los ácidos grasos se purifican o refinan por métodos conocidos en la técnica, tal como evaporador de película agitada, aparato de destilación, lecho móvil simulado (SMB), y similares, o combinaciones de los mismos para obtener al menos 80 por ciento en peso de ácido oleico, preferiblemente al menos 85, más preferiblemente al menos 90, lo más preferiblemente al menos 95 por ciento en peso de ácido oleico en el aceite purificado resultante.

Después se forman opcionalmente ésteres de alquilo a partir de los ácidos grasos resultantes por cualquier procedimiento eficaz tal como los conocidos en la técnica para producir ésteres de hidroxialquilo de los ácidos grasos. Por ejemplo, el grupo hidroximetilo se puede introducir por un procedimiento de hidroformilación como se ha descrito antes.

Alternativamente, la materia prima del éster de ácido graso se obtiene por transesterificación de un aceite de semilla que contiene ácido oleico o ácido oleico purificado con un alcohol inferior. La transesterificación produce la mezcla correspondiente de ésteres de ácido graso del alcohol inferior. Ventajosamente, el alcohol inferior tiene de 1 a 15 átomos de carbono. Los átomos de carbono en el segmento de alcohol opcionalmente están dispuestos en una cadena lineal o alternativamente en una estructura ramificada, y opcionalmente están sustituidos de forma inerte. El alcohol puede ser un alcohol C₁₋₈ de cadena lineal o ramificada, o un alcohol C₁₋₄. En algunas realizaciones, el alcohol inferior se selecciona de metanol, etanol e isopropanol.

Se puede usar adecuadamente cualquier método de transesterificación conocido, con la condición de que se logren los productos éster de los alcoholes inferiores. La técnica describe adecuadamente la transesterificación (por ejemplo, metanolisis, etanolisis) de aceites de semillas; por ejemplo, en referencia a los documentos WO 2001/012581, DE 19908978, y BR 953081. Típicamente, en dichos procedimientos el alcohol inferior se pone en contacto con un metal alcalino, preferiblemente sodio, a una temperatura entre 30°C y 100°C, para preparar el correspondiente alcóxido de metal. Después, se añade el aceite de semilla a la mezcla de alcóxido, y la mezcla de reacción resultante se calienta a una temperatura entre 30°C y 100°C hasta que se produce la transesterificación.

Alternativamente, se producen los ésteres de ácidos grasos hidroximetilados a partir de un aceite de semilla que tiene menor contenido de éster de ácido oleico que el deseado y los ésteres de ácidos grasos hidroximetilados resultantes se purifican por medios conocidos en la técnica, para que contengan los niveles deseados del éster de ácido oleico hidroximetílico. Dichos métodos incluyen los descritos en la solicitud en tramitación con la presente "Purification of hydroformylated and hydrogenated fatty alkyl ester compositions" presentada el 20 de junio, 2008, número de solicitud PCT/US08/67585, publicada como WO 2009/009271. Alternativamente, el poliol se prepara a partir de reacciones de productos químicos purificados, por ejemplo, la reacción de ácido oleico con monóxido de carbono por hidroformilación y posterior hidrogenación para producir el hidroximetil-estearato de metilo seguido de formación del poliol.

El al menos un NOBP puede ser el poliol obtenido haciendo reaccionar el monómero hidroximetilado con un compuesto iniciador adecuado para formar un poliéster o poliol de poliéster/poliéster. Dicho procedimiento de múltiples etapas es conocido normalmente en la técnica, y se describe, por ejemplo, en la publicación PCT WO 2004/096882 y 2004/096883. El procedimiento de múltiples etapas da como resultado la producción de un poliol con restos tanto hidrófobos como hidrófilos, lo que da una miscibilidad potenciada tanto con agua como con polioles basados en petróleo convencionales.

El iniciador para usar en los procedimientos de múltiples etapas para producir los polioles derivados de aceites naturales, puede ser cualquier iniciador usado en la producción de polioles basados en petróleo convencionales. El iniciador se puede seleccionar del grupo que consiste en neopentilglicol; 1,2-propilenglicol; trimetilolpropano; pentaeritritol; sorbitol; sacarosa; glicerol; aminoalcoholes tales como etanolamina, dietanolamina y trietanolamina; alcanodiolos tales como 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodiol; 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,5-hexanodiol; etilenglicol; dietilenglicol, trietilenglicol; bis-3-aminopropilmetilamina; etilendiamina; dietilentriamina; 9(1)-hidroximetiloctadecanol, 1,4-bishidroximetilciclohexano; 8,8-bis(hidroximetil)tricyclo[5,2,1,0^{2,6}]deceno; alcohol Dimerol (diol de 36 carbonos disponible en Henkel Corporation); bisfenol hidrogenado; 9,9(10,10)-bishidroximetiloctadecanol; 1,2,6-hexanotriol y combinaciones de los mismos. En una realización, el iniciador es una mezcla de 1,3-ciclohexanodimetanol y 1,4-ciclohexanodimetanol y está disponible en el comercio con el nombre comercial UNOXOL de The Dow Chemical Company, que es una mezcla aproximadamente 1:1 de (*cis*, *trans*) 1,3-ciclohexanodimetanol y (*cis*, *trans*) 1,4-ciclohexanodimetanol. Otros iniciadores incluyen compuestos lineales y cíclicos que contienen una amina. Los iniciadores poliamina de ejemplo incluyen etilendiamina, neopentildiamina, 1,6-diaminohexano; bisaminometiltriciclohexano; bisaminociclohexano; dietilentriamina; bis-3-aminopropilmetilamina; trietilentetramina, diferentes isómeros de toluenodiamina; difenilmetanodiamina; N-metil-1,2-etanodiamina, N-metil-1,3-propanodiamina, N,N-dimetil-1,3-diaminopropano, N,N-dimetiletanolamina, 3,3'-diamino-N-metildipropilamina, N,N-dimetildipropilentriamina, aminopropil-imidazol.

En una realización, los iniciadores son alcoxilados con óxido de etileno, óxido de propileno, o una mezcla de etileno y al menos un óxido de alquileo diferente para dar un iniciador alcoxilado con un peso molecular entre 200 y 6000.

La polioxialquilenamina se puede definir por la fórmula general $H_2NCH(CH_3)CH_2O(CH_2CH(R)O)_nCH_2CH(CH_3)NH_2$, en donde R en cada unidad $CH_2CH(R)O$ es bien H, formando una unidad de óxido de etileno, o CH_3 , formando una unidad de óxido de propileno, y n puede ser de 1 a 70. En un ejemplo, n es de 1 a 2 y R es CH_3 . Una de dichas polioxialquilendiaminas adecuada disponible en el comercio es JEFFAMINE D-230, disponible en Huntsman International LLC. En otro ejemplo, n es de 4 a 5 y R es CH_3 . Una de dichas polioxialquilendiaminas adecuada disponible en el comercio es JEFFAMINE D-400. En otro ejemplo, n es 32 y R es CH_3 . Una de dichas diaminas adecuada disponible en el comercio es JEFFAMINE D-2000. En otro ejemplo, n es 67 y R es CH_3 . Una de dichas diaminas adecuada disponible en el comercio es JEFFAMINE D-4000. En otro ejemplo más, n es 41 y R es H. Una de dichas diaminas adecuada disponible en el comercio es JEFFAMINEXTJ-502. En otro ejemplo más, n es 2 y R es H. Una de dichas polioxialquilendiaminas adecuada disponible en el comercio es JEFFAMINEXTJ-511.

La polioxialquilenamina puede ser una polioxialquilentriamina, y se puede basar en óxido de etileno, propileno o butileno, o mezclas de los mismos, y se puede preparar por reacción de los mismos con un iniciador triol, p. ej. glicerina o trimetilolpropano, seguido de aminación de los grupos hidroxilo terminales. Los ejemplos de dichas polioxialquilentriaminas son JEFFAMINE T-403, JEFFAMINE T-5000, y JEFFAMINE XTJ-509.

Las diaminas aromáticas adecuadas incluyen 4,4'-metilen-bis-2-cloroanilina, 2,2',3,3'-tetracloro-4,4'-diaminofenilmetano, p,p'-metilendianilina, p-fenilendiamina o 4,4'-diaminodifenilo; y 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, 2,4-dietil-6-metil-1,3-bencenodiamina, 4,4'-metilenbis(2,6-dietilbencenoamina), dimetiltoluenodiamina (DMTDA) tal como E-300 de Albermarle Corporation (mezcla de 3,5-dimetiltio-2,6-toluenodiamina y 3,5-dimetiltio-2,4-toluenodiamina), dietiltoluenodiamina (DETDA) tal como E-100 Ethacure de Albermarle (una mezcla de 3,5-dietiltolueno-2,4-diamina y 3,5-dietiltolueno-2,6-diamina). Las diaminas aromáticas tienen tendencia a proporcionar un producto más rígido (es decir tienen una viscosidad Mooney mayor) que las diaminas alifáticas o cicloalifáticas. Las diaminas aromáticas se pueden usar solas o en una mezcla.

Los polioles de poli(óxido de butilo)-poliéter se pueden preparar por alcoxilación de óxido de butileno de los mismos iniciadores usados para hacer los NOBP, usando un catalizador DMC como se describe en la patente de EE.UU. nº 5.482.908. En una realización el iniciador es un homopolímero de propilenglicol de PM 390.

Los politetrametilenglicoles (PTMEG) adecuados están disponibles en el comercio en Invista con la denominación comercial TERATHANE o en BASF con la denominación comercial POLYTHF, y se pueden preparar por polimerización catalizada por ácido del tetrahidrofurano.

Según las realizaciones de la invención, los polímero terminados en sililo resultantes pueden ser útiles, entre otras cosas, para hacerlos reaccionar unos con otros para alargar más las cadenas moleculares para usos tales como sellantes, adhesivos y revestimientos, y combinaciones de los mismos. Cuando los polímeros con sililo se exponen a la humedad, por ejemplo, la humedad de la atmósfera, los grupos hidrolizables que están unidos a los átomos de silicio son hidrolizados, siendo sustituidos por grupos hidroxilo unidos a silicio. Los grupos hidroxilo a su vez reaccionan unos con otros o con otros grupos hidrolizables para formar enlaces siloxano (Si-O-Si). Mediante este procedimiento, las moléculas de polímero de la composición de las realizaciones de la invención están unidas para formar un material elastómero infundible. Para evitar el curado prematuro, las composiciones de las realizaciones de la invención se pueden almacenar y mantener en ausencia de humedad hasta que se desee el curado. Después, cuando se desea el curado, el polímero se puede exponer a humedad atmosférica o de otro tipo.

Además, la reacción de curado del polímero con sililo se puede facilitar mediante el uso de un catalizador de condensación de silanol o acelerador de curado. Los catalizadores o aceleradores de condensación de silanol son

bien conocidos en la técnica, tales como los descritos en el documento US6355127 e incluyen los siguientes: ésteres de ácido titánico, tales como titanato de tetrabutilo, titanato de tetrapropilo, y similares; compuestos de orgenoestaño, tales como dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, octilato de estaño, naftenato de estaño, productos de reacción del óxido de dibutilestaño y ésteres de ácido ftálico, diacetilacetatos de dialquilestaño, tales como bis(acetilacetato) de dibutilestaño; óxido de dialquilestaño, tales como óxido de dibutilestaño; compuestos organoaluminicos, tales como trisacetilacetato de aluminio, trisetilacetato de aluminio, y similares; productos de reacción, tales como sales de bismuto y ácidos carboxílicos orgánicos, tales como tris(2-etilhexoato) de bismuto, tri(neodeconato) de bismuto, y similares; compuestos quelato, tales como tetracetilacetato de circonio, tetracetilacetato de titanio, y similares; compuestos de amina tales como butilamina, octilamina, dibutilamina, monetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dietilentriamina, ciclohexilamina, bencilamina, y similares, o sus sales con ácidos carboxílicos, y similares. Estos compuestos no están limitados; se puede usar cualquier catalizador de condensación de silanoles que sea de uso general. Estos catalizadores de condensación de silanoles se pueden usar individualmente o en combinaciones. Dichos catalizadores y aceleradores incluyen titanato de tetrabutilo, dilaurato de dibutilestaño, bis(acetilacetato) de dibutilestaño, y similares. El catalizador puede estar presente en una cantidad de al menos 0,1 por ciento en peso del polímero, al menos 0,5 por ciento en peso del polímero, al menos 1 por ciento en peso del polímero, al menos 1,5 por ciento en peso del polímero, o al menos 2 por ciento en peso del polímero y como máximo 8 por ciento en peso del polímero, como máximo 6 por ciento en peso del polímero, como máximo 5 por ciento en peso del polímero, como máximo 4 por ciento en peso del polímero, o como máximo 3,5 por ciento basado en el peso del polímero. Dichos catalizadores se pueden combinar con

el polímero por medios conocidos en la técnica, durante la formulación de un sellante, revestimiento o adhesivo.

Los polímeros con sililo curados resultantes también son realizaciones de la invención. Igualmente, las realizaciones de la invención incluyen sellantes, adhesivos y revestimientos y otros usos finales que comprenden estos polímero o prepolímeros. Las propiedades preferidas para los polímeros con sililo pueden diferir algo para cada uso final al igual que otros componentes que están opcionalmente presentes en las composiciones adecuadas para cada uno.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar las realizaciones de la invención, pero no se pretende que limiten su alcance. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

Se usaron los siguientes materiales:

Monol alílico	Un éter monoalílico de propilenglicol que tiene un contenido alílico de 3,5% en peso (0,998 mol de insat/mol de monol), un peso molecular medio numérico de 800, y un número de OH de 70 o 2,1% en peso de OH.
JEFFAMINE D-4000	Un polipropilenglicol terminado en amina, difuncional, que tiene un peso molecular medio de 4000, disponible en Huntsman International LLC.
Poliol ACCLAIM 4200	Un polioli de poliéter difuncional basado en óxido de propileno con un peso molecular de 4000 y un índice de hidroxilo de 28 mg de KOH/g, disponible en Bayer MaterialScience.
Poliol ACCLAIM 2200	Un polioli de poliéter difuncional basado en óxido de propileno con un peso molecular de 2000 y un índice de hidroxilo de 56 mg de KOH/g, disponible en Bayer MaterialScience.
Poliol BO	Un polioli de poliéter-poli(óxido de butileno) que tiene un peso molecular medio numérico de 4000, un peso equivalente de 1640, y un número de OH de 34. Se prepara por la alcoxilación con óxido de butileno de un homopolímero de propilenglicol de PM 390 usando un catalizador DMC, como se describe en la patente de EE.UU. n° 5.482.908.
NOPB	Polioli basado en aceite natural. Preparado a partir de monómeros obtenidos de la soja usando el método descrito en la solicitud en tramitación con la presente "PURIFICATION OF HYDROFORMYLATED AND HYDROGENATED FATTY ALKYL ESTER COMPOSITIONS" presentada el 20 de junio, 2008, número de solicitud PCT/US08/67585, publicada como WO 2009/009271. El monómero incluye 89% en peso de monoles (hidroximetil-estearato de metilo), 6% en peso de dioles, 3% en peso de éteres cíclicos, 1% en peso de estearato de metilo, incluyendo el resto palmitato de metilo, trioles, lactoles, lactonas, y dímeros. El NOPB se prepara haciendo reaccionar los monómeros con un iniciador que es 1,4-ciclohexano-dimetanol usando 500 ppm de octoato estannoso (disponible en el comercio en City Chemical Co.) como el catalizador. La relación molar de monómero a iniciador es 12,5/1. El NOPB tiene un promedio de aproximadamente 2 grupos hidroxilo/molécula, un número de OH de 33, y un peso molecular medio numérico de 3300.
DURANOL T5652	Un dioli de policarbonato (copolímero de 1,6-hexanodiol y caprolactona) y que tiene un peso

ES 2 534 519 T3

	molecular de 2000, disponible en Asahi Kasei Chemicals Corporation.
Catalizador de Karstedt	Platino-divinitetrametildisiloxano y xileno como disolvente vehículo, la carga de Pt en el catalizador es 2% en peso, disponible en Gelest, Inc.
Metildimetoxisilano	Disponible en Gelest, Inc.
ISONATE* 50 OP	Una mezcla de 50 por ciento de isocianato de 4,4'-metilen-difenilo, 50 por ciento de isocianato de 2,4'-metilen-difenilo que tiene una funcionalidad de 2,0 y un peso equivalente de 125 g/equivalente disponible en The Dow Chemical Company.
VORANATE* T-80	Una composición de diisocianato de tolueno (80% de diisocianato de 2,4-tolueno y 20% de diisocianato de 2,6-tolueno, en peso), disponible en The Dow Chemical Company.
DABCO T-12	Un catalizador de estaño disponible en Air Products.
DBTA	Bis(acetilacetato) de dibutilestaño, disponible en Sigma-Aldrich Co.
DBTDL	Dilaurato de dibutilestaño, disponible en Aldrich.
SnAcAc	Acetilacetato de estaño (II), disponible en
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, disponible en Aldrich.
Octoato de Zn	Disponible en Shepherd Chemical Corporation.
SNAPCURE 3030	Un catalizador basado en titanio, disponible en Johnson Matthey plc.
TOYOCAT-DB30	Catalizador amina terciaria bloqueada con ácido (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) disponible en Tosoh Corporation.
DDBSA	Ácido dodecibencenosulfónico. Disponible en Aldrich.
ANCHOR-1040	Un complejo de trifluoruro de boro y amina. Disponible en Air Products.

* ISONATE y VORANATE son marcas registradas de The Dow Chemical Company.

Métodos de Ensayo

5 La resistencia a la tracción se midió según el ensayo estándar de ASTM D1708. El alargamiento de rotura se midió según el ensayo estándar de ASTM D1708. El módulo secante 100% se midió según el ensayo estándar de ASTM D1708. Según el ensayo estándar de ASTM D1708 se prepararon cuatro muestras de hueso de perro, y se analizaron las propiedades mecánicas. Los resultados se dan como la media de las cuatro muestras con la desviación típica. El peso molecular medio numérico se determinó por cromatografía de permeabilidad en geles usando patrones de PEG, según el ensayo estándar de ASTM D5296. La viscosidad se midió usando un reómetro AR2000 de TA Instruments. Se dispuso aproximadamente 1 ml de muestra en una geometría de cono de 60 mm de diámetro y 60 grados y placa. Después de retirar cualquier exceso de material, se llevó a cabo el ensayo de viscosidad calentando la muestra de 20°C a 100°C a 3°C/min. La velocidad de cizalladura del ensayo se mantuvo constante a 0,1 s⁻¹.

Hidrosililación:

15 Se llevó a cabo una reacción de hidrosililación cargando el monol alílico 2 (343,20 g) en un reactor de vidrio de 4 bocas, de 250 ml, previamente secado, equipado con un agitador mecánico. Después se añadió catalizador de Karstedt (aproximadamente 0,03 g) al reactor y se mezcló durante 2 min con una purga de nitrógeno continua. Se añadió metildimetoxisilano (50,02 g) el último y se mezcló durante 5 min antes de calentar el reactor entero a 60°C durante 2 horas. El producto de hidrosililación (denominado en lo sucesivo poliéter hidrosililado) se analizó usando ¹H que mostraba una eficacia de hidrosililación >95%.

Síntesis de prepolímero (rematado con NCO):

20 Después el poliéter hidrosililado se hizo reaccionar con exceso de ISONATE 50 OP o VORANATE T-80 en presencia de DABCO T-12 o catalizador de octoato de Zn a 70°C y velocidad de mezclamiento de 300 rpm durante 5 horas para producir prepolímeros de MDI o TDI.

Tabla 1

	Prepolímero de MDI	Prepolímero de TDI 1	Prepolímero de TDI 2
Poliéter hidrosililado (g)	56,5	299,8	299,8
ISONATE 50 OP (g)	15,7		
VORANATE T-80 (g)		49,0	49,0
DABCO T-12 (g)		0,015	
Octoato de Zn	0,03		0,015

Acoplamiento y curado

- 5 Los prepolímeros obtenidos antes se expusieron a una reacción de acoplamiento, en la que los prepolímeros se hicieron reaccionar con polioles o polioxialquilenaminas en presencia de un catalizador a 70°C, de acuerdo con las formulaciones y tiempos de reacción dados en las siguientes tablas.

- 10 El curado de los materiales se logró por adición de SnAcAc, dodecil-DBBSA, o catalizador de amina bloqueada con ácido acrílico DB-30 en presencia de humedad. Los materiales de poliurea (basados en JEFFAMINE D4000) o bien se licuaron a 75°C y se vertieron en moldes (E1 y E2) o se estiraron películas (E3) sobre láminas de polipropileno a 635 µm (25 Mil), y se curaron a 25°C y 50% de humedad relativa durante dos semanas. Para todos los demás materiales, las películas se estiraron sobre láminas de polipropileno a 635 µm (25 Mil), y se curaron a 25°C y 50% de humedad relativa durante dos semanas.

Algunas muestras de película también se sumergieron en agua a 100°C durante 1 semana, y las propiedades físicas se midieron en las muestras que sobrevivían.

- 15 Ejemplos E1-E3, polioli de polioxialquilenamina

	E1	E2	E3
Reacción de acoplamiento de uretano			
Prepolímero de MDI (g)		25	
Prepolímero de TDI 2 (g)	348,8		25
JEFFAMINE D4000 (g)	463,2	43,21	34,9
Octoato de Zn (g)	0,14	0,01	0,01
Tiempo de reacción	10 minutos	10 minutos	2 horas
Picos de peso molecular principales de GPC	20148, 16713	Sólido	9992, 5685
Viscosidad a 25°C (Pa.s)	475 (475000 cP)	Sólido	7 (7000 cP)
Curado			
Cantidad de polímero con sililo (g)	12	12	12
SnAcAc (g)	0,05	0,05	0,05
Módulo secante (psi)	184±4 (26,8±0,6 psi)	164±20 (23,9±3,0 psi)	17±5,5 (2,5±0,8 psi)
Alargamiento de rotura (%)	288,1±99,2	224,4±17,4	1161,9±73,9
Resistencia a la tracción (KPa)	384±38 (55,7±5,5 psi)	231±17 (33,6±2,5 psi)	217±27 (31,5±3,9 psi)

Los polímeros terminados en sililo acoplados con polioli de polioxialquilenamina muestran tiempos de curado significativamente más rápidos comparado con los sistemas de uretano sililado debido a la reactividad más rápida de

ES 2 534 519 T3

la funcionalidad amina frente a hidroxilo con isocianatos. Como puede verse en el ejemplo E2, el polímero terminado en sililo no curado es un sólido a temperatura ambiente.

Ejemplos E4-E6, polioli de policarbonato, y ejemplos comparativos CE1-CE3

	E4	E5	E6	CE1	CE2	CE3
Reacción de acoplamiento de uretano						
Prepolímero de TDI 1 (g)	348,8	348,8	348,8	348,8	348,8	348,8
Poliol ACCLAIM 2200 (g)				232	232	232
DURANOL T5652	232	232	232			
DABCO T-12 (g)	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Tiempo de reacción	2 horas	2 horas	2 horas	2 horas	2 horas	2 horas
Viscosidad a 25°C (Pa.s)	100 (100000 cP)	100 (100000 cP)	100 (100000 cP)	5 (5000 cP)	5 (5000 cP)	5 (5000 cP)
Curado						
Cantidad de polímero con sillio(g)	12	12	12	12	12	12
SnAcAc (g)	0,05			0,05		
DBSA (g)		0,02			0,02	
TOYOCAT-DB30 (g)			0,05			0,05
Módulo secante (kPa)	64±92 (9,3±13,4 psi)	190±19 (27,6±2,7 psi)	328±57 (47,6±8,3 psi)	18±6,0 (2,7±0,9 psi)	72,4±4 (10,5±0,6 psi)	84,8±12 (12,3±1,7 psi)
Módulo secante después de tratamiento con agua (kPa)	Descompuesto	Descompuesto	222±30 (32,2±4,3 psi)	200±78,6 (29,1±11,4 psi)	35,1±1,7 (5,09±0,25 psi)	23±16 (3,4±2,3 psi)
Alargamiento de rotura (%)	78,3±17,3	458±27,2	163,8±38,4	77,5±15,4	406,6±40,8	212,7±22,6
Alargamiento de rotura después de tratamiento con agua (%)	Descompuesto	Descompuesto	250,4±22,2	111,9±10,2	570,8±51	583,1±70,2
Resistencia a la tracción (kPa)	591±64 (85,7±9,3 psi)	659±74,5 (95,6±10,8 psi)	471±72,4 (68,4±10,5 psi)	314±25 (45,5±3,6 psi)	210±22 (31±3,2 psi)	171±17 (24,8±2,5 psi)
Resistencia a la tracción después de tratamiento con agua (kPa)	Descompuesto	Descompuesto	434±66 (62,9±9,5 psi)	304±200 (44,1±29 psi)	156±23 (22,7±3,3 psi)	143±22 (20,1±3,2 psi)

ES 2 534 519 T3

5 Los polímeros terminados en sililo acoplados con polioli de policarbonato curados usando SnAcAc pierden la integridad mecánica completa cuando se exponen a agua a 100°C durante 1 semana. Sin embargo, los polímeros terminados en sililo acoplados con policarbonato curados usando TOYOCAT-DB30 sobreviven al tratamiento con agua. Además, los polímeros terminados en sililo acoplados con policarbonato sobreviven a la exposición a la luz UV a 50°C durante 24 h, mostrando solo un ligero amarilleamiento, mientras que los polímeros terminados en sililo acoplados con ACCLAIM (polioli de poliéter) se volvieron líquidos. El ensayo UV se llevó a cabo en películas preparadas en placas de estiramiento blancas. Las muestras que contienen los catalizadores de curado se vertieron sobre placas y se curaron durante 1 semana. Las películas curadas después se expusieron a la luz UV en la cámara UV durante 24 h a 50°C.

10 Ejemplos E7-E9 de polioli de poli(óxido de butileno)-poliéter y ejemplos comparativos CE4 y CE5

	CE4	CE5	E7	E8	E9
Reacción de acoplamiento de uretano					
Prepolímero de TDI 1 (g)	35	35	34,8	34,8	34,8
Polioli ACCLAIM 4200 (g)	48,8	48,8			
Polioli BO			37,9	37,9	37,9
DABCO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
T-12 (g)					
Tiempo de reacción	2 horas	2 horas	2 horas	2 horas	2 horas
Viscosidad a 25°C (Pa.s)	6 (6000 cP)	6 (6000 cP)	7 (7000 cP)	7 (7000 cP)	7 (7000 cP)
Curado					
Cantidad de polímero con sililo(g)	12	12	12	12	12
SnAcAc (g)	0,05		0,05		
DDBSA (g)		0,02		0,02	
DB-30 (g)					0,05
Módulo secante (kPa)	175±11 (25,4±1,6 psi)	45±9,6 (6,5±1,4 psi)	176±28,4 (25,6±4,12 psi)	53±8,3 (7,7±1,2 psi)	70,3±3,4 (10,2±0,5 psi)
Módulo secante después de tratamiento con agua (kPa)	47±2,0 (6,8±0,3 psi)	18±13 (2,6±1,9 psi)	80,7±8,3 (11,6±1,2 psi)	15±13 (2,2±1,9 psi)	37±12 (5,3±1,7 psi)
Alargamiento de rotura (%)	204,9±43,4	714,9±8,6	113,3±35,8	649,4±21,1	218,2±27,7
Alargamiento de rotura después de tratamiento con agua (%)	262,1±19,8	1002,4±69	137,3±33,2	918±29,5	508,1±58,6
Resistencia a la tracción (KPa)	310±52 (45±7,6 psi)	172±4,8 (24,9±0,7 psi)	212±52 (30,8±7,5 psi)	181±4,1 (26,3±0,6 psi)	117±12 (17±1,7 psi)
Resistencia a la tracción después de tratamiento con agua (kPa)	119±10 (17,3±1,5 psi)	173±25 (25,1±3,6 psi)	144±28 (21±4,1 psi)	206±31 (30±4,5 psi)	208±32 (30,2±4,6 psi)

Los polímeros terminados en sililo acoplados con polioli de poli(óxido de butileno)-poliéter sobreviven la exposición a la luz UV a 50°C durante 24 h, mostrando solo un ligero amarilleamiento, mientras que los polímeros terminados en sililo acoplados con ACCLAIM (polioli de poliéter) se volvieron líquidos.

15 Ejemplos E10-E14, NOBP, y ejemplos comparativos CE6 y CE7

	E10	E11	E12	E13	E14	CE6	CE7
Reacción de acoplamiento de uretano							
Prepolímero de TDI 1 (g)	34,9	34,9	34,9	34,9	34,9	35	35
Poliol ACCLAIM 4200 (g)						48,8	48,8
NOPB	46,3	46,3	46,3	46,3	46,3		
DABCO T-12 (g)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Tiempo de reacción	2 horas	2 horas	2 horas				
Viscosidad a 25°C (Pa.s cP)	27 (27000 cP)	27 (27000 cP)	27 (27000 cP)	27 (27000 cP)	27 (27000 cP)	6 (6000 cP)	6 (6000 cP)
Curado							
Cantidad de polímero con sillio(g)	12	12	12	12	12	12	12
SnAcAc (g)	0,05					0,05	0,02
DDBSA (g)			0,005	0,02			
DB-30 (g)					0,05		
DB-41		0,05					
Módulo secante (kPa)	97±152 (14±19,4 psi)	118±4,1 (17,2±0,6 psi)	37±11,0 (5,4±1,59 psi)	69±8,41 (10±1,22 psi)	94,5±17,4 (13,7±2,53 psi)	175±11 (25,4±1,6 psi)	45±9,7 (6,5±1,4 psi)
Módulo secante después de tratamiento con agua (kPa psi*)	295 (42,8 psi*)	166±11,9 (24,1±1,73 psi)	**	65,0±9,3 (9,43±1,35 psi)	199±3,2 (28,8±0,47 psi)	**	**
Alargamiento de rotura (%)	106,8±50,7 7	233,8±16	572,3±63,4	322,3±18,9	240,5±4,93	204,9±43, 4.	714,9±8, 6
Alargamiento de rotura después de tratamiento con agua (%)	124,6±64,5	262,4±34,4	**	373±30,6	217,95±58,3	**	**
Resistencia a la tracción (KPa)	255±78,19 (37±11,34 psi)	286±34,9 (41,5±5,06 psi)	198±27,2 (28,7±3,95 psi)	219±10,3 (31,8±1,49 psi)	310±52 (45,8±9,03 psi)	310±52 (45±7,6 psi)	171±4,8 (24,9±0,7 psi)

	E10	E11	E12	E13	E14	CE6	CE7
Resistencia a la tracción después de tratamiento con agua (kPa)	364±144 (52,8±20,9 psi)	366±75,1 (53,2±10,9 psi)	**	241±90 (34,9±2,3 psi)	390±90 (56,5±13 psi)	**	**
* Solo una de las cuatro muestras de hueso de perro dieron un resultado numérico, no dando valor numérico las otras tres muestras.							
** Las muestras perdieron integridad mecánica, haciendo impracticable la medición de las propiedades físicas.							

Aunque lo anterior se dirige a realizaciones de la presente invención, se pueden considerar otras realizaciones y realizaciones adicionales de la invención sin salirse del alcance básico de las mismas, y el alcance de las mismas está determinado por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un polímero terminado en sililo reticulable que tiene al menos un grupo sililo reticulable en cada molécula, en donde:
- 5 el polímero terminado en silano reticulable comprende un producto de reacción de al menos un poliol de policarbonato, un poliol basado en aceite natural, una polioxiálquilenamina, una amina aromática difuncional, un poliol de poli(óxido de butilo)-poliéter, y un politetrametilenglicol todos con una funcionalidad nominal de al menos 2, y un polímero hidrosililado rematado con isocianato;
- 10 el polímero hidrosililado rematado con isocianato comprende un producto de reacción de al menos un isocianato y un polímero hidrosililado que han reaccionado con un índice de isocianato de entre 100 y 250; y
- 15 el polímero hidrosililado comprende un producto de reacción de una reacción de hidrosililación que tiene una eficacia de hidrosililación de al menos 70% determinado por RMN de ^1H , y comprende la reacción de al menos a) un polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula y que tiene un peso molecular medio numérico entre 100 y 5000, y b) un compuesto que tiene un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable en cada molécula.
2. Un método para producir una composición que comprende un polímero terminado en sililo reticulable que tiene al menos un grupo sililo reticulable en cada molécula, comprendiendo el método:
- 20 proporcionar un polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula y que tiene un peso molecular medio numérico entre aproximadamente 100 y aproximadamente 5000;
- 25 añadir al polímero un compuesto que tiene un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable en cada molécula y un catalizador de hidrosililación, para así llevar a cabo una reacción de hidrosililación para formar una composición que comprende polímeros de polioxiálquileno hidrosililados, en donde la reacción de hidrosililación tiene una eficacia de hidrosililación de al menos aproximadamente 70% determinado por RMN de ^1H ;
- 30 rematar los polímeros de polioxiálquileno hidrosililados por exposición del polímero hidrosililado a al menos un isocianato con un índice de isocianato de entre aproximadamente 100 y aproximadamente 250 para formar una composición que comprende polímeros hidrosililados rematados con isocianato; y
- hacer reaccionar el polímero hidrosililado rematado con isocianato con al menos un poliol de policarbonato, un poliol basado en aceite natural, una polioxiálquilenamina, una amina aromática difuncional, un poliol de poli(óxido de butilo)-poliéter, y un politetrametilenglicol todos con una funcionalidad nominal de al menos 2, para formar la composición que comprende un polímero terminado con sililo reticulable.
3. La composición de la reivindicación 1, en donde el polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula, comprende un polímero de polioxiálquileno.
- 35 4. La composición de la reivindicación 1 o reivindicación 3, en donde el polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo alcohólico en cada molécula, comprende un éter monoalílico de propilenglicol que tiene un peso molecular medio numérico entre 600 y 1000, y un número de OH entre 50 y 90.
5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 y 4, en donde el índice de isocianato es entre 160 y 200.
- 40 6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 5, en donde la eficacia de hidrosililación es al menos 85%.
7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 6, en donde el compuesto que tiene un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable comprende al menos uno de trimetoxisilano, trietoxisilano, metildietoxisilano, metildimetoxisilano, fenildimetoxisilano, trimetilsiloximetilmetoxisilano y trimetilsiloxidietoxisilano.
- 45 8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 7, en donde el isocianato comprende al menos uno de los isómeros 4,4'-, 2,4' y 2,2' de diisocianato de difenilmetano, diisocianato de 2,4-tolueno y 20% de diisocianato de 2,6-tolueno, o mezclas de los mismos.
9. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 8, en donde el polímero hidrosililado rematado con isocianato se hace reaccionar con un poliol de policarbonato.
- 50 10. La composición de la reivindicación 9, en donde el poliol de policarbonato comprende un copolímero de 1,6-hexanodiol y caprolactona y tiene un peso molecular medio numérico de 2000.

11. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 8, en donde el polímero hidrosililado rematado con isocianato se hace reaccionar con un poliol basado en aceite natural.
12. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 8, en donde el polímero hidrosililado rematado con isocianato se hace reaccionar con una polioxialquilenamina definida por la fórmula general $H_2NCH(CH_3)CH_2O(CH_2CH(R)O)_nCH_2CH(CH_3)NH_2$, en donde R en cada unidad de $CH_2CH(R)O$ es bien H, formando una unidad de óxido de etileno, o CH_3 , formando una unidad de óxido de propileno, y n es de 1 a 70.
13. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 8, en donde el polímero hidrosililado rematado con isocianato se hace reaccionar con una amina aromática difuncional seleccionada del grupo que consiste en 4,4'-metilen-bis-2-cloroanilina, 2,2',3,3'-tetracloro-4,4'-diaminofenil-metano, p,p'-metilendianilina, p-fenilendiamina o 4,4'-diaminodifenilo; y 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, 2,4-dietil-6-metil-1,3-bencenodiamina, 4,4'-metilenbis(2,6-dietilbencenammina), dimetiltoluenodiamina, y dietiltoluenodiamina.
14. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 8, en donde el polímero hidrosililado rematado con isocianato se hace reaccionar con un poliol de poli(óxido de butileno)-poliéter.
15. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 8, en donde el polímero hidrosililado rematado con isocianato se hace reaccionar con un politetrametilenglicol.