

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 820**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2009 E 09152883 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 2093244**

54 Título: **Nuevos poliéter-alcoholes portadores de grupos alcoxisililo mediante alcoxilación de alcoxisilanos epóxido-funcionales a catalizadores de cianuro de metal doble (DMC) así como procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

21.02.2008 DE 102008000360

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

06.07.2015

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHUBERT, FRANK, DR. y
KNOTT, WILFRIED, DR.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 539 820 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

Nuevos poliéter-alcoholes portadores de grupos alcoxisililo mediante alcoxilación de alcoxisilanos epóxido-funcionales a catalizadores de cianuro de metal doble (DMC) así como procedimiento para su preparación

5 La invención se refiere a nuevos poliéter-alcoholes portadores de grupos alcoxisililo mediante alcoxilación de alcoxisilanos epóxido-funcionales a catalizadores DMC, así como a un procedimiento para su preparación.

Los poliéster-alcoholes convencionales, a menudo también denominados simplemente poliéteres y constituidos predominantemente por óxido de propileno y óxido de etileno, son conocidos desde hace tiempo y se preparan técnicamente en grandes cantidades. Entre otros sirven, mediante reacción con poliisocianatos, como compuestos de partida para la preparación de poliuretanos, o bien también para la preparación de tensioactivos.

10 La mayoría de los procedimientos para la preparación de productos de alcoxilación (poliéteres) se sirven de catalizadores de carácter básico tales como, p. ej., de los hidróxidos de metales alcalinos y de los metilatos de metales alcalinos.

Particularmente extendido y conocido desde hace muchos años es el empleo de KOH. Típicamente, un iniciador hidroxil-funcional, la mayoría de las veces de bajo peso molecular, tal como butanol, alcohol alílico, propilenglicol o glicerol, se hace reaccionar en presencia del catalizador alcalino con un óxido de alquileno tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una mezcla de diferentes óxidos de alquileno para formar un polioxialquilen-poliéter. Las condiciones de reacción fuertemente alcalinas en esta denominada polimerización en vivo fomentan diferentes reacciones secundarias. Mediante reacción por transposición de óxido de propileno en alcohol alílico, que por su parte actúa como iniciador de la cadena, y reacciones de rotura de la cadena se forman poliéteres con una distribución de masa molar relativamente amplia y productos secundarios insaturados. En particular con alcohol alílico como alcohol iniciador, la reacción de alcoxilación llevada a cabo bajo catálisis alcalina genera también propenilpoliéteres. Estos propenilpoliéteres se manifiestan, en el caso del tratamiento ulterior hidrosilante para formar copolímeros de silicona y poliéter sustentados por SiC, como productos secundarios no reactivos y, además - debido a la inestabilidad hidrolítica del enlace viniléter contenido en ellos y a la liberación de propionaldehído - como fuente indeseada de cargas olfativas del producto. Esto se describe, por ejemplo, en el documento EP-A-1431331.

El documento WO 2005/078036 describe la preparación de copolímeros de poliéter parcialmente cristalinos a partir de óxido de propileno y de un comonomero epoxídico adicional, que presenta al menos un sustituyente que no es un grupo metilo ni tampoco hidrógeno. Después de largos tiempos de reacción se obtienen copolímeros isotácticos del óxido de propileno, pero no se utilizan catalizadores de DMC.

30 A los inconvenientes de la alcoxilación catalizada en condiciones básicas pertenece, sin duda alguna, también la necesidad de liberar de la base activa los productos de la reacción obtenidos con ayuda de una etapa de neutralización. Forzosamente necesarias son entonces la separación por destilación del agua que resulta durante la neutralización, así como la separación de la sal formada mediante filtración.

Junto a la reacción catalizada por bases, también son conocidas para la alcoxilación catálisis en condiciones ácidas. Así, en el documento DE 10 2004 007561 se describe el uso de HBF₄ y de ácidos de Lewis tales como, p. ej., BF₃, AlCl₃ y SnCl₄ en la tecnología de la alcoxilación.

Como desventajoso en la síntesis de poliéteres catalizada por ácidos se manifiesta la regioselectividad defectuosa durante la apertura del anillo de oxiranos asimétricos tales como, p. ej., óxido de propileno, que conduce a que, de una manera no inequívoca de controlar, se obtengan cadenas de polioxialquileno con extremos OH, en parte secundarios y primarios. Como en el caso de la reacción de alcoxilación catalizada por bases, también aquí es indispensable una secuencia de tratamiento de neutralización, destilación y filtración. Si como monómero se introduce óxido de etileno en la síntesis de poliéteres catalizada por ácidos, entonces se ha de contar con la formación de dioxano como producto secundario indeseado.

Sistemas de sustancias lábiles frente a ácidos y/o bases no pueden, sin embargo, alcoxilarse con éxito en ningún caso bajo las condiciones expuesta. En particular medida, esto afecta a derivados de ácidos organosilícicos tales como derivados de alcoxisilano que muestran una acusada tendencia a reacciones de condensación y reticulación inducidas por ácidos o bien bases. Esto tiene tanto mayor importancia, en tanto en cuanto que tanto la reacción de alcoxilación inducida por ácidos como también la inducida por bases requieren habitualmente de un tratamiento posterior en medio acuoso (neutralización, separación de sales, destilación para la separación del agua).

50 Compuestos de alcoxisilano orgánicos tales como 3-glicidiloxi-propiltrimetoxi- o -trietoxisilano, que se pueden adquirir, p. ej., bajo los nombres comerciales DYNASYLAN[®] GLYMO o bien DYNASYLAN[®] GLYEO (marcas registradas de Evonik Degussa GmbH) participan en la preparación de redes modificadas orgánicamente en el procedimiento sol-gel que sirve como proceso clave para la preparación de materiales nano-compuestos que proporcionan sistemas de revestimiento con propiedades mejoradas en relación con la dureza, resistencia al rayado y al desgaste, resistencia a la temperatura, así como estabilidad frente a los disolventes y los ácidos. Los

compuestos de alcoxisilano encuentran, además, una participación múltiple en selladores y pegamentos, así como en general como inductores de la adherencia reactivos y cebadores para diferentes sustratos tales como metales, vidrio y fibras de vidrio/tejidos de vidrio para materiales compuestos reforzados con fibras y para el tratamiento en superficie de, p. ej., pigmentos y cargas en pinturas.

5 No han faltado esfuerzos de mejorar los perfiles de propiedades de compuestos de alcoxisilano mediante modificaciones químicas con el fin de abrir todavía otros sectores de aplicación para esta importante clase de productos. Así, de la bibliografía es conocido combinar el perfil de propiedades de productos de alcoxilación (poliéteres) con el de compuestos reticulables y especialmente portadores de grupos alcoxisililo. Así, el documento DE 69831518 T2 destaca, entre otros, la modificación de poliéter-alcoholes con, p. ej., alcoxisilanos portadores de grupos isocianato bajo enlace de uretano. Además, para la modificación de alcoxisililo se elige también la unión hidrosilante de alcoximonohidrurosilanos a polieteroles previamente modificados con grupos extremos olefinicamente insaturados.

10 El documento JP 11021463 destaca un procedimiento para la preparación de polioxialquilenéteres terminados en trialcoxisililo que se derivan de glicerol como alcohol trifuncional, modificando los respectivos glicerolpoliétertrioles con trialcoxisilanos portadores de grupos isocianato bajo enlace uretanizante.

15 El documento de patente JP 08295805 reivindica un procedimiento, equiparable en esencia, que comprende la modificación de trialcoxisililo de dipropilenglicolpoliéterdioles preparados a través de catálisis en DMC con trialcoxisilanos portadores de grupos isocianato.

20 Los documentos JP 09012863, JP 09012861 y JP 07062222 reivindican un procedimiento para la preparación de polieteroles dotados exclusivamente en posición terminal de funciones trialcoxisililo hidrolizables, p. ej., glicerolpolieteroles que primeramente se preparan a través de catálisis en DMC y después se hacen reaccionar mediante la adición de alcoholato de metal alcalino y cloruro de alilo en los correspondientes aliléteres y subsiguientemente, mediante hidroxisililación catalizada por metal platino, para dar los productos diana terminados en alcoxisililo.

25 Todos los procedimientos descritos en el estado de la técnica se adecúan, por consiguiente, sólo para la preparación de compuestos de polioxialquileno modificados con grupos trialcoxisililo, y en ningún caso para la modificación simple y/o múltiple de cadenas de poliéter con funciones trialcoxi, también dentro de la secuencia de unidades de oxialquileno.

30 Misión de la presente invención es, por lo tanto, superar los defectos expuestos del estado de la técnica y proporcionar tanto nuevas estructuras de poliéter con funciones alcoxisilano dentro de la secuencia de las unidades oxialquileno de la cadena de poliéter, como también nuevas estructuras de poliéter terminadas en multialcoxisililo, así como una nueva reacción de alcoxilación para la preparación de estos poliéteres.

35 En el marco de esta solicitud, los productos de acuerdo con la invención se denominan poliéteres o polieteroles y/o sus derivados, también cuando el procedimiento, condicionado por los posibles participantes en la reacción, proporcione sustancias con una funcionalidad múltiple. Sin embargo, todos los productos tienen en común que se forma un grupo OH en posición terminal.

40 Sorprendentemente, se encontró ahora que se pueden alcoxilar selectivamente alcoxisilanos portadores de funciones epóxido de manera ventajosa y sencilla en presencia de catalizadores de cianuro de metal doble conocidos, también conocidos como catalizadores DMC, sin que, bajo las condiciones de reacción, se observe la tendencia característica de este grupo de sustancias a formar reacciones secundarias indeseadas (reacciones de condensación y reticulación).

45 Con el procedimiento reivindicado de acuerdo con la invención se abre, por vez primera, la posibilidad de llevar a cabo, de una manera muy sencilla y reproducible la modificación sencilla y/o múltiple de grupos alcoxisililo de compuestos de polioxialquileno no sólo en posición terminal, sino también dentro de la secuencia de las unidades de oxialquileno. Partiendo de un iniciador con hidrógeno reactivo, es incluso posible la homopolimerización alcoxilante de alcoxisilanos portadores de grupos epóxido.

El procedimiento reivindicado de acuerdo con la invención otorga la libertad de síntesis de elegir entre compuestos de polioxialquileno que presentan grupos alcoxisililo que contienen las funciones alcoxisililo reticulables de forma hidrolizante tanto en posición terminal como también aisladas, acumuladas a modo de bloques, pero también contenidas dispersadas de forma estadística en la cadena de polioxialquileno.

50 En el caso de los métodos del estado de la técnica se pueden formar únicamente prepolímeros terminados en grupos sililo. Los compuestos preparados de acuerdo con la invención se diferencian de oligómeros o polímeros modificados según métodos clásicos, debido a que mediante la constitución preestablecida de la cadena y la inserción variable de grupos funcionales se forman estructuras a modo de bloques, pero también de manera aislada que presentan una funcionalización sililo dispersada o distribuida a modo de bloques por toda la cadena y, además, adicionalmente pero no de manera forzosamente necesaria, también portar una funcionalización sililo en los extremos.

Ligado de manera inseparable con el procedimiento de acuerdo con la invención de la alcoxilación de alcoxisilanos epoxi-funcionales se encuentra la particularidad de que en los extremos siempre está presente una funcionalidad OH

(secundaria), que procede de la apertura del anillo epóxido del monómero epóxido en cada caso último en el extremo OH-funcional de la cadena en crecimiento. Por consiguiente, no tiene lugar un remate de este grupo OH en posición terminal, a diferencia de los procedimientos hasta ahora conocidos para la preparación de prepolímeros terminados en sililo.

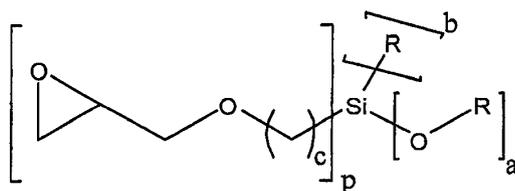
5 En los productos obtenidos mediante alcoxilación directa, cada uno de los grupos $-O-(CH_2)_c-Si(R)_b(OR)_a$ está siempre integrado en el prepolímero formado a través de una funcionalidad oxipropileno en posición alfa intercalada ("grupo espaciador"). La funcionalidad oxipropileno procede del alcoxisilano epoxi-funcional abierto en el anillo que es añadida en la reacción de DMC.

10 Por lo tanto, esto diferencia los productos de acuerdo con la invención, en principio, de los prepolímeros obtenibles según el estado de la técnica, en los que este grupo $-O-(CH_2)_c-Si(R)_b(OR)_a$ está unido directamente al polímero, sin la presencia de un grupo espaciador.

15 Así, el procedimiento de acuerdo con la invención posibilita la constitución de sistemas de prepolímeros no clásicos y, por lo tanto, no deducibles del estado de la técnica, cuya reticulación conduce a polimerizados que, por consiguiente, reproducen asimismo una estructura no clásica. Una introducción sencilla de un fragmento de polímero exento de grupos alcoxisililo entre las funcionalidades de la cadena y/o extremos obtenidas de acuerdo con la invención y un resto polímero no especificado con mayor detalle y comúnmente conocido no puede conducir en ningún caso a los prepolímeros objeto de la invención.

20 Teniendo en cuenta la diferencia de los compuestos/prepolímeros preparados de acuerdo con la invención, en el marco de esta solicitud se utiliza la expresión "polímero modificado" o "cadena" polimérica modificada", mientras para que para polímeros clásicos, que en su estructura presentan la distribución a modo de bloques o estadística de unidades de monómeros, se utiliza sólo el término "polímero".

Como compuestos de alcoxisililo (I) con contenido en grupos epóxido se emplean según el procedimiento de acuerdo con la invención compuestos del tipo general:



(I)

en donde

R representa uno o varios radicales iguales o diferentes, elegidos de radicales alquilo lineales o ramificados, saturados, insaturados una vez o varias veces, con 1 a 20, en particular 1 a 6 átomos de carbono, o grupos halogenoalquilo con 1 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente, R corresponde a grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo y sec.-butilo y, en particular, a grupos etilo o metilo, y 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, la suma de a y b es igual a 3,

c es un número entero de 0 a 24, preferiblemente de 0 a 12, de manera particularmente preferida de 0 a 8, de manera muy particularmente preferida de 0 a 4,

y p es un número entero que corresponde a la diferencia de 4-a-b.

Los catalizadores de cianuro de metal doble (catalizadores DMC) empleados para el procedimiento reivindicado de acuerdo con la invención son conocidos en su preparación y uso como catalizadores de alcoxilación desde los años 1960 y se presentan, por ejemplo, en los documentos US 3.427.256, US 3.427.334, US 3.427.335, US 3.278.457, US 3.278.458 o US 3.278.459. Entre los tipos de catalizadores DMC que se continuaron desarrollando en los años siguientes y descritos, p. ej., en los documentos US 5.470.813 y US 5.482.908, cada vez más eficaces, se encuentran en especial complejos de zinc-cobalto-hexaciano. Gracias a su actividad extraordinariamente elevada, para la preparación de poliéteroles se requieren sólo pequeñas concentraciones de catalizador, de modo que se puede renunciar a la etapa de tratamiento necesaria para catalizadores alcalinos convencionales - consistente en la neutralización, la precipitación y la separación por filtración del catalizador - al término del proceso de alcoxilación. A la elevada selectividad de la alcoxilación catalizada por DMC se ha de atribuir que, por ejemplo, poliéteres basados en óxido de propileno contengan sólo muy pequeñas proporciones de productos secundarios indeseados.

El estado de la técnica se refiere a diferentes procesos de alcoxilación que hacen uso de la catálisis con catalizadores de cianuros de metal doble. Como referencia se remite en este caso, p. ej., a los documentos EP-A 1017738, US 5.777.177, EP-A-0981407, WO 2006/002807 y EP-A-1474464.

5 Sorprendentemente, se encontró que no sólo óxidos de alquileo convencionales tales como óxido de etileno, óxido propileno y óxido de 1,2-butileno, sino también los alcoxisilanos epóxido-funcionales conocidos por su sensibilidad a la hidrólisis tales como 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano o 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano pueden ser alcoxilados de una manera sencilla en presencia de catalizadores DMC. La polimerización de compuestos de silano sustituidos de este tipo, tiene lugar bajo las condiciones de la catálisis en DMC de forma cuantitativa, selectiva y tan moderada que con el procedimiento de acuerdo con la invención se abre la posibilidad de preparar una nueva clase de productos de acuerdo con la invención de compuestos de polioxilalquileo modificados con alcoxisililo una vez y varias veces, obteniéndose los grupos alcoxisililo sensibles a la hidrólisis y reticulables.

10 Por consiguiente, se proporciona un procedimiento para la preparación de poliéter-alcoholes que presentan grupos alcoxisililo reticulables por medio de catálisis en DMC, en el que uno o varios alcoxisilanos epóxido-funcionales conformes a la fórmula (I), individualmente o en mezcla con otros compuestos epóxidos de la fórmulas (II) o (III) y, eventualmente, otros comonómeros tales como lactonas (IV), anhídridos cíclicos (V), (VI), dióxido de carbono u oxetanos son añadidos, a elección, a modo de bloques o estadísticamente, a un iniciador de la cadena de la fórmula (VII) con al menos un hidrógeno reactivo. Los monómeros de alcoxisilano portadores de al menos un grupo epóxido pueden esparcirse arbitrariamente en la cadena polimérica modificada como también disponerse en el extremo de la cadena en la estructura modificada del polímero.

15 Otro objetivo del procedimiento de acuerdo con la invención es obtener las ventajas conocidas de los sistemas de cianuros de metal doble de una elevada velocidad de reacción y de la renuncia a la desactivación y separación del catalizador.

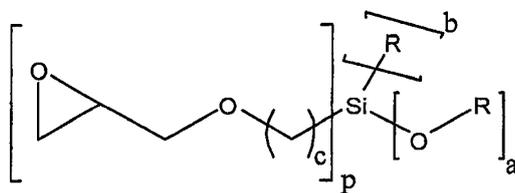
20 Además de ello, el objetivo del procedimiento de acuerdo con la invención es conservar los grupos alcoxisililo sensibles a la hidrólisis bajo las condiciones de reacción de la alcoxilación catalizada en DMC selectiva y, por consiguiente, crear un acceso a una nueva clase, asimismo de acuerdo con la invención, de poliéteres reticulables o bien compuestos de alcoxisilano orgánicamente modificados.

25 Por consiguiente, objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de poliéter-alcoholes que presentan grupos alcoxisililo mediante catálisis en DMC, en el que uno o varios alcoxisilanos epóxido-funcionales se añaden, individualmente o mezcla con otros compuestos epóxidos y, eventualmente, otros comonómeros, a elección a modo de bloques o esparcidos estadísticamente, a un iniciador de la cadena de la fórmula (VII)



30 con al menos un grupo hidroxilo reactivo, en donde R¹ representa un radical saturado o insaturado, eventualmente ramificado, o un radical poliéter del tipo de un grupo alcoxi, arilalcoxi o alquilarilalcoxi, en el que la cadena de carbonos puede estar interrumpida por átomos de oxígeno, o corresponde a un radical poliéteralcoxi o a un grupo fenólico condensado una vez o varias veces.

Los compuestos de silicio utilizados de acuerdo con la invención como alcoxisilanos epóxido-funcionales son compuestos de la fórmula general (I)



(I)

40 en donde

R representa uno o varios radicales iguales o diferentes, elegidos de radicales alquilo lineales o ramificados, saturados, insaturados una vez o varias veces, con 1 a 20, en particular 1 a 6 átomos de carbono, o grupos halogenoalquilo con 1 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente, R corresponde a grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo y sec.-butilo;

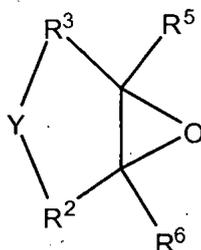
45 a es un número entero de 1 a 3, preferiblemente 3,

b es un número entero de 0 a 2, preferiblemente 0 a 1, de manera particularmente preferida es 0,

la suma de a y b es igual a 3,
 c es un número entero de 0 a 24, preferiblemente de 0 a 12, de manera particularmente preferida de 0 a 8,
 de manera muy particularmente preferida de 0 a 4, y especialmente es igual a 1 ó 3,
 y p es un número entero que corresponde a la diferencia de 4-a-b.

5 Una colección no excluyente se alcoxisilanos sustituidos con grupos epóxido de este tipo de acuerdo con la fórmula (I), que pueden ser utilizados solos o en mezclas entre sí o en combinación con compuestos epóxido de las fórmulas (II) y (III), comprende, por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropil-triisopropoxisilano, bis(3-glicidiloxipropil)dimetoxisilano, bis(3-glicidiloxipropil)dietoxisilano, 3-glicidiloxihexiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxihexiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etil-dietoxisilano.

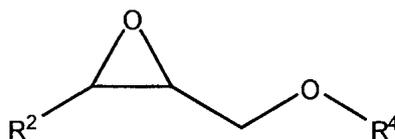
Los alcoxisilanos epóxido-funcionales de acuerdo con la fórmula (I) pueden emplearse en la alcoxilación catalizada en DMC para la preparación de poliéteres reticulables según un procedimiento de acuerdo con la invención, en caso necesario en una secuencia de dosificación arbitraria sucesivamente o en mezclas con óxidos de alquileo de la fórmula general (II),



(II)

15 con R^2 o R^3 , así como R^5 o R^6 iguales o también, independientemente uno de otro, H, o un radical hidrocarbonado saturado o eventualmente una vez o varias veces insaturado, también adicionalmente sustituido, eventualmente monovalente o polivalente, cumpliéndose para los radicales R^5 o R^6 que son iguales a un radical hidrocarbonado monovalente. El radical hidrocarbonado puede estar puentado 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 es igual a 0, entonces R^2 o R^3 , independientemente uno de otro, son iguales a un radical lineal o ramificado con 1 a 20, preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono, de manera particularmente preferida un radical metilo, etilo, propilo o butilo, vinilo, alilo o fenilo. Preferiblemente, al menos uno de los dos radicales en la fórmula (II) R^2 o R^3 es hidrógeno. De manera particularmente preferida, como óxidos de alquileo se emplean óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2- ó 2,3-butileno, óxido de isobutileno, óxido de 1,2-dodeceno, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno (en este caso, R^2 - R^3 es un grupo $-CH_2CH_2CH_2CH_2$, Y, por consiguiente, es $-CH_2CH_2-$) u óxido de vinilciclohexeno o sus mezclas. Los radicales hidrocarbonados R^2 y R^3 de acuerdo con la fórmula (II) pueden estar, por su parte, sustituidos adicionalmente y pueden portar grupos funcionales tales como halógenos, grupos hidroxilo o grupos glicidiloxipropilo. A óxidos de alquileo de este tipo pertenecen epichlorhidrina y 2,3-epoxi-1-propanol.

30 Asimismo pueden utilizarse compuestos de glicidilo tales como glicidiléteres y/o ésteres glicidílicos de la fórmula general (III),

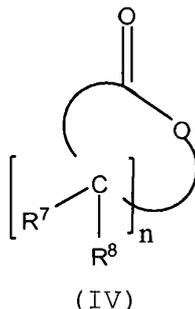


(III)

en los que al menos un grupo glicidiloxipropilo está unido, a través de una función éter o éster R^4 , a un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 24 átomos de carbono, un radical aromático o cicloalifático, en combinación con los

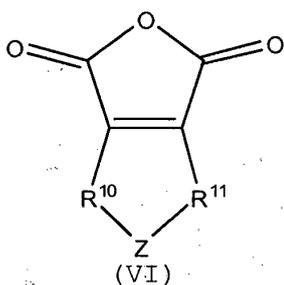
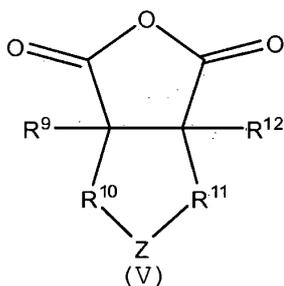
5 alcoxisilanos epóxido-funcionales representados en la fórmula (I) y eventualmente, de manera adicional a los óxidos de alquileo de la fórmula (II); R^2 posee el mismo significado que el indicado bajo la fórmula (II). A esta clase de compuestos pertenecen, por ejemplo, alil-, butil-, 2-etilhexil-, ciclohexil-, bencil-, alcohol graso C_{12}/C_{14} -, fenil-, p-terc.-butilfenil- u o-cresilglicidil-éter. Ésteres glicidílicos preferiblemente empleados son, por ejemplo, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo o éster glicidílico del ácido neodecanoico. También se pueden emplear compuestos epóxido polifuncionales tales como, por ejemplo, 1,2-etil-, 1,4-butil- o 1,6-hexil-diglicidiléter.

Los alcoxisilanos de la fórmula (I) portadores de grupos epóxido, utilizables de acuerdo con la invención, pueden copolimerizarse - eventualmente en combinación con otros epóxidos de acuerdo con las fórmulas (II) y (III) - bajo las condiciones de la alcoxilación catalizada en DMC, también en mezcla con lactonas de la fórmula (IV),



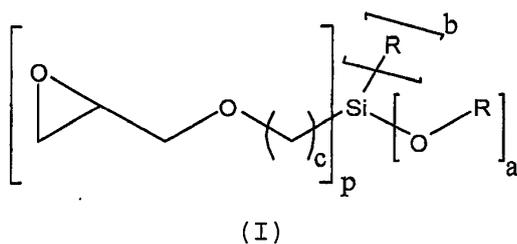
10 en donde n es un número entero de 2 a 8 y R^7 y R^8 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, grupos alquilo, alcoxi, arilo o aralquilo, bajo polimerización con apertura del anillo para formar poliéter-ésteres reticulables con contenido en grupos alcoxisilano. Como lactonas adecuadas pueden utilizarse en este contexto, por ejemplo, ϵ -caprolactona, δ -valerolactona y γ -butirolactona, así como mezclas de diferentes lactonas. Se prefiere el uso de ϵ -caprolactona como comonomero. Durante el proceso de alcoxilación, los monómeros de epóxido y lactona
 15 respectivos pueden copolimerizarse en una secuencia arbitraria y una cantidad variable sucesiva o paralelamente en el tiempo para formar poliéter-ésteres con una secuencia a modo de bloque o esparcida estadísticamente de los distintos elementos monómeros.

20 Alternativa o adicionalmente a las lactonas, también pueden emplearse anhídridos de ácido dicarboxílico cíclicos saturados, insaturados o aromáticos de acuerdo con las fórmulas (V) y (VI) como comonomeros junto a los alcoxisilanos de la fórmula (I) portadores de grupos epóxido utilizables de acuerdo con la invención y, eventualmente, otros epóxidos de acuerdo con las fórmulas (II) y (III) bajo las condiciones de la alcoxilación catalizada en DMC,

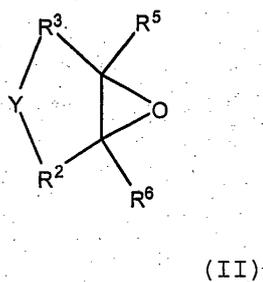


5 en donde R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, grupos alquilo, alqueniilo, alcoxi, arilo o aralquilo. El radical hidrocarbonado puede estar puentado a través del fragmento Z de modo cicloalifático o aromático, pudiendo representar Z tanto un radical alquilenodivale como también un radical alqueniileno. Anhídridos cíclicos preferiblemente empleados son anhídrido del ácido succínico, anhídrido del ácido oct(en)il- dec(en)il- y dodec(en)il-succínico, anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido hexahidro-, tetrahidro-, dihidro-, metilhexahidro- y metiltetrahidro-ftálico. Durante el proceso de alcoxilación, los respectivos monómeros anhídridos pueden copolimerizarse en una secuencia arbitraria y en una cantidad variable, sucesivamente o paralelamente en el tiempo, para formar la alimentación de epóxido bajo apertura del anillo para formar poliéter-ésteres. También se pueden emplear mezclas de anhídridos de acuerdo con las fórmulas (V) y (VI).

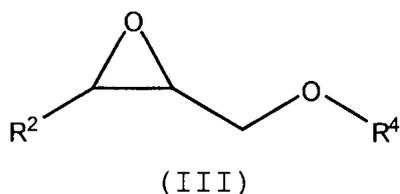
Otro objeto de la invención es, por consiguiente, el procedimiento para la preparación de poliéter-alcoholes que presentan grupos alcoxisililo reticulables por medio de catalizadores de cianuros de metal doble conocidos, caracterizado por que uno o varios alcoxisilanos epóxido-funcionales de acuerdo con la fórmula (I)



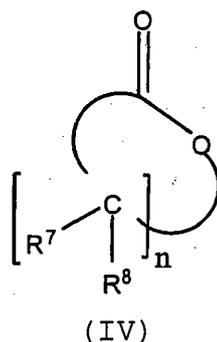
15 individualmente o en mezcla con otros compuestos epóxido de las fórmulas (II)



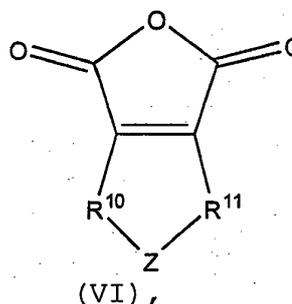
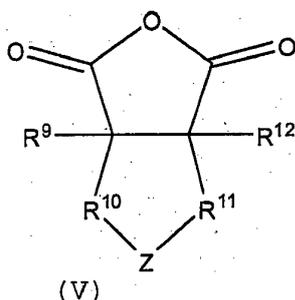
y/o (III)



y/o eventualmente otros comonómeros tales como lactonas (IV)



5 y/o anhídridos cíclicos (V), (VI),



y/o dióxido de carbono, y/u oxetanos, a elección a modo de bloque o esparcidos estadísticamente, se añaden a un iniciador de la cadena de la fórmula (VII)

10



con al menos un hidrógeno reactivo, en donde

R corresponde a uno o varios radicales iguales o diferentes, elegidos de radicales alquilo lineales o ramificados, saturados, insaturados una vez o varias veces, con 1 a 20 átomos de carbono, o grupos halogenoalquilo con 1 a 20 átomos de carbono y

15

a es un número entero de 1 a 3,

b es un número entero de 0 a 2,

la suma de a y b es igual a 3,

c es un número entero de 0 a 24, y

p es un número entero que corresponde a la diferencia de 4-a-b,

20

R¹ corresponde a un radical saturado o insaturado, eventualmente ramificado, un radical poliéter del tipo de un grupo alcoxi, arilalcoxi o alquilarilalcoxi, en el que la cadena de carbonos puede estar interrumpida por átomos de oxígeno, un radical poliéter-alcoxi o un grupo fenólico condensado una vez o varias veces,

25

R² o R³, así como R⁵ o R⁶, iguales o también independientemente uno de otro, es H o un radical hidrocarbonado saturado o eventualmente insaturado una vez o varias veces, también adicionalmente sustituido, eventualmente

monovalente o polivalente, cumpliéndose para los radicales R^5 o R^6 que son iguales a un radical hidrocarbonado monovalente, y el radical hidrocarbonado puede estar puenteado de modo cicloalifático a través del fragmento Y, en donde

5 Y puede no estar presente, o bien es un puente metileno con 1 ó 2 unidades metileno, con la condición de que en el caso de que Y no esté presente, los radicales R^2 o R^3 , independientemente uno de otro, sean iguales a un radical lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono,

R^4 es un grupo glicidiloxipropilo que está unido a través de una función éter o éster a un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 24 átomos de carbono o a través de un radical aromático o cicloalifático,

10 n es un número entero de 2 a 8 y R^7 y R^8 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, grupos alquilo, alcoxi, arilo o aralquilo, y

R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, grupos alquilo, alqueno, alcoxi, arilo o aralquilo, pudiendo estar puenteado el radical alquilo o el radical alqueno de modo cicloalifático o aromático a través del fragmento Z, en donde Z puede representar tanto un radical alquilo divalente como un radical alqueno.

15 Si la alcoxilación de alcoxisilanos epóxido-funcionales - eventualmente en presencia de otros compuestos epóxido del tipo (II) o (III) o comonomeros conforme a (V) y (VI) - se lleva a cabo en presencia de dióxido de carbono, la preparación de poliéteres o bien poliéter-ésteres modificados con grupos carbonato se consigue mediante la inserción de dióxido de carbono en la cadena polimérica modificada. Reacciones de este tipo tienen lugar preferiblemente en reactores con autoclave bajo sobrepresión y atmósfera de dióxido de carbono. El contenido en
20 carbonato es variable y puede ser controlado, p. ej., mediante la elección de las condiciones de temperatura y presión durante la reacción.

Como iniciadores o compuestos iniciadores para la reacción de alcoxilación pueden emplearse todos los compuestos de la fórmula (VII)



(el H pertenece al grupo OH de un alcohol o de un compuesto fenólico) solos o en mezclas entre sí que presentan de acuerdo con la fórmula (VII) al menos un grupo hidroxilo reactivo. R^1 corresponde a un radical saturado o insaturado, eventualmente ramificado, o representa un radical poliéter del tipo de un grupo alcoxi, arilalcoxi o alquilarilalcoxi, en el que la cadena de carbonos puede estar interrumpida por átomos de oxígeno, o R^1 significa un
30 grupo aromático condensado una vez o varias veces, al que está unido directamente un grupo OH fenólico. La longitud de la cadena de los radicales poliéter que presentan grupos alcoxi, arilalcoxi o alquilarilalcoxi utilizables como compuestos 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.

35 Por compuestos iniciadores se entienden en el marco de la presente invención sustancias, que forman el comienzo (inicio) de la molécula de poliéter a preparar, que se obtiene mediante la reacción por adición de acuerdo con la invención de monómeros epóxido-funcionales de las fórmulas (I), (II) y (III) y eventualmente de otros comonomeros de las fórmulas (IV), (V) y (VI). El compuesto iniciador empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención se elige preferiblemente del grupo de los alcoholes, polieteroles o fenoles. Preferiblemente, como compuesto iniciador
40 se emplea un poliéter-alcohol monovalente o polivalente o un alcohol R^1 -H (el H pertenece al grupo OH del alcohol o fenol).

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

45 A modo de ejemplo, para compuestos de la fórmula (VII) se pueden mencionar 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, poli-THF, poliolefinas OH-funcionales tales como polibutadieno OH-funcional, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, tetrametildecindiol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, sorbita, azúcares de celulosa, lignina, o también otros compuestos portadores de grupos hidroxilo basados en sustancias naturales.

50 Ventajosamente, se utilizan como compuestos iniciadores polieteroles de bajo peso molecular con 1-8 grupos hidroxilo y masas molares de 50 a 2000 g/mol que, por su parte, fueron preparados previamente mediante alcoxilación catalizada en DMC. Junto a compuestos con grupos OH alifáticos y cicloalifáticos se adecúan compuestos arbitrarios con 1-20 funciones OH fenólicas. A ellos pertenecen, por ejemplo, fenol, alquil- y aril-fenoles, bisfenol A y novolacas.

Para el inicio de la reacción de alcoxilación según el procedimiento de acuerdo con la invención, se dispone en el reactor la mezcla iniciadora, consistente en uno o varios compuestos iniciadores OH-funcionales de la fórmula (VII) y del catalizador de cianuro de metal doble, que eventualmente con antelación fue suspendido en un agente de suspensión. Como agentes de suspensión pueden utilizarse un poliéter o disolventes inertes o, ventajosamente, también uno o varios compuestos iniciadores de acuerdo con la fórmula (VII) o, alternativamente, una mezcla a base de los dos componentes. A la mezcla iniciadora dispuesta se aporta dosificadamente al menos uno de los compuestos epóxido conformes a las fórmulas (I), (II) o (III). Para iniciar la reacción de alcoxilación y para la activación del catalizador de cianuro de metal doble se añade primero, la mayoría de las veces, sólo una parte de la cantidad de epóxido total a dosificar. La relación molar de epóxido a los grupos reactivos del iniciador, en particular los grupos OH en la mezcla iniciadora, se encuentra en la fase de inicio en este caso preferiblemente en 0,1 a 10 a 1, de preferencia en 0,2 a 5 a 1, en particular en 0,4 a 3 a 1. Puede ser ventajoso separar de la mezcla de reacción, p. ej., mediante destilación, antes de la adición del epóxido, sustancias eventualmente presentes que inhiben la reacción.

El inicio de la reacción exotérmica puede detectarse, p. ej., mediante una vigilancia de la presión y/o temperatura. Una caída repentina de la presión en el reactor indica en el caso de óxidos de alquileno gaseosos que el óxido de alquileno es incorporado, por consiguiente se inicia la reacción y se alcanza el término de la fase de inicio. En el caso de glicidiléteres/ésteres glicidílicos no gaseosos o alcoxisilanos epóxido-funcionales, el inicio de la reacción se indica mediante el efecto de calor que se constituye.

Por lo tanto, otro objeto de la invención es también un procedimiento en el que la dosificación de los componentes epóxido lactonas, anhídridos cíclicos de las fórmulas (I) a (VI) solos o en mezcla entre sí tiene lugar en una secuencia arbitraria en una cantidad variable sucesiva o paralelamente en el tiempo entre sí o también en cada caso sucesivamente de forma alternante.

Después de la fase de inicio, es decir después del inicio de la reacción, en función de la masa molar pretendida, se añade dosificadamente al mismo tiempo compuesto iniciador adicional y epóxido adicional o sólo epóxido adicional. Alternativamente, también puede añadirse una mezcla arbitraria de diferentes epóxidos de las fórmulas (I), (II) y (III). Los monómeros de epóxido utilizables de acuerdo con la invención de acuerdo con las fórmulas (I), (II) o (III) pueden añadirse también sucesivamente en una secuencia arbitraria. La reacción puede llevarse a cabo, p. ej., con el fin de un descenso de la viscosidad de la mezcla de reacción, en un disolvente inerte. Como disolventes inertes se adecúan hidrocarburos, en particular tolueno, xileno o ciclohexano.

En los productos de acuerdo con la invención, la relación molar de la suma de los epóxidos dosificados, incluidos los epóxidos ya añadidos en la fase de inicio, referida al compuesto iniciador empleado, en particular referido al número de los grupos OH del compuesto iniciador empleado asciende en este caso preferiblemente a 1 hasta 10^5 a 1, en particular a 1 hasta 10^4 a 1.

La reacción por adición de los compuestos epóxido tiene lugar preferiblemente a una temperatura de 60 a 250°C, de manera particularmente preferida a una temperatura de 90 a 160°C. La presión a la que tiene lugar la alcoxilación asciende preferiblemente a 0,02 bares hasta 100 bares, de manera particularmente preferida a 0,05 a 20 bares, y en particular de 0,2 a 2 bares absolutos. Mediante la realización de la alcoxilación a depresión, la reacción puede ser llevada a cabo de manera muy segura. Eventualmente, la alcoxilación puede llevarse a cabo en presencia de un gas inerte (p. ej., nitrógeno o - para la preparación de poliéter-carbonatos - en presencia de dióxido de carbono también a una sobrepresión de entonces preferiblemente 1 a 20 bares absolutos.

Las lactonas (IV) o los anhídridos cíclicos (V) y (VI) utilizables para la preparación de poliéteres modificados con ésteres pueden añadirse a la mezcla de iniciador-catalizador tanto ya en la fase de inicio como también pueden aportarse en un instante posterior paralelamente a la dosificación del epóxido. Los comonómeros mencionados pueden dosificarse en el reactor también en cada caso sucesivamente de manera alternante con los epóxidos.

La relación molar de los monómeros de epóxidos a anhídridos cíclicos es en este caso variable. Habitualmente, se emplean al menos cantidades equimolares de monómeros de epóxidos referidos a los anhídridos. Se prefiere el uso de los epóxidos en un exceso molar, con el fin de garantizar la reacción completa de los anhídridos.

Las lactonas pueden añadirse durante la alcoxilación a elección en un defecto o exceso estequiométrico referido a los monómeros de epóxidos.

Para la preparación de poliéteres modificados con carbonatos, la alcoxilación tiene lugar en presencia de dióxido de carbono gaseoso o sólido aportado en forma de hielo seco. Preferiblemente, se utiliza gas dióxido de carbono que puede ser aportado tanto ya antes del inicio de la reacción, es decir ya durante la etapa de inicialización, al sistema a base de iniciador y catalizador de DMC, como durante la subsiguiente fase de la aportación de monómeros de epóxidos y eventualmente comonómeros adicionales. Con el fin de aumentar el contenido en carbonatos en el producto final, es ventajoso aportar dosificadamente, de forma continua o en porciones, de manera correspondiente al consumo de dióxido de carbono, reconocible en la disminución de presión en el autoclave, en el transcurso de la

reacción dióxido de carbono adicional. Preferiblemente, la reacción tiene lugar a presiones menores que 100 bar, de manera particularmente preferida menores que 20 bar.

5 Otro objeto de la invención es también un procedimiento, en el que la alcoxilación de los alcoxisilanos (I) epóxido-funcionales se lleva a cabo, eventualmente en presencia de otros compuestos epóxido de las fórmulas (II) o (III) y/o comonomeros de acuerdo con las fórmulas (IV), (V) y/o (VI) en presencia de dióxido de carbono.

Otro objeto de la invención es también un procedimiento en el que se preparan poliéteres o poliéter-ésteres modificados con grupos carbonato mediante la inserción de dióxido de carbono en la cadena polimérica modificada.

10 Después de la adición de los monómeros y de la eventual reacción posterior para la compleción de la conversión de los monómeros se separan restos eventualmente presentes de monómero que no ha reaccionado y eventualmente otros componentes fácilmente volátiles, habitualmente mediante destilación en vacío, separación por arrastre por gas u otros métodos de desodorización. La separación de componentes secundarios fácilmente volátiles puede tener lugar tanto en tandas como de forma continua. En el procedimiento de acuerdo con la invención a base de la catálisis en DMC puede renunciarse en un caso normal a una filtración.

15 Las etapas del procedimiento pueden llevarse a cabo a temperaturas idénticas o diferentes. La mezcla dispuesta en el reactor al inicio de la reacción a base de sustancia iniciadora, catalizador de DMC y eventualmente agente de suspensión puede tratarse previamente antes del comienzo de la dosificación del monómero conforme a las enseñanzas del documento WO 98/52689 mediante arrastre. En este caso, a través de la tubería de alimentación al reactor se aporta dosificadamente un gas inerte a la mezcla de reacción, y con ayuda de una instalación de vacío conectada al sistema del reactor, se retiran de la mezcla de reacción componentes más fácilmente volátiles
20 mediante la aplicación de una depresión. De esta manera sencilla pueden separarse de la mezcla de reacción sustancias que pueden inhibir al catalizador tales como, p. ej., alcoholes inferiores o agua. La adición de gas inerte y la separación simultánea de los componentes más fácilmente volátiles puede ser ventajosa, en particular, durante la puesta en marcha/inicio de la reacción, dado que mediante la adición de los reaccionantes o mediante reacciones secundarias también pueden acceder a la mezcla de reacción compuestos inhibidores.

25 Como catalizador de DMC pueden emplearse todos los catalizadores de DMC conocidos, preferiblemente aquellos que presentan zinc y cobalto, de manera preferida aquellos que presentan hexacianocobaltato de zinc(III). Preferiblemente, se emplean los catalizadores de DMC descritos en los documentos US 5.158.922, US 20030119663, WO 01/80994 o en los documentos arriba mencionados. Los catalizadores pueden ser amorfos o cristalinos.

30 En la mezcla de reacción, la concentración de catalizador se encuentra preferiblemente en > 0 a 1000 wppm (ppm en masa), preferiblemente en > 0 a 500 wppm, de manera particularmente preferida en 0,1 a 200 wppm y de manera muy particularmente preferida en 1 a 50 wppm. La concentración está referida en este caso a la masa total de los poliéter-poliol resultantes.

35 Preferiblemente, el catalizador se dosifica al reactor sólo una vez. La cantidad de catalizador ha de ajustarse de manera que se dé una actividad catalítica suficiente para el procedimiento. El catalizador puede dosificarse como sólido o en forma de una suspensión de catalizador. Si se utiliza una suspensión, entonces se adecúa particularmente el iniciador de la fórmula VII como agente de suspensión. Sin embargo, preferiblemente se renuncia a una suspensión.

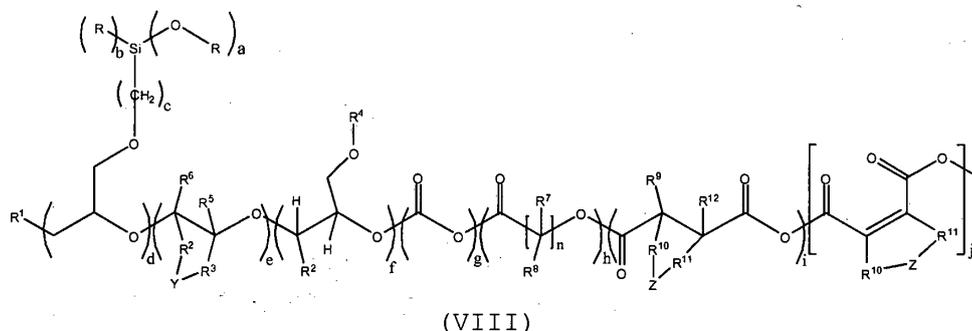
40 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se proporcionan poliéteres que se distinguen por que en relación con su constitución estructural y masa molar pueden ser preparados de manera preestablecida y reproducible. La secuencia de las unidades monómeras puede configurarse de manera variable dentro de amplios límites. Monómeros epoxídicos del tipo (I), (II) y (III) y lactonas según la fórmula (IV) pueden incorporarse en la cadena polimérica modificada arbitrariamente a modo de bloques dispuestos uno junto a otro o estadísticamente. Los fragmentos introducidos en la cadena polimérica modificada resultante mediante la reacción bajo apertura del
45 anillo de los componentes de la reacción de las fórmulas (I) a (VI) son libremente permutables entre sí en su secuencia, con la limitación de que en la estructura poliéter se presentes anhídridos cíclicos según las fórmulas (V) y (VI) así como dióxido de carbono insertados de manera estadística, es decir no en bloques homólogos.

50 Si p en la fórmula (I) es mayor que 1, mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se forman redes altamente funcionalizadas, en las que cadenas poliéter, que en cada caso parten de R^1 y que en su secuencia contienen los fragmentos libremente permutables, que fueron introducidos mediante la reacción bajo apertura del anillo de los componentes de reacción de las fórmulas (I) a (VI) en la cadena polimérica modificada resultante, se enlazan entre sí a través de puentes $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_{2+c}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_{2+c}-\text{O}-\text{CH}_2-$. Por lo tanto, se forman estructuras altamente complejas y muy funcionalizadas. También en este caso, las funcionalidades se pueden ajustar de manera preestablecida a un sector de aplicación deseado. Mediante la alcoxilación de mezclas a base de
55 compuestos de alcoxisilano mono-, di- o tri-epóxido-funcionales de acuerdo con la fórmula (I), p puede adoptar en promedio valores arbitrarios entre 1 y 3. El grado de reticulación y la complejidad de las estructuras poliméricas modificadas obtenidas aumenta con el valor medio creciente de p . Se prefiere una funcionalidad epóxido media,

predeterminada por el índice p, entre 1 y 2. Muy particularmente preferidos son 3-glicidiloalquiltrialcoxisilanos con p igual a 1.

En este caso los fragmentos que fueron introducidos mediante la reacción bajo apertura del anillo de los componentes de reacción de las fórmulas (I) a (VI) en la cadena polimérica modificada resultante se presentan, en el marco de las definiciones precedentes, repartidos a modo de bloque o estadísticamente, no sólo en la cadena de una unidad estructural poliéter, sino también distribuidos estadísticamente a través de la pluralidad de las unidades estructurales poliéter formadas y unidas entre sí a través de puentes $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_{2+c}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_{2+c}-\text{O}-\text{CH}_2-$. La variedad de las variaciones estructurales de los productos del procedimiento no permite, por consiguiente, una descripción inequívoca conforme a la fórmula. Preferiblemente, se preparan las estructuras de poliéter de acuerdo con la invención de la fórmula (VIII) - véase también la Figura 1 - teniendo lugar la alcoxilación de alcoxisilanos de la fórmula (I) mono-epóxido-funcionales con los índices p igual a 1 y a igual a 3. Éstas se componen de cadenas lineales y sustituidas con grupos trialcoxisililo que, mediante la elección de los fragmentos d a j, de manera correspondiente a los fragmentos introducidos en la cadena polimérica modificada mediante la reacción bajo apertura del anillo de los componentes de reacción de las fórmulas (I) a (VI), están altamente funcionalizados de manera preestablecida y, con ello, pueden diseñarse a medida para diversos sectores de aplicación.

Otro objeto de la invención son, por consiguiente, alcoxisilil-poliéteres de la fórmula (VIII)



Los sustituyentes R, R¹-R¹², los radicales Y y Z así como los índices a, b y c corresponden a las definiciones precedentemente mencionadas para los compuestos de las fórmulas (I) a (VII), en donde

d es un número entero de 1 a 1.000, preferiblemente de 1 a 100, de manera particularmente preferida de 4 a 20 y de manera muy particularmente preferida de 5 a 10, y en especial mayor que 4,

e es un número entero de 0 a 10.000, preferiblemente de 1 a 2000, de manera particularmente preferida de 1 a 1000, y en especial de 1 a 500,

f es un número entero de 0 a 1.000, preferiblemente de 0 a 100, de manera particularmente preferida de 0 a 50, y en especial de 0 a 30,

g es un número entero de 0 a 1.000, preferiblemente de 0 a 200, de manera particularmente preferida de 0 a 100, y en especial de 0 a 70,

h, i y j son números enteros de 0 a 500, preferiblemente de 0 a 300, de manera particularmente preferida de 0 a 200, y en especial de 0 a 100, y con la condición de que los fragmentos con los índices d a j sean libremente permutables entre sí, es decir, sean intercambiables entre sí en la secuencia dentro de la cadena de poliéter,

n es un número entero entre 2 y 8; y preferiblemente, además, p es igual a 1 y a es igual a 3.

Las distintas unidades de monómeros tanto de los fragmentos con los índices d a j, como también de la cadena de polioxilquileno eventualmente presente del sustituyente R¹ pueden estar constituidas a modo de bloques entre sí o bien someterse a una distribución estadística.

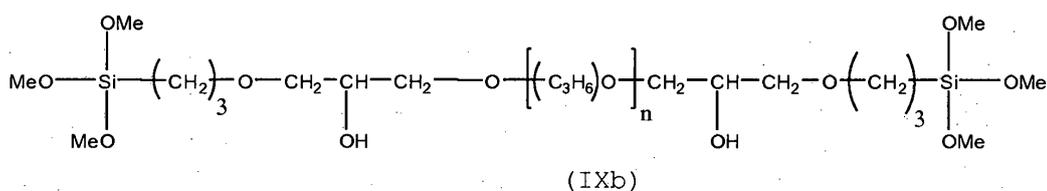
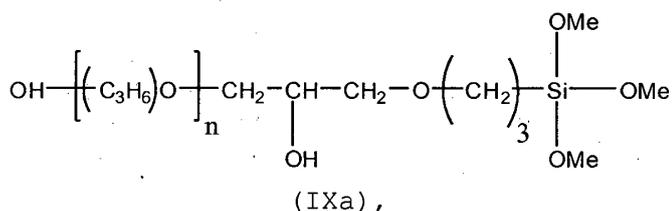
Los índices reproducidos en las fórmulas aquí recogidas y los intervalos de valor de los índices indicados se entienden, por lo tanto, como los valores medios de la posible distribución estadística de las estructuras realmente presentes y/o de sus mezclas. Esto se cumple también para fórmulas estructurales reproducidas en sí exactamente como tales tal como, por ejemplo, para la fórmula VIII.

Con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse, en función del alcoxisilano según la fórmula (I) epóxido-funcional en cada caso utilizado, y eventualmente de los monómeros adicionales empleados correspondientes a las fórmulas (II), (III), (IV), (V) y (VI), así como, eventualmente, también dióxido de carbono,

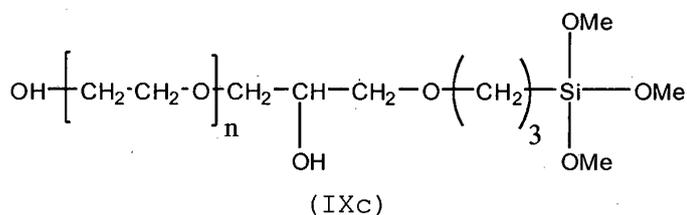
poliéter-alcoholes modificados con grupos alcoxisililo asimismo de acuerdo con la invención según el procedimiento de acuerdo con la invención, así como sus mezclas arbitrariamente constituidas.

5 Los únicos representantes conocidos de los compuestos de la fórmula (VIII) con grupos trialcoxisililo exclusivamente terminales se describieron en la solicitud de patente japonesa JP 2005-215422 y en la solicitud de patente europea EP-A1-0-101027, así como en "Polymer (Korea)", (2003), tomo 27(3), páginas 265-270 (Título del Artículo: Properties of polymer electrolytes based on polyethylene oxide/lithium perchlorate (PEO-LiClO₄) matrix fabricated by sol-gel process), pero en todas las citas se prepararon según procedimientos diferentes, es decir, no mediante alcoxilación de epóxidos de la fórmula (I) y, además, limitados exclusivamente a cadenas de poliéter constituidas a base de los monómeros óxido de etileno u óxido de propileno con funcionalización trialcoxisililo sencilla en posición terminal.

Los compuestos allí descritos son:

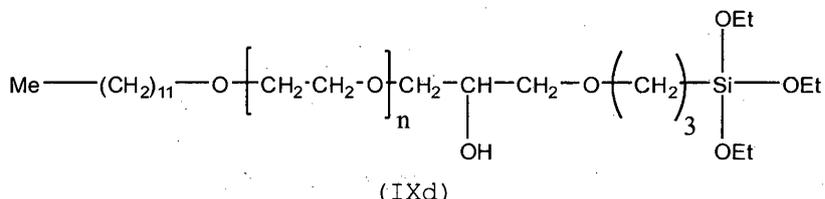


y



15

así como



20 Por consiguiente, otro objeto de esta invención son nuevos compuestos, preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención, con la condición de que no estén incluidos los compuestos (IXa), (IXb) y (IXc) así como (IXd). Se prefieren los compuestos de la fórmula (VIII), con la condición de que no estén incluidos los compuestos (IXa), (IXb) y (IXc) así como (IXd).

Otro objeto de la invención son compuestos, preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención, en los que R¹ es un fragmento poliéter, y en los que está presente al menos un fragmento, que fue introducido en la cadena polimérica modificada resultante mediante la reacción con apertura del anillo de los componentes de reacción de las

fórmulas (I) a (VI), con la condición de que el fragmento, que resulta durante la apertura del anillo de los compuestos de la fórmula (I), no esté en posición terminal.

Se prefieren compuestos de la fórmula (VIII) en los que R^1 es un fragmento de poliéter y en los que al menos uno de los índices e a j es mayor que o igual a 0 y preferiblemente es mayor que o igual a 1, con la condición de que el fragmento con el índice d no esté en posición terminal.

Tal como proporcionan investigaciones por ^{29}Si -RMN y GPC, la presencia condicionada por el procedimiento de grupos OH en posición terminal en la cadena condiciona la posibilidad de 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 este caso, el radical alquilo R unido a través de un átomo de oxígeno al átomo de silicio es intercambiado formalmente por un radical polímero de alcoxisililo modificado de cadena larga. Curvas GPC bimodales al igual que también multimodales confirman que los productos de alcoxilación de acuerdo con la invención contienen, junto a las especies transesterificadas tal como se reproducen en la fórmula (VIII), aquellas con una masa molar doble, en parte triple o incluso múltiple. La fórmula (VIII) reproduce sólo de manera simplificada, además, la realidad química compleja.

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

Los valores e intervalos preferidos indicados para los índices (a) a (j) se han de entender, por consiguiente, también sólo como valores medios de las diferentes especies no concebibles individualmente.

Otro objeto de la invención son compuestos, preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención, que no contienen especies mono-alcoxisilil-terminales. Se prefieren compuestos de la fórmula (VIII) que no contienen especies mono-alcoxisilil-terminales.

Otro objeto de la invención son todos los compuestos preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención, exceptuadas especies mono-alcoxisilil-terminales que resultan utilizando exclusivamente aquellos monómeros de óxidos de alquileo de la fórmula (II), en los que al mismo tiempo los radicales R^2 , R^3 , R^5 , R^6 son todos igual a hidrógeno, o en los que R^2 , R^3 , R^5 son iguales a hidrógeno y R^6 es igual a metilo, o en los que R^2 , R^3 , R^6 son iguales a hidrógeno y R^5 es igual a metilo. Se prefieren todos los compuestos de la fórmula (VIII), exceptuadas aquellas especies mono-alcoxisilil-terminales, en los que el índice e sea distinto de 0 y que resulten sólo a partir de monómeros de óxido de alquileo de la fórmula (II) en los que simultáneamente los radicales R^2 , R^3 , R^5 , R^6 sean todos igual a hidrógeno o en los que R^2 , R^3 , R^5 sean igual a hidrógeno y R^6 sea igual a metilo, o en los que R^2 , R^3 , R^6 sean iguales a hidrógeno y R^5 sea igual a metilo.

Otro objeto de la invención son compuestos preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención, en los que al menos se incorporó en la cadena polimérica modificada resultante un fragmento que resulta mediante la reacción con apertura del anillo de los componentes de reacción de las fórmulas (III) a (VI). Se prefieren compuestos de la fórmula (VIII) en los que al menos uno de los índices f, g, h, i y/o j sea distinto de 0.

Otro objeto de la invención con compuestos preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención, en los que R^1 del compuesto iniciador no es un fragmento poliéter. Se prefieren compuestos de la fórmula (VIII), en los que R^1 no es un fragmento poliéter.

Estos nuevos poliéteres reactivos de acuerdo con la invención representan, en virtud de sus grupos alcoxisililo sensibles a la hidrólisis y que tienden a la reticulación, polímeros modificados endurecibles. La reticulación para formar productos finales duroplásticos sólidos tiene lugar de una manera sencilla en presencia de agua y, a elección, bajo la adición de ácido o base como acelerador. Mediante el aumento de la temperatura durante el proceso de endurecimiento puede controlarse el tiempo en estado preparado. El procedimiento de acuerdo con la invención permite variar de diversa manera la estructura del polímero de los productos reticulables de acuerdo con la invención en función del tipo de iniciador así como del tipo, cantidad y secuencia de los monómeros de epóxido utilizables y, de esta forma, configurar a medida propiedades del producto importantes de la técnica de aplicación en función de la finalidad de uso. Así, por ejemplo mediante una variación de la proporción de unidades alcoxisilano en la cadena polimérica modificada, se puede influir dentro de amplios límites sobre el perfil de propiedades mecánico y físico-químico de los polímeros modificados endurecidos. La incorporación de comonómeros adicionales tales como lactonas, anhídridos cíclicos, dióxido de carbono u oxetanos abre, además, variaciones adicionales de la estructura y propiedades bajo la formación de grupos éster o carbonato en la cadena polimérica modificada.

Los polímeros modificados preparados y, con ello, los alcoxisilil-poliéteres de la fórmula (VIII) de acuerdo con la invención se adecúan, por ejemplo, para uso como materias primas para la preparación de pegamentos y selladores, para el revestimiento de superficies, como reticulantes reactivos, como inductores de la adherencia y cebadores para diferentes sustratos tales como metales, vidrio y fibras de vidrio/tejido de vidrio, en general materiales silicáticos, o también para el tratamiento superficial de, p. ej., pigmentos y cargas en pinturas o materiales sintéticos.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la alcoxilación directa de alcoxisilanos portadores de grupos epóxido mediante catálisis en DMC se diferencia básicamente de los modos de proceder descritos hasta la fecha de los documentos de patente DE 69831518 T2, JP 11021463, JP 08295805, JP 09012863, JP 09012861, JP 07062222. También los poliéteres reticulables con contenido en grupos alcoxisililo de acuerdo con la invención se diferencian significativamente de los poliéteres descritos en los derechos de patente arriba mencionados con unidades alcoxisililo exclusivamente terminales. Mediante la posibilidad creada por el nuevo procedimiento de la alcoxilación directa de alcoxisilanos epóxido-funcionales sensibles a la hidrólisis y reticulables tales como, p. ej., 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y 3-glicidiloxiipropiltrióxido de silicio, se encuentra a disposición un instrumento que permite continuar aprovechando las ventajas de la tecnología DMC y crear una nueva clase de polímeros modificados reticulables. A través de la elección del compuesto de partida con hidrógeno reactivo, del tipo de alcoxisilanos epóxido-funcionales empleados que eventualmente pueden emplearse combinados con óxidos de alquileno u otros compuestos de glicidilo, así como mediante la variación de la composición de mezclas de estos compuestos epóxido y la secuencia de su adición durante el proceso de alcoxilación catalizado por DMC, se pueden ajustar casi arbitrariamente la estructura modificada del polímero y sus propiedades.

Como reactores para la reacción reivindicada de acuerdo con la invención pueden pasar a emplearse, en principio, todos los tipos de reactor adecuados que permiten dominar la reacción y su efecto del calor eventualmente presente. La realización de la reacción puede tener lugar de una manera conocida en la técnica del procedimiento, de forma continua, semi-continua o también por tandas, y se puede adaptar de manera flexible a los dispositivos técnicos de producción existentes.

Junto a reactores de caldera con agitador habituales, también pueden utilizarse reactores de bucle y chorro con fase gaseosa y tubos intercambiadores de calor internos tal como se describe en el documento WO 01/062826. Además de ello, pueden emplearse reactores de bucle exentos de fase gaseosa.

En el caso de la dosificación de los precursores es necesaria una buena distribución de las sustancias que participan en la reacción química, es decir, de los monómeros epoxídicos, iniciadores, catalizador DMC y eventualmente agentes de suspensión o comonómeros tales como lactonas, anhídridos o dióxido de carbono.

Otros objetos de la invención se describen mediante las reivindicaciones.

Los poliéteres de acuerdo con la invención y los correspondientes procedimientos para su preparación se describen en lo que sigue a modo de ejemplo, sin que la invención deba considerarse limitada a estas formas de realización ilustrativas.

Si, en lo que sigue se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, entonces éstas no sólo deben abarcar los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionen explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que pueden obtenerse extrayendo los valores individuales (intervalos) o compuestos.

Ejemplos de realización:

En los Ejemplos recogidos en lo que sigue se describe a modo de ejemplo la presente invención, sin que la invención, cuya amplitud de aplicación resulta de toda la memoria descriptiva y las reivindicaciones, tenga que considerarse limitada a las formas de realización mencionadas en los Ejemplos.

Preparación de poliéter-alcoholes portadores de grupos alcoxisililo según el procedimiento de acuerdo con la invención con ayuda de catalizadores DMC. 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). Las masas molares medias se determinaron matemáticamente a partir de los índices OH así determinados. El contenido en oxígeno del epóxido de los productos finales se determinó basándose en HCl conc. según el principio de la retrotitulación con lejía de sosa.

Ejemplo 1:

En un autoclave de 3 litros se disponen 130,2 g de polipropilenglicolmonobutiléter (masa molar media 520 g/mol) y 0,10 g de catalizador de DMC de hexacianocobaltato de zinc bajo nitrógeno y se calienta bajo agitación hasta 130°C. En el reactor se hace el vacío hasta una presión interna de 30 mbar con el fin de separar por destilación eventuales sustancias constitutivas volátiles presentes. Para la activación del catalizador DMC se aporta una parte de 58,0 g de óxido de propileno. Al cabo de 15 min y del inicio de la reacción (ha tenido lugar una caída de la presión interna del reactor) se aportan dosificadamente y al mismo tiempo y de dos colectores de carga previa diferentes, 556,0 g de 3-glicidiloxipropiltrióxidosilano (DYNASYLAN® GLYEO) así como 1363,0 g de óxido de propileno de forma continua y bajo enfriamiento en el espacio de 30 min a 130°C y como máximo a una presión interna del reactor de 0,9 bar absolutos. A la reacción posterior de 90 minutos a 130-150°C se une la etapa de desgasificación. En este caso, se separan por destilación en vacío las porciones volátiles tales como óxido de propileno residual. El poliéter poco viscoso e incoloro acabado se enfría a menos de 80°C y se evacúa del reactor.

El poliéterol obtenido contiene, por término medio por molécula, 8 unidades de trialcóxidosililo, tiene un índice OH de 7,6 mg de KOH/g y una masa molar media de 7400 g/mol. Grupos epóxido libres no se pueden detectar en el producto final.

15 Ejemplo 2:

En un autoclave de 3 litros se disponen 200,0 g de polipropilenglicolmonobutiléter (masa molar media 750 g/mol) y 0,015 g de catalizador de DMC de hexacianocobaltato de zinc bajo nitrógeno. La tanda se calienta bajo agitación hasta 130°C y, a continuación, se libera a 30 mbar de eventuales sustancias constitutivas volátiles. Para la activación del catalizador DMC se aporta una parte de 225,0 g de 3-glicidiloxipropiltrióxidosilano (DYNASYLAN® GLYEO). Después del inicio de la reacción (ligero efecto de calor exotérmico) y de la reacción de DYNASYLAN® GLYEO se aportan dosificadamente primero 59,1 g de óxido de etileno en el espacio de 10 min, y finalmente otros 225,0 g de 3-glicidiloxipropiltrióxidosilano (DYNASYLAN® GLYEO) en el espacio de 20 min bajo enfriamiento a 130°C y como máximo a una presión interna del reactor de 0,8 bar absolutos. A la reacción posterior de 90 minutos a 130-150°C se une la etapa de desgasificación con el fin de separar porciones volátiles.

El poliéterol obtenido está constituido por bloques de DYNASYLAN® GLYEO y de óxido de etileno, es poco viscoso y contiene, por término medio por molécula, 6 unidades de trialcóxidosililo, tiene un índice OH de 22,4 mg de KOH/g y una masa molar media de 2500 g/mol. Grupos epóxido libres no se pueden detectar en el producto final.

Ejemplo 3:

En un autoclave de 3 litros se disponen 65,1 g de 1-octanol y 0,065 g de catalizador de DMC de hexacianocobaltato de zinc bajo nitrógeno. La tanda se calienta hasta 130°C y, a continuación, se libera a 400 mbar de eventuales sustancias constitutivas volátiles. Para la activación del catalizador DMC se aporta una parte de 58,0 g de óxido de propileno. Después del inicio de la reacción (caída de la presión interna) se añaden dosificadamente y de manera sucesiva, en cada caso a 130 °C, primero 236,0 g de 3-glicidiloxipropiltrimetoxidosilano (DYNASYLAN® GLYMO) en el espacio de 35 min, a continuación de ello, después de un tiempo de reacción posterior de 30 min, 220,0 g de óxido de etileno en el espacio de 10 min bajo enfriamiento y como máximo a una presión interna del reactor de 1,5 bar absolutos. A la reacción posterior de 90 minutos a 150°C se une la etapa de desgasificación con el fin de separar porciones volátiles.

El poliéterol obtenido está constituido por un bloque de DYNASYLAN® GLYMO y uno de óxido de etileno, contiene, por término medio por molécula, 2 unidades de trialcóxidosililo, tiene un índice OH de 49,4 mg de KOH/g y una masa molar media de 1160 g/mol. Grupos epóxido libres no se pueden detectar en el producto final.

Ejemplo 4:

En un autoclave de 3 litros se disponen 200,0 g de polipropilenglicolmonoaliléter (masa molar media 520 g/mol), 0,017 g de catalizador de DMC de hexacianocobaltato de zinc bajo nitrógeno. La tanda se calienta hasta 130°C y se libera a 30 mbar de eventuales sustancias constitutivas volátiles. Para la activación del catalizador DMC se aporta una parte de 50,0 g de óxido de propileno. Después del inicio de la reacción (caída de la presión interna) se añaden a 125 °C, 319,0 g de 3-glicidiloxipropiltrimetoxidosilano (DYNASYLAN® GLYMO) en el espacio de 40 min. Después de un tiempo de reacción posterior de 120 min a 130-140 °C, se une la etapa de desgasificación con el fin de separar porciones volátiles.

El poliéterol incoloro y poco viscoso obtenido contiene un bloque terminal de DYNASYLAN® GLYMO (por término medio por molécula, 5 unidades de trialcóxidosililo), tiene un índice OH de 27,5 mg de KOH/g y una masa molar media de 2040 g/mol. Grupos epóxido libres no se pueden detectar en el producto final.

Ejemplo 5:

En un autoclave de 3 litros se disponen 375,0 g de polipropilenglicolmonobutiléter (masa molar media 750 g/mol) y 0,250 g de catalizador de DMC de hexacianocobaltato de zinc bajo nitrógeno. La tanda se calienta hasta 130 °C y, a

continuación, se libera a 30 mbar de eventuales sustancias constitutivas volátiles. Para la activación del catalizador DMC se aporta una parte de 58,0 g de óxido de propileno. Después del inicio de la reacción (caída de la presión interna) se añaden, a 130-150 °C, 588,0 g de una mezcla homogénea a base de 3-glicidiloxipropiltrióxido de silano (DYNASYLAN® GLYEO, 417,0 g) y ε-caprolactona (171,0 g) en el espacio de 60 min. Después de un tiempo de reacción posterior de 120 min a 120-130 °C, se añaden continuamente 725,0 g de óxido de propileno en el espacio de 15 min a 130 °C y una presión interna del reactor de 1 bar absoluto. Después de una reacción posterior renovada de 30 min a 130°C se une la etapa de desgasificación con el fin de separar porciones volátiles.

El poliéster-éster ligeramente amarillento obtenido contiene un bloque de unidades de trioxisililo y éster estadísticamente distribuidas (por término medio por molécula de polímero, en cada caso 3 mol de DYNASYLAN® GLYEO y ε-caprolactona) seguido de un bloque terminal de 25 mol de óxido de propileno, tiene un índice OH de 17,0 mg de KOH/g y una masa molar media de 3300 g/mol. Grupos epóxido libres no se pueden detectar en el producto final.

Ejemplo 6:

En un autoclave de 3 litros se disponen 375,0 g de polipropilenglicolmonobutiléter (masa molar media 750 g/mol) y 0,16 g de catalizador de DMC de hexacianocobaltato de zinc bajo nitrógeno. La tanda se calienta hasta 130 °C y, a continuación, se libera a 30 mbar de eventuales sustancias constitutivas volátiles. Para la activación del catalizador DMC se aporta una parte de 354,3 g de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (DYNASYLAN® GLYMO). Después del inicio de la reacción y de la reacción de DYNASYLAN® GLYMO, la tanda se enfría hasta 110 °C. Hasta una presión interna de 5 bar absolutos se dosifica al autoclave dióxido de carbono gaseoso. 1740,0 g de óxido de propileno se añaden continuamente, bajo enfriamiento, en el espacio de 110 min a 110 °C. Una caída de presión hasta por debajo de 5 bar señaliza la reacción de dióxido de carbono. Durante la dosificación de óxido de propileno se continúa dosificando en porciones dióxido de carbono, con el fin de mantener la presión interna del reactor entre 4 y 5 bares. Después de un tiempo de reacción posterior de 90 min a 110 °C y de una caída de presión hasta < 2 bares, la tanda se desgasifica en vacío con el fin de separar porciones volátiles.

El poliéster-carbonato poco viscoso obtenido contiene un bloque de DYNASYLAN® GLYMO (por término medio, por molécula, 3 unidades de trioxisililo) así como un bloque de 60 ml de óxido de propileno en el que están estadísticamente distribuidos grupos carbonato. El producto tiene un índice OH de 12 mg de KOH/g y una masa molar media de 4675 g/mol. El contenido en carbonato asciende a aprox. 4% en peso. Grupos epóxido libres no se pueden detectar en el producto final.

Ejemplo 7:

En un autoclave de 3 litros se disponen 375,0 g de polipropilenglicolmonobutiléter (masa molar media 750 g/mol), 154,0 g de anhídrido del ácido hexahidroftálico (HHPA) y 0,350 g de catalizador de DMC de hexacianocobaltato de zinc bajo nitrógeno. La tanda se calienta hasta 130 °C y, a continuación, se libera a 30 mbar de eventuales sustancias constitutivas volátiles. Para la activación del catalizador DMC se aporta una parte de 58,0 g de óxido de propileno. Después del inicio de la reacción (caída de la presión interna) se añaden a 130 °C 418,0 g de 3-glicidiloxipropiltrióxido de silano (DYNASYLAN® GLYEO) en el espacio de 20 min. Después de un tiempo de reacción posterior de 150 min a 130-150 °C la mezcla de reacción se enfría hasta 130 °C. Después de la adición de 435,0 g de óxido de propileno a 130 °C en el espacio de 15 min se une la etapa de desgasificación con el fin de separar porciones volátiles.

El poliéster-éster incoloro obtenido contiene por término medio, por molécula, 2 mol de HHPA y 3 mol de DYNASYLAN® GLYEO en una secuencia estadísticamente mixta, seguido de un bloque final de 30 mol a base de unidades de óxido de propileno. El índice OH asciende a 23,0 mg de KOH/g y la masa molar media a 2440 g/mol. Grupos epóxido libres no se pueden detectar en el producto final.

Ejemplo 8:

En un autoclave de 3 litros se disponen 214,0 g de polipropilenglicolmonoaliléter (masa molar media 430 g/mol), 278,2 g de 3-glicidiloxipropiltrióxido de silano (DYNASYLAN® GLYEO) y 0,225 g de catalizador de DMC de hexacianocobaltato de zinc bajo nitrógeno. La tanda se calienta hasta 150 °C y, a continuación, se libera a 30 mbar de eventuales sustancias constitutivas volátiles. Después de un tiempo de reposo de 30 min a 150 °C y de efectuada la activación del catalizador DMC, la mezcla de reacción se enfría hasta 130 °C. A continuación, se aportan 348,0 g de óxido de propileno en el espacio de 15 min a una presión interna de máx. 1 bar absoluto. En cada caso a 130 °C y una presión interna de máx. 1 bar absoluto se añaden consecutivamente 114,0 g de ε-caprolactona en el espacio de 25 min, 216,1 g de óxido de 1,2-butileno en el espacio de 15 min, 236,2 g de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (DYNASYLAN® GLYMO) en el espacio de 45 min, 120,0 g de óxido de estireno en el espacio de 15 min, así como, finalmente, 290 g de óxido de propileno en el espacio de 40 min. Después de cada una de las partes de adición, se mantiene un tiempo de reposo de aproximadamente 15 minutos a 130 °C hasta la dosificación del siguiente monómero. A la dosificación del bloque extremo de óxido de propileno se une un tiempo de reacción posterior de 30 min a 130 °C. Finalmente se desgasifica con el fin de separar porciones volátiles.

ES 2 539 820 T3

5 El poliéter-éster aromático modificado, ligeramente amarillento, obtenido contiene por término medio, por molécula, a modo de bloque, sucesivamente 2 mol de DYNASYLAN[®] GLYEO, 12 mol de óxido de propileno, 2 mol de ϵ -caprolactona, 6 mol de óxido de 1,2-butileno, 2 mol de DYNASYLAN[®] GLYMO, 2 mol de óxido de estireno y 10 mol de óxido de propileno como bloque final. El índice OH asciende a 18,0 mg de KOH/g y la masa molar media a 3120 g/mol. Grupos epóxido libres no se pueden detectar en el producto final.

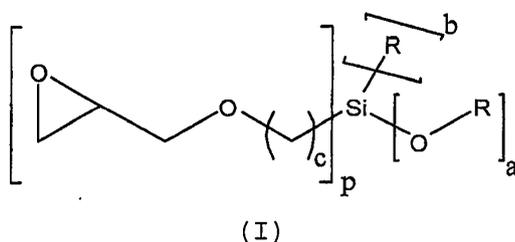
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de poliéter-alcoholes que presentan grupos alcoxisililo mediante catálisis en DMC, caracterizado por que uno o varios alcoxisilanos epóxido-funcionales se añaden, individualmente o mezcla con otros compuestos epóxidos y, eventualmente, otros comonómeros, a elección a modo de bloques o esparcidos estadísticamente, a un iniciador de la cadena de la fórmula (VII)



con al menos un grupo hidroxilo reactivo, en donde R¹ representa un radical saturado o insaturado, eventualmente ramificado, o un radical poliéter del tipo de un grupo alcoxi, arilalcoxi o alquilarilalcoxi, en el que la cadena de carbonos puede estar interrumpida por átomos de oxígeno, o corresponde a un radical poliéteralcoxi o a un grupo fenólico condensado una vez o varias veces.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que como alcoxisilano epóxido-funcional se emplea un compuesto de la fórmula (I)



en donde

R corresponde a uno o varios radicales iguales o diferentes, elegidos de radicales alquilo lineales o ramificados, saturados, insaturados una vez o varias veces, con 1 a 20 átomos de carbono, o grupos halogenoalquilo con 1 a 20 átomos de carbono, y

a es un número entero de 1 a 3,

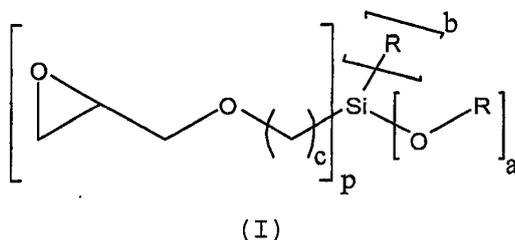
b es un número entero de 0 a 2,

la suma de a y b es igual a 3,

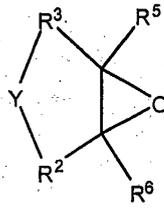
c es un número entero de 0 a 24,

y p es un número entero que corresponde a la diferencia de 4-a-b.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que uno o varios alcoxisilanos epóxido-funcionales de acuerdo con la fórmula (I)

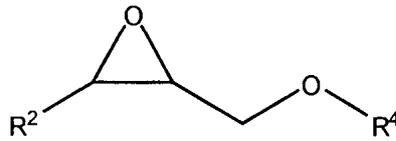


individualmente o en mezcla con otros compuestos epóxido de las fórmulas (II)



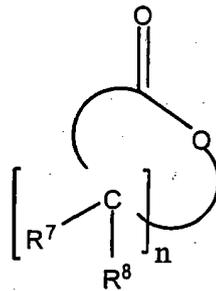
(II)

y/o (III)



(III)

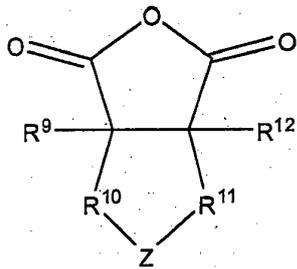
y/o eventualmente otros comonómeros tales como lactonas (IV)



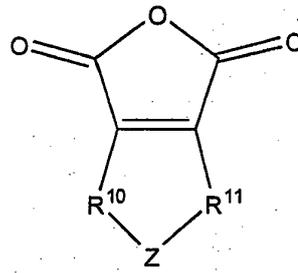
(IV)

5

y/o anhídridos cíclicos (V), (VI),



(V)



(VI),

y/o dióxido de carbono, y/u oxetanos, a elección a modo de bloques o esparcidos estadísticamente, se añaden a un iniciador de la cadena de la fórmula (VII)

10



con al menos un hidrógeno reactivo, en donde

- R corresponde a uno o varios radicales iguales o diferentes, elegidos de radicales alquilo lineales o ramificados, saturados, insaturados una vez o varias veces, con 1 a 20 átomos de carbono, o grupos halogenoalquilo con 1 a 20 átomos de carbono y
- 5 a es un número entero de 1 a 3,
b es un número entero de 0 a 2,
la suma de a y b es igual a 3,
c es un número entero de 0 a 24, y
p es un número entero que corresponde a la diferencia de 4-a-b,
- 10 R¹ corresponde a un radical saturado o insaturado, eventualmente ramificado, un radical poliéter del tipo de un grupo alcoxi, arilalcoxi o alquilarilalcoxi, en el que la cadena de carbonos puede estar interrumpida por átomos de oxígeno, un radical poliéter-alcoxi o un grupo fenólico condensado una vez o varias veces,
- 15 R² o R³, así como R⁵ o R⁶, iguales o también independientemente uno de otro, es H o un radical hidrocarbonado saturado o eventualmente insaturado una vez o varias veces, también adicionalmente sustituido, eventualmente monovalente o polivalente, cumpliéndose para los radicales R⁵ o R⁶ que son iguales a un radical hidrocarbonado monovalente, y el radical hidrocarbonado puede estar puenteado de modo cicloalifático a través del fragmento Y, en donde
- 20 Y puede no estar presente, o bien es un puente metileno con 1 ó 2 unidades metileno, con la condición de que en el caso de que Y no esté presente, los radicales R² o R³, independientemente uno de otro, sean iguales a un radical lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono,
- R⁴ es un grupo glicidiloxipropilo que está unido a través de una función éter o éster a un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 24 átomos de carbono o a través de un radical aromático o cicloalifático,
- n es un número entero de 2 a 8 y R⁷ y R⁸, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, grupos alquilo, alcoxi, arilo o aralquilo, y
- 25 R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹², independientemente uno de otro, representan hidrógeno, grupos alquilo, alquenilo, alcoxi, arilo o aralquilo, pudiendo estar puenteado el radical alquilo o el radical alquenilo de modo cicloalifático o aromático a través del fragmento Z, en donde Z puede representar tanto un radical alquileo divalente como un radical alquenileno.
- 30 4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en disolventes o agentes de suspensión y/o sus mezclas.
5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en uno o varios disolventes inertes.
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo utilizando uno o varios compuestos iniciadores de la fórmula (VII) como disolventes o agentes de suspensión, eventualmente en presencia de otros disolventes o agentes de suspensión.
7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la dosificación de los componentes epóxido, lactonas, anhídridos cíclicos de las fórmulas (I) a (VI) solos o en mezcla entre sí tiene lugar en una secuencia arbitraria y una cantidad variable sucesivamente o paralelamente en tiempo entre sí o también en cada caso de manera sucesivamente alternante.
- 40 8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la alcoxilación de los alcoxisilanos epóxido-funcionales (I) se lleva a cabo eventualmente en presencia de otros compuestos epóxidos de las fórmulas (II) o (III) y/o comonomeros de acuerdo con las fórmulas (IV), (V) y/o (VI) en presencia de dióxido de carbono.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que poliéteres o bien poliéter-ésteres modificados con grupos carbonato se preparan mediante inserción de dióxido de carbono en la cadena polimérica modificada.
10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que como iniciadores de la fórmula R¹-H (VII) se emplean compuestos con masas molares de 50 a 10.000 g/mol y con 1 a 8 grupos hidroxilo en la molécula y/o polieteroles de bajo peso molecular con 1-8 grupos hidroxilo y masas molares de 50 a 2000 g/mol.
- 50 11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que como iniciadores de la fórmula R¹-H (VII) se emplean 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, poli-THF, poliolefinas OH-funcionales tales como polibutadieno OH-funcional, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-butinodiol, tetrametildecindiol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritrita, sorbita, azúcares de celulosa,

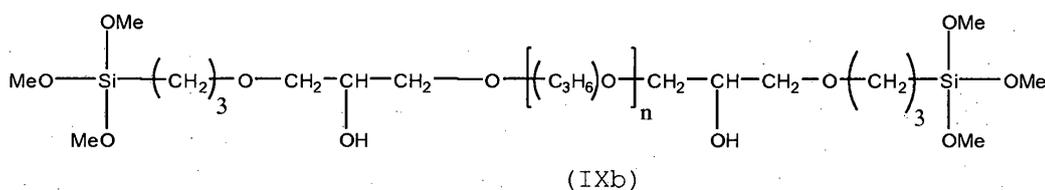
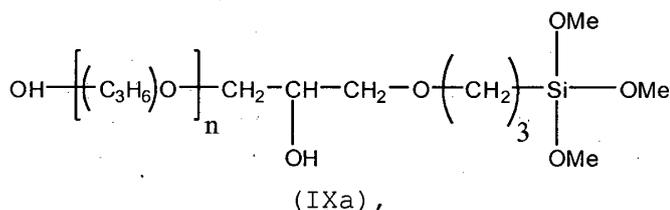
lignina, o también otros compuestos portadores de grupos hidroxilo basados en sustancias naturales y/o fenol, alquil- y aril-fenoles, bisfenol A y novolacas.

5 12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la relación molar de compuestos epóxido-funcionales (I) a (VI) a grupos reactivos, en particular grupos OH en los productos asciende a 1 hasta 10^5 a 1.

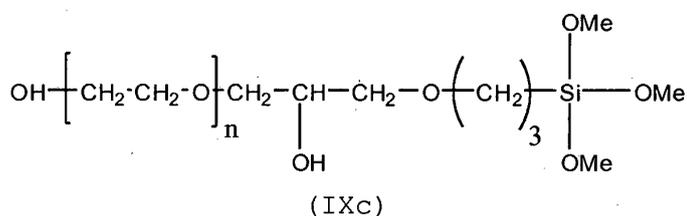
13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que la realización de la reacción tiene lugar de forma continua, semi-continua o también por tandas.

14. Compuestos, preparados según un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, con la condición de que no estén incluidos los compuestos de las fórmulas

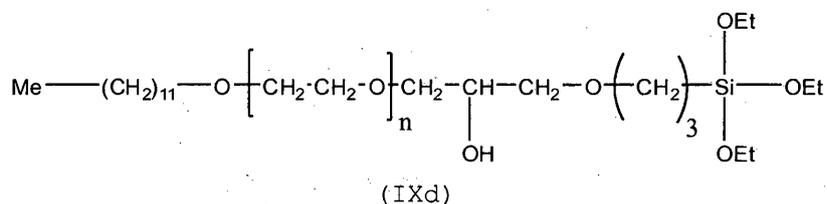
10



y



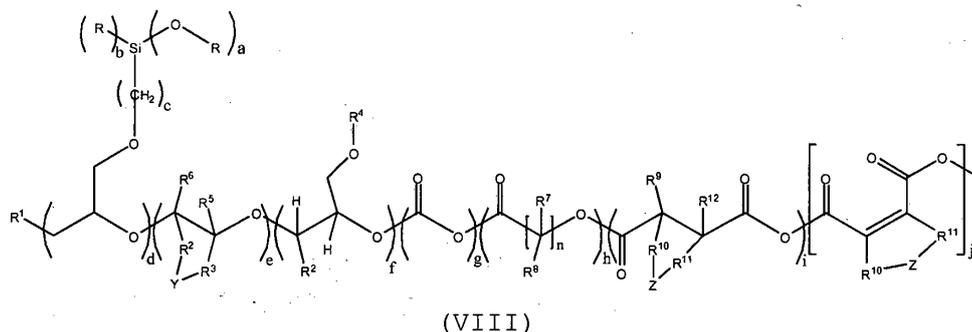
así como



15

15. Compuestos según la reivindicación 14, que contienen un $-\text{O}-(\text{CH}_2)_c-\text{Si}-(\text{R})_b(\text{OR})_a-$, caracterizados por que cada uno de los grupos $-\text{O}-(\text{CH}_2)_c-\text{Si}-(\text{R})_b(\text{OR})_a-$ está siempre ligado en el prepolímero formado a través de una funcionalidad oxipileno en posición alfa intercalada.

16. Alcoxisilan-poliéteres de la fórmula (VIII)



en donde

d es un número entero de 1 a 1.000,

e es un número entero de 0 a 10.000,

5 f es un número entero de 0 a 1.000,

g es un número entero de 0 a 1.000,

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

y con la condición de que los fragmentos con los índices d a j sean libremente permutables entre sí,

en donde

10 R corresponde a uno o varios radicales iguales o diferentes, elegidos de radicales alquilo lineales o ramificados, saturados, insaturados una vez o varias veces, con 1 a 20 átomos de carbono, o grupos halogenoalquilo con 1 a 20 átomos de carbono y

c representa un número entero de 0 a 18,

15 R¹ corresponde a un radical saturado o insaturado, eventualmente ramificado, un radical poliéter del tipo de un grupo alcoxi, arilalcoxi o alquilarilalcoxi, en el que la cadena de carbonos puede estar interrumpida por átomos de oxígeno, un radical poliéter-alcoxi o un grupo fenólico condensado una vez o varias veces,

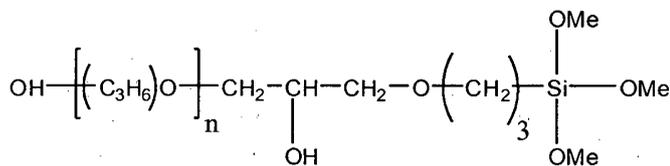
20 R² o R³, así como R⁵ o R⁶, iguales o también independientemente uno de otro, es H o un radical hidrocarbonado saturado o eventualmente insaturado una vez o varias veces, también adicionalmente sustituido, eventualmente monovalente o polivalente, cumpliéndose para los radicales R⁵ o R⁶ que son iguales a un radical hidrocarbonado monovalente, y el radical hidrocarbonado puede estar puentado de modo cicloalifático a través del fragmento Y, en donde

25 Y puede no estar presente, o bien es un puente metileno con 1 ó 2 unidades metileno, con la condición de que en el caso de que Y no esté presente, los radicales R² o R³, independientemente uno de otro, sean iguales a un radical lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono,

R⁴ es un grupo glicidiloxipropilo que está unido a través de una función éter o éster a un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 24 átomos de carbono o a través de un radical aromático o cicloalifático,

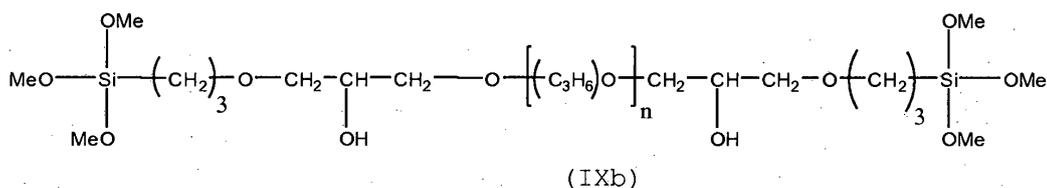
n es un número entero de 2 a 8 y R⁷ y R⁸, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, grupos alquilo, alcoxi, arilo o aralquilo, y

30 R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹², independientemente uno de otro, representan hidrógeno, grupos alquilo, alqueno, alcoxi, arilo o aralquilo, pudiendo estar puentado el radical alquilo o el radical alqueno de modo cicloalifático o aromático a través del fragmento Z, en donde Z puede representar tanto un radical alqueno divalente como un radical alqueno, con la condición de que no estén incluidos los compuestos de las fórmulas

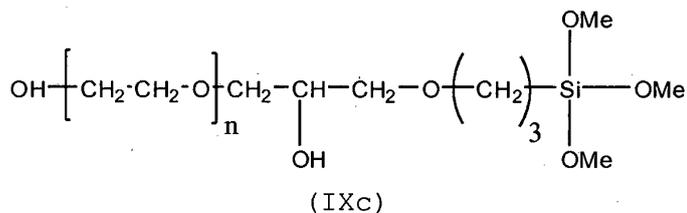


(IXa),

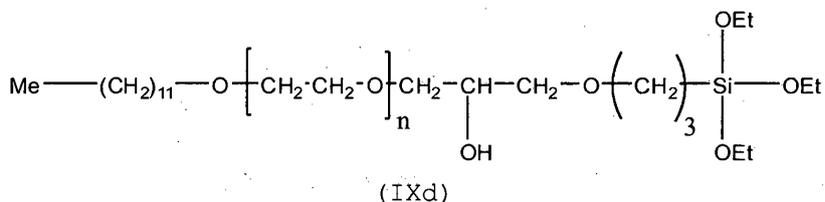
35



y



así como



- 5 17. Compuestos según la reivindicación 16, caracterizados por que el índice d es mayor que 4.
18. Compuestos según la reivindicación 16, caracterizados por que al menos uno de los índices e a j de la fórmula (VIII) es mayor que o igual a 0.
- 10 19. Compuestos según al menos una de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizados por que la suma de los índices (a) y (b) en la fórmula (VIII) en la media estadística es menor que 3.
- 15 20. Compuestos según la reivindicación 14 ó 15, caracterizados por que como compuestos de la fórmula (I) se utilizan 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etil-dietoxisilano y/o 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano, junto con compuestos de la fórmula (II) tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2- ó 2,3-butileno, óxido de isobutileno, óxido de 1,2-dodeceno, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno o 2,3-epoxi-1-propanol, y/o compuestos de la fórmula (III) tales como alil-, butil-, 2-etilhexil-, ciclohexil-, alcohol graso C₁₂/C₁₄-, fenil-, p-terc-butilfenil-, o-cresilglicidil-éter, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo o éster glicídico del ácido neodecanoico y/o con compuestos de la fórmula (IV) ε-caprolactona o δ-valerolactona, y/o con compuestos de la fórmula (V) o (VI) tales como anhídrido del ácido succínico, anhídrido del ácido oct(en)il-, dec(en)il- y dodec(en)il-succínico, anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido hexahidro-, tetrahidro-, dihidro-, metilhexahidro- o metiltetrahidro-ftálico, solos o en mezclas entre sí.
- 25 21. Compuestos, preparados según la reivindicación 14, caracterizados por que R¹ es un fragmento de poliéter, y en los que está presente al menos un fragmento, que fue introducido mediante la reacción bajo apertura del anillo de los componentes de reacción de las fórmulas (I) a (VI) en la cadena polimérica modificada resultante, con la condición de que el fragmento, que resulta en la apertura del anillo de los compuestos de la fórmula (I), no esté en posición extrema.
22. Compuestos, preparados según la reivindicación 14, caracterizados por que no están contenidas especies mono-alcoxisilil-terminales.
- 30 23. Compuestos, preparados según la reivindicación 14, caracterizados por que están excluidas especies mono-alcoxisilil-terminales que resultan utilizando exclusivamente aquellos monómeros de óxidos de alquileo de la fórmula (II), en los que al mismo tiempo los radicales R², R³, R⁵, R⁶ son todos igual a hidrógeno, o en los que R², R³,

R⁵ son iguales a hidrógeno y R⁶ es igual a metilo, o en los que R², R³, R⁶ son iguales a hidrógeno y R⁵ es igual a metilo.

5 24. Compuestos, preparados según la reivindicación 14, caracterizados por que al menos un fragmento, formado por la reacción bajo apertura del anillo de los componentes de la reacción de las fórmulas (III) a (VI), fue introducido en la cadena polimérica modificada resultante.

25. Compuestos, preparados según la reivindicación 14, caracterizados por que R¹ no es un fragmento de poliéter.

26. Uso de compuestos según al menos una de las reivindicaciones 14 a 25, para la producción de pegamentos y selladores, para el revestimiento de superficies, como reticulantes reactivos, como inductores de la adherencia y cebadores o para el tratamiento en superficie de pigmentos y cargas en pinturas o materiales sintéticos.

10 27. Uso de compuestos preparados según uno de los procedimientos según las reivindicaciones 1 a 13, para la producción de pegamentos y selladores, para el revestimiento de superficies, como reticulantes reactivos, como inductores de la adherencia y cebadores o para el tratamiento en superficie de pigmentos y cargas en pinturas o materiales sintéticos.

15

Figura 1 - Fórmula (VIII)

