

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 667**

51 Int. Cl.:

C08G 77/46 (2006.01)

C08L 83/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2008 E 08000202 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2016 EP 1947134**

54 Título: **Poliolos de poliéter-polisiloxano**

30 Prioridad:

17.01.2007 US 654173

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

22.02.2016

73 Titular/es:

**COVESTRO LLC (100.0%)
1 Covestro Circle
Pittsburgh, PA 15205, US**

72 Inventor/es:

**HAIDER, KARL W.;
CHUNG, JAMES Y.J.;
DORMISH, JEFFREY F.;
STARCHER, RICK V.;
YANO, IRENE L. y
HORTELANO, EDWIN, DR.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 560 667 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

Polioles de poliéter-polisiloxano

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a polioles de poliéter-polisiloxano preparados a partir de polidialquilsiloxanos terminados en silanol. Tales polioles son útiles en la preparación de composiciones adhesivas, particularmente adhesivos de fusión en caliente y revestimientos de baja energía superficial.

Información sobre antecedentes

10 Los copolímeros de bloques de polisiloxanos y polialquilen éteres (poliéteres) se conocen en la técnica y se han preparado por diversos procedimientos. Pueden usarse como tensioactivos o como monómeros superficialmente activos para modificar la energía superficial de los polímeros. Aunque unos pocos de ellos son copolímeros de bloques verdaderamente lineales, muchos de ellos se describirían más apropiadamente como copolímeros de injerto o "peine".

15 Los copolímeros de bloques lineales de polisiloxanos y polialquilen éteres se han preparado por reacción de oligómeros de polisiloxano terminados difuncionalmente con polialquilen éteres terminados en dihidroxilo. Los ejemplos de polisiloxanos terminados adecuadamente usados para preparar estos copolímeros de bloques incluyen polisiloxanos terminados en acetoxi, alcoxi y dialquilamino. (Para una revisión sobre la síntesis de estos copolímeros de bloques de poliéter/polisiloxano, véase A. Noshay y J. E. McGrath; "Block Copolymers; Overview and Critical Survey"; Academic Press, Nueva York, 1977; pág. 400-401).

20 Los copolímeros de bloques lineales de polisiloxano-polialquilen éter mencionados anteriormente se sintetizaron todos por polimerización por condensación, en la que el grupo terminal del oligómero de polisiloxano se desplaza por el grupo alquilo del polialquilen éter para producir los copolímeros de bloques deseados que tienen una unión Si-O-C entre los bloques de polisiloxano y óxido de polialquilen del copolímero. Un subproducto de bajo peso molecular, resultante del desplazamiento del grupo terminal que se había fijado previamente al bloque de polisiloxano, se libera durante la reacción de policondensación. Este subproducto puede retirarse del polímero en una etapa de procesamiento adicional, o se puede dejar que permanezca en el copolímero de bloques. En muchas aplicaciones de polímeros, estos componentes de bajo peso molecular pueden actuar como plastificantes, que afectan perjudicialmente a las propiedades del polímero, y/o pueden migrar lentamente fuera del polímero con el tiempo, presentando cuestiones de seguridad potencial o rendimiento perjudicial (turbidez o materiales oleosos que suben a la superficie). Además, como apreciarán los expertos en la materia, se sabe que las policondensaciones de este tipo producen distribuciones amplias del peso molecular. La amplitud de la distribución del peso molecular típicamente se caracteriza por el índice de polidispersidad, que es la relación del peso molecular promedio en peso (P_m) al peso molecular promedio en número (M_n). Para polimerizaciones por condensación, se ha usado la teoría de Flory para deducir una relación teórica de P_m/M_n (polidispersidad) de $1 + p$, donde p es la extensión de la reacción. Para polímeros superiores, la extensión de la reacción se aproxima a 1, de manera que la polidispersidad esperada es de ~2,0, que se ha verificado experimentalmente para numerosas polimerizaciones por condensación. Véase, por ejemplo, G. Odian, "Principles of Polymerization" 3ª edición, pág. 85-87, John Wiley and Sons, NY, 1991.

40 Para superar las dificultades mencionadas anteriormente asociadas con la síntesis de copolímeros de bloques de poliéter/polisiloxano, Takeyasu y col. (documento EP 0 485 637 B1; Asahi Glass Company Ltd.) describen la preparación de copolímeros de PET/PDMS usando catalizadores de Cianuro Metálico Doble (DMC) para alcoxilar polidimetilsiloxanos terminados en hidroxialquilo. Sin embargo, en su trabajo, no se desvela el uso de polidialquilsiloxanos de partida terminados en silanol.

45 La Patente de Estados Unidos n.º 3.182.076 describe la preparación de organopolisiloxanos con grupos terminales carboxialquilo (no cadenas de polímero) unidos a los extremos de las cadenas de siloxano. De esta manera, no eran realmente copolímeros de bloques, sino más bien organopolisiloxanos terminados con grupos carboxialquilo. La unión que une los componentes organosiloxano con los grupos terminales carboxialquilo es del tipo Si-C. No se desvelan verdaderos copolímeros de bloque ni una unión Si-O-C.

Existe por tanto una necesidad de copolímeros de bloques lineales de polisiloxano-polialquilen éter que tengan una polidispersidad estrecha ($<1,5$) que no contengan subproductos de bajo peso molecular.

Sumario de la invención

50 Por consiguiente, en un aspecto la presente invención proporciona un procedimiento de preparación de un copolímero de bloques de poliéter-polidialquilsiloxano, comprendiendo el procedimiento:

- i) proporcionar una mezcla que comprende al menos un óxido de alquilen y al menos un polidialquilsiloxano terminado en silanol;
y
55 ii) polimerizar la mezcla en presencia de un catalizador complejo de cianuro metálico doble, y opcionalmente en

presencia de un disolvente aprótico y/o un antioxidante.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona copolímeros de bloques de poliéter-polidialquilsiloxano preparados por el procedimiento anterior. Estos copolímeros de bloques de poliéter-polidialquilsiloxano tienen un peso molecular de 150-50.000 g/mol y un índice de polidispersidad de 1,0 a 1,5.

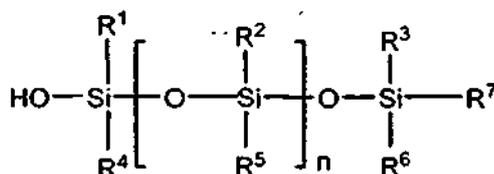
- 5 Sorprendentemente, se ha encontrado que oxialquilar polisiloxanos terminados en silanol o polisilanol (Si-OH) en un procedimiento de oxialquilación catalizada por cianuro metálico doble (DMC) proporciona copolímeros que tienen la polidispersidad deseada, sin subproductos de bajo peso molecular. En contraste con las rutas de policondensación mencionadas anteriormente para los copolímeros de bloques de polisiloxano-polialquilen éter, esta oxialquilación catalizada por DMC es un procedimiento de poliadición y da como resultado copolímeros de bloques lineales de polisiloxano-polialquilen éter que tienen una baja polidispersidad (<1,5) y que no producen ningún subproducto de bajo peso molecular

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

- 15 Como se usa en el presente documento en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, incluso como se usa en los ejemplos y a menos que se especifique expresamente de otra manera, todos los números pueden leerse como si fueran precedidos de la palabra "aproximadamente", incluso aunque el término no aparezca expresamente. Asimismo, cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo.

- 20 Como se usa en el presente documento, la expresión "óxido de alquilenos" se refiere a compuestos que contienen epóxido. Algunos ejemplos de óxidos de alquilenos adecuados incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Pueden usarse también mezclas de dos o más óxidos de alquilenos. Los óxidos de alquilenos preferidos son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno y óxido de 2,3-butileno o mezclas de estos. El óxido de alquilenos estará presente en una cantidad que varía de 1-99 % en peso, preferentemente 25-75 % en peso, basado en el peso del polidialquilsiloxano terminado en silanol y el óxido de alquilenos juntos, y excluyendo el catalizador.

- 25 El polidialquilsiloxano terminado en silanol es un compuesto de la fórmula:

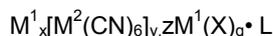


- 30 donde R¹ a R⁶ son cada uno independientemente un grupo alquilo C₁-C₆, R⁷ es -OH, hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆ y n es un número entero de 0 a 100. Preferentemente, n es un número entero entre 3 y 60. El polidialquilsiloxano tiene un peso molecular entre 100-8.000 g/mol, más preferentemente un peso molecular entre 400-5.000 g/mol.

El polidialquilsiloxano terminado en silanol estará presente en una cantidad que varía del 1-99 %, preferentemente 25-75 % en peso, basado en el peso del polidialquilsiloxano terminado en silanol y el óxido alquilenos juntos, y excluyendo el catalizador.

- 35 La polimerización se realiza en presencia de un catalizador de cianuro metálico doble (DMC). El uso de catalizadores de DMC en la preparación de polioles de poliéter se conoce bien en la técnica. Los ejemplos adecuados de procedimientos para la preparación de catalizadores de DMC y el uso de los mismos en la fabricación de polioles de poliéter puede encontrarse en las Patentes de Estados Unidos n.º 3.278.457, 3.404.109, 3.941.849 y 5.158.922, 5.482.908, 5.783.513, 6.613.714, 6.855.658.

- 40 Como saben los expertos en la materia, los catalizadores de DMC se preparan por reacción de sales de hexacianometalato con sales de metal de transición en presencia de ligandos orgánicos complejantes adecuados y opcionalmente con polímeros funcionalizados u otros adyuvantes del procesamiento para producir un compuesto con la fórmula dada a continuación:



en la que,

- 45 M¹ representa un metal seleccionado del grupo que consiste en Zn⁺², Fe⁺², Ni⁺², Mn⁺², Co⁺², Sn⁺², Pb⁺², Fe⁺³, Mo⁺⁴, Mo⁺⁶, Al⁺³, V⁺⁴, V⁺⁵, Sr⁺², W⁺⁴, W⁺⁶, Cu⁺² y Cr⁺³;
M² representa un metal seleccionado del grupo que consiste en Fe⁺², Fe⁺³, Co⁺², Co⁺³, Cr⁺², Cr⁺³, Mn⁺², Mn⁺³, Ir⁺³, Ni⁺², Rh⁺³, Ru⁺², V⁺⁴ y V⁺⁵;

X representa un anión seleccionado del grupo que consiste en haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianuro, carboxilato o nitrato;
 L representa un ligando orgánico; y
 x, y y q se eligen para mantener la electroneutralidad.

5 Se prefieren para su uso en la presente invención los catalizadores de hexacianocobaltato de cinc preparados por los procedimientos descritos en la Patente de Estados Unidos n.º 5.482.908. El catalizador de DMC puede estar unido también a un soporte como se describe en la Patente de Estados Unidos n.º 6.362.126. Un catalizador particularmente preferido es un complejo de hexacianocobaltato de cinc con un polialquilenglicol.

10 La concentración de catalizador es de 10-5.000 ppm, preferentemente 25-2.500 ppm, lo más preferentemente 50-500 ppm, en cada caso basado en el peso del producto. Los tiempos de reacción para la polimerización están en el intervalo de unos pocos minutos a varios días, preferentemente unas pocas horas.

La polimerización de la mezcla de monómero puede realizarse en un modo semi-continuo o continuo, usando el procedimiento de adición continua de iniciador (CAOS).

15 En el procedimiento semi-continuo, el catalizador de DMC y el iniciador (polidialquilsiloxano terminado en silanol) y opcionalmente un disolvente (y/o una cuña del producto o un producto similar al que se está preparando) se cargan al reactor y se calientan al vacío para deshidratarlos. Una porción del óxido de alquileo se alimenta al reactor, mientras se supervisa la presión del reactor. Una vez que el catalizador se ha hecho activo, lo que es evidente por una caída en la presión del reactor, el óxido de alquileo restante se añade continuamente en cantidades dosificadas hasta que se consigue el peso molecular deseado del copolímero de bloques de poliéter-polidialquilsiloxano.
 20

El procedimiento CAOS difiere del procedimiento semi-continuo en que no todo el iniciador de polidialquilsiloxano terminado en silanol se carga en el reactor inicialmente. De esta manera, además del óxido de alquileo, se alimenta una porción o todo el iniciador continuamente al reactor, durante la alcoxilación. Las velocidades de alimentación típicamente se ajustan de manera que la alimentación de iniciador se complete antes de alimentar todo el óxido de alquileo. Si se desea, puede añadirse catalizador de DMC durante la alcoxilación. Los procedimientos CAOS se describen en detalle en la Patente de Estados Unidos 5.777.177 y se conocen bien en la técnica.
 25

Tanto con el procedimiento semi-continuo como el procedimiento CAOS, puede emplearse un procedimiento con "cuña". En un procedimiento con cuña, la carga inicial al reactor contiene, además del catalizador y cualquier compuesto de partida, el producto o un material similar al producto que se va a preparar. La "cuña" tiene la ventaja de servir como soporte para el catalizador y cualquier iniciador que se cargue inicialmente. Es particularmente útil para iniciadores sólidos o muy viscosos de alto punto de fusión, y tiene la ventaja respecto al disolvente de que no hay que retirarla del producto.
 30

La polimerización de la mezcla, catalizada por los catalizadores de DMC muy activos, generalmente transcurre a temperaturas de 20 a 200 °C, preferentemente en el intervalo de 60 a 150 °C, particularmente preferentemente a temperaturas de 90 a 140 °C. La reacción puede realizarse a presiones totales de 0,001 a 20 bar. La polimerización puede realizarse sin disolvente o en un disolvente orgánico inerte (aprótico) tal como, por ejemplo, tolueno, xileno, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, metil tetrahidrofurano, dioxanos, benceno, hexano u otro disolvente adecuado, como saben los expertos en la materia. Si se usa, la cantidad de disolvente convencionalmente es del 5 al 80 % en peso respecto a la cantidad del poliéter que se va a producir. La reacción se realiza preferentemente sin disolvente.
 35 El rendimiento de copolímero de bloques de poliéter-polidialquilsiloxano producido en la presente invención es mayor del 95 %, preferentemente mayor del 97 %, más preferentemente >99 % y se determina restando el porcentaje en peso de los monómeros residuales detectados en el producto del 100 %.
 40

El procedimiento anterior produce un copolímero de bloques de poliéter-polidialquilsiloxano que tiene un peso molecular de 150-50.000 g/mol y que tiene un índice de polidispersidad de 1,0 a 1,5. Preferentemente, el copolímero de bloques de poliéter-polidialquilsiloxano tiene un peso molecular de 400-10.000 g/mol. El contenido de polidialquilsiloxano del copolímero de bloques es entre 25-75 % en peso, basado en el peso del copolímero. En una realización, el copolímero de bloques de polidialquilsiloxano se prepara a partir de un disilanol y el copolímero es un copolímero de bloques ABA. En otra realización, el copolímero de bloques de polidialquilsiloxano se prepara a partir de un monosilanol y el copolímero es un copolímero de bloques AB.
 45

Los copolímeros de bloques de la presente invención pueden usarse en adhesivos, por ejemplo incluyendo adhesivos de fusión en caliente de poliuretano reactivo. Los adhesivos de fusión en caliente de poliuretano típicamente se preparan a partir de prepolímeros de poliéster protegido terminalmente con isocianato que son los productos de reacción de un compuesto de isocianato y un poliol de poliéster. El prepolímero es de bajo contenido de NCO, normalmente menor del 3 %, y es un sólido a temperatura ambiente.
 50

La expresión "compuesto de isocianato", como se usa en el presente documento, se refiere a una molécula pequeña monomérica que tiene dos o más grupos --NCO. Los compuestos de isocianato útiles para formar las composiciones de prepolímero de la invención incluyen compuestos de isocianato orgánicos, alifáticos y aromáticos que tienen una funcionalidad isocianato de aproximadamente 2 o mayor. El compuesto de isocianato puede tener de 1 a 10 grupos
 55

alifáticos o aromáticos sustituidos con el grupo isocianato. Los compuestos de isocianato pueden contener también otros sustituyentes que no afectan sustancialmente de forma adversa a la viscosidad de los prepolímeros terminados en isocianato, a las propiedades adhesivas de la línea de unión o la reactividad de los grupos --NCO durante la formación del prepolímero. El compuesto de isocianato puede comprender también mezclas de isocianatos tanto aromáticos como alifáticos y compuestos de isocianato que tienen carácter tanto alifático como aromático.

Los compuestos de isocianato aromático típicos incluyen compuestos de diisocianato de difenilmetano (MDI) incluyendo sus isómeros, MDI modificado con carbodiimida, difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,2'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, isocianatos de fenilmetileno oligoméricos; compuestos de tolueno diisocianato (TDI), incluyendo isómeros de los mismos, diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI), isómeros de diisocianato de naftileno, isómeros de triisocianato de trifenilmetano y mezclas de los mismos. Los di, tri y poliisocianatos alifáticos también son útiles incluyendo, por ejemplo, diisocianato de isoforona, diisocianatos aromáticos hidrogenados, poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos cicloalifáticos y otros. Un isocianato preferido es MDI.

El término "poliéster glicol", como se usa en el presente documento, se refiere a un poliéster que tiene dos grupos OH terminales. La preparación es por rutas conocidas, ya sea a partir de a) ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos o a partir de b) ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen de 6 a 12 átomos de C y dioles --particularmente con numeración par-- que tienen de 2 a 8 átomos de C. Pueden usarse también otros derivados apropiados, por ejemplo lactonas, éteres de metilo o anhídridos. Algunos ejemplos de materiales de partida incluyen: 1,2-etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, ácidos adípico, azelaico y sebácico y lactonas. El componente ácido puede incluir hasta un 25 % en una base molar de otros ácidos, por ejemplo ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido tereftálico y ácido isoftálico. El componente glicol puede incluir hasta un 15 % en una base molar de otros dioles, por ejemplo dietilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol. Además de homopolímeros de los componentes anteriores, pueden usarse también los copolíesteres de los siguientes componentes o derivados de los mismos: ácido adípico, ácido isoftálico, ácido ftálico y butanodiol; ácido adípico, ácido ftálico y hexanodiol; ácido adípico, ácido isoftálico, ácido ftálico, etilenglicol, neopentilglicol y propanoato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropil-3-hidroxi-2,2-dimetilo; y ácido adípico, ácido ftálico, neopentilglicol y etilenglicol.

Los poliéster glicoles son líquidos o sólidos. Cuando son sólidos, preferentemente son amorfos. Sin embargo, pueden ser también débilmente cristalinos. Preferentemente, se emplea una mezcla de poliésteres amorfos y parcialmente cristalinos. Sin embargo, la cristalinidad se desarrolla tan débilmente que no muestran opacidad en el adhesivo de fusión en caliente final. El punto de fusión del poliéster parcialmente cristalino está en el intervalo de 40 a 70 °C, preferentemente en el intervalo de 45 a 65 °C. El punto de fusión indica la temperatura a la cual se funden las regiones cristalinas del material. Se determina por termoanálisis diferencial a través del pico endotérmico principal. Preferentemente, se usa un adipato de polibutanodiol que tiene un peso molecular de aproximadamente 3.500 y un punto de fusión de aproximadamente 50 °C como el poliéster glicol parcialmente cristalino.

El peso molecular promedio (Mn) del poliéster glicol debería ser entre 1.500 y 30.000, preferentemente entre 2.500 y 6.000. Se calcula a partir del número de OH. El peso molecular del poliéster glicol es de cierta significancia: aumentar el peso molecular hace que la extrusión del adhesivo de fusión en caliente y la penetración en la piel sea más difícil, y la disminución del peso molecular da como resultado que el adhesivo de fusión en caliente no sea suficientemente sólido a temperatura ambiente.

Los poliéster glicoles preferentemente tienen una temperatura de transición vítrea (Tg) en el intervalo de -40 °C a +50 °C y, en particular, de -40 °C a +40 °C. La Tg se determina en base a las mediciones de DSC como el punto fundamental de la etapa usando una razón de 10 °C/min en el segundo ensayo.

Los poliéster glicoles particularmente adecuados incluyen aquellos que tienen una temperatura de transición vítrea de aproximadamente -40 °C a +40 °C, una viscosidad de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 30.000 mPa.s a 130 °C (Brookfield, RVDV II+Thermocell) y un número de hidroxilo de aproximadamente 27 a 60.

En los adhesivos de fusión en caliente convencionales pueden usarse también opcionalmente los polioles de poliéster no cristalinos y polioles de poliéster para añadirlos a la estructura básica del polímero y proporcionar otras propiedades en la composición adhesiva. En el contexto de la presente invención, se usan copolímeros de poliéster-polidialquilsiloxano en lugar de un poliol de poliéster, en cantidades de hasta el 5 % en peso del peso total del adhesivo de fusión en caliente.

Los copolímeros de poliéster-polidialquilsiloxano de la presente invención pueden usarse también en revestimientos de baja energía superficial y como agentes de liberación del molde para materiales de policarbonato.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención y no debían considerarse limitativos de la invención de ninguna manera. Los materiales descritos a continuación se usaron para realizar los ejemplos de la presente invención:

Catalizador de DMC: complejo de hexacianocobaltato de cinc con polialquilenglicol preparado usando el procedimiento descrito en la patente de Estados Unidos n.º 5.482.908, ejemplo 3.

Polidimetilsiloxanos terminados en disilanol: se adquirió una serie de polidimetilsiloxanos terminados en disilanol disponibles en el mercado en Gelest, Inc. de Morrisville, PA. Se proporciona a continuación en la tabla una descripción de los materiales usados:

Producto	n.º OH (Especificación)	n.º OH (Medido por valoración)	Visc. (cSt)
Gelest DMS-S12	129-247	189	23
Gelest DMS-S14	99-132	106	40
Gelest DMS-S15	30-40	34	85
Gelest DMS-S21	28	28	110

- 5 **Acclaim 2200:** un polipropilenglicol de PM 2000 producido por un procedimiento catalizado por DMC, disponible en el mercado en Bayer MaterialScience LLC of Pittsburgh, PA
Acclaim 4200: un polipropilenglicol de PM 4000 producido por un procedimiento catalizado por DMC, disponible en el mercado en Bayer MaterialScience LLC of Pittsburgh, PA
10 **Multranol 3600:** un polipropilenglicol de PM 2000 producido por un procedimiento catalizado por KOH, disponible en el mercado en Bayer MaterialScience LLC of Pittsburgh, PA
Poliol Arcol PPG 2000: un polipropilenglicol de PM 2000, disponible en el mercado en Bayer MaterialScience LLC of Pittsburgh, PA
EO: óxido de etileno
PO: óxido de propileno
15 **Desmophen S 105-30:** un polioli de poliéster difuncional que tiene un n.º de OH de 28, disponible en el mercado en Bayer MaterialScience LLC of Pittsburgh, PA
Mondur M: diisocianato de 4,4'-difenilmetano, disponible en el mercado en MaterialScience LLC of Pittsburgh, PA
Catalizador RC 6135: 2,2'-dimorfolinodietil éter, disponible en el mercado en Rhein Chemie, miembro del Grupo Lanxess.

20 **Síntesis de copolímeros de poliéster/polisiloxano por el procedimiento semi-continuo**

Se produjeron copolímeros de poliéster-polidialquilsiloxano en un procedimiento semi-continuo en un reactor de polioli de poliéster usando el procedimiento general descrito a continuación: los detalles de la síntesis de cada ejemplo se proporcionan en la Tabla 1 a continuación.

25 El reactor de polioli de poliéster estaba equipado con agitación mecánica, calentamiento y enfriamiento a través de una camisa de aceite caliente y bobinas de refrigeración con circulación de agua interna, respectivamente. El sistema reactor estaba equipado también con tres corrientes de alimentación diferentes que podían controlarse y medirse independientemente para permitir múltiples alimentaciones al reactor. Asimismo, una entrada de nitrógeno conducía a un tubo de inmersión que se usó para purgar el reactor con nitrógeno. Finalmente, una entrada de vacío, permitía evacuar el reactor al nivel de presión deseado. Todo el sistema estaba interconectado a un ordenador para permitir un control preciso de la temperatura, la presión y el caudal de alimentación.

30 En el reactor descrito anteriormente se cargaron el iniciador de polidimetilsiloxano terminado en disilanol indicado y el catalizador de DMC. Los contenidos del reactor se cargaron en el reactor y se separaron a vacío total, con agitación (500 rpm) y se rociaron con nitrógeno durante 30 minutos a 130 °C. Después de este procedimiento de separación al vacío, el reactor se bloqueó cerrando las válvulas de la bomba de vacío y el rociador de nitrógeno.
35 Una pequeña porción del óxido indicado, denominada carga de activación, se añadió al reactor durante un periodo de 5 minutos. Después de que el catalizador se hiciera activo, como se pone de manifiesto por la reducción a la mitad de la presión parcial debido al óxido, la alimentación de óxido se reanudó al caudal indicado. Las etapas tanto de alimentación de activación como de alimentación de óxido discurrieron a una temperatura de reacción de 130 °C.
40 Después de que se completara la alimentación de óxido, se dejó continuar la mezcla de reacción con agitación a 130 °C durante 30 minutos más, y posteriormente se separó (130 °C) a vacío total con un rociador de nitrógeno durante 30 minutos, antes de enfriar y drenar el producto.

Tabla 1. Síntesis de copolímeros de bloques ABA de poliéster con funcionalidad dihidroxilo/polidimetilsiloxano/poliéster por el procedimiento semi-continuo de la invención

Ej. n.º	Descripción del Producto	Iniciador (Tipo; g)	Catalizador (g; ppm)	Carga de Activación (Tipo; g)	Alimentación de Óxido (Tipo; g)	Caudal de Alimentación de Óxido (g/min)
Ej. 1	PPO/PDMS/PPO (50 % en peso PDMS) 6,6 K	S-15; 400	0,4; 500	PO; 30	PO; 370	4

(continuación)

Ej. n.º	Descripción del Producto	Iniciador (Tipo; g)	Catalizador (g; ppm)	Carga de Activación (Tipo; g)	Alimentación de Óxido (Tipo; g)	Caudal de Alimentación de Óxido (g/min)
Ej. 2	PPO/PDMS/PPO (5 % en peso PDMS) 8 K	S-21; 400	0,16; 200	PO; 30	PO; 370	4
Ej. 3	EO/PDMS/EO (25 % en peso PDMS) 16 K	S-21; 200	0,16; 200	PO; 25	EO; 575	5
Ej. 4	PO/PDMS/PO (25 % en peso PDMS) 16 K	S-21; 200	0,16; 200	PO; 25	PO; 575	5

A continuación se tabula una descripción y las propiedades analíticas de los cuatro copolímeros producidos usando el procedimiento semi-continuo (Tabla 2).

5 **Tabla 2. Caracterización de copolímeros de bloques ABA de poliéter con funcionalidad dihidroxilo/polidimetilsiloxano/poliéter producidos por el procedimiento semi-continuo de la invención**

Ej. n.º	Descripción del Producto	n.º OH (Teo)	n.º OH (Exp)	Visc. (cSt)	Pm	Mn	PDI	Tensión Superficial (dinas/cm)
Ej. 1	PPO/PDMS/PPO (50 % en peso PDMS) 6,6 K	17,0	16,9	356	4543	5979	1,32	21,8
Ej. 2	PPO/PDMS/PPO (50 % en peso PDMS) 8 K	14,0	13,9	1120	5809	7736	1,33	21,9
Ej. 3	EO/PDMS/EO (25 % en peso PDMS) 16 K	7,0	8,9	sólido	9142	12184	1,33	-
Ej. 4	PO/PDMS/PO (25 % en peso PDMS) 16 K	7,0	8,6	12037	9918	11241	1,13	-

Mn y Pm se midieron por GPC usando patrones de poliestireno. PDI es Pm/Mn

10 La energía superficial de los copolímeros representativos (Ejemplos 1 y 2) se midió a ~22 dinas/cm. Por lo tanto, estos materiales tenían una tensión superficial similar a la de un tensioactivo de silicona/PET. (Por ejemplo, los tensioactivos OSI-4340 y OSI Y-10762 que tienen tensiones superficiales de 21,6 y 22,2 dinas/cm, respectivamente). Para comparación, Multtranol-3600, un polipropilenglicol difuncional tiene un valor de 33,4 dinas/cm.

Síntesis de copolímeros de poliéter/polisiloxano por el procedimiento CAOS

15 Se produjeron copolímeros de poliéter-polidialquilsiloxano en un procedimiento de Adición Continua de Iniciador (CAOS) siguiendo el procedimiento general descrito a continuación usando el mismo reactor de poliéter que se ha descrito para el procedimiento semi-continuo. Los detalles sobre la síntesis de cada uno de los ejemplos producidos por CAOS se proporcionan en la Tabla 3 a continuación.

20 Para la preparación de muestras por el procedimiento CAOS, cada producto se preparó por co-alimentación de PO y el PDMS terminado en disilanol indicado (Gelest products) en una "cuña" de cualquiera de Acclaim 4200 (para los productos de PM 4000) o Acclaim 2200 (para los productos de PM 2000) para preparar la primera generación de productos. Este producto de primera generación posteriormente se cargó en el reactor como la cuña para preparar los productos de copolímero de bloques de segunda generación. En cualquier caso, el reactor se cargó en primer lugar con el tipo y cantidad indicados de "cuña" y el catalizador de DMC como se describe en la Tabla 3. Los contenidos del reactor se calentaron a vacío total, con agitación (500 rpm) y se rociaron con nitrógeno durante 30 minutos a 130 °C. Después de esta separación al vacío, el reactor se bloqueó cerrando las válvulas de una bomba de vacío y el rociador de nitrógeno. Una pequeña porción del óxido indicado, denominada carga de activación, se añadió al reactor durante un periodo de 5 minutos. Después de que el catalizador se hiciera activo, como se pone de manifiesto por la reducción a la mitad de la presión parcial debida al óxido, las alimentaciones de óxido y CAOS se iniciaron a los caudales indicados. La alimentación de CAOS en todos los casos se refiere al polidimetilsiloxano terminado en disilanol de Gelest indicado. Las etapas tanto de alimentación de activación como de alimentación de óxido/CAOS se realizaron a una temperatura de reacción de 130 °C. La alimentación de disilanol se alimentó a un caudal suficiente para completar esta alimentación de CAOS antes de que se completara la alimentación de óxido, de manera que se añadió una alimentación de óxido puro hacia el final del ensayo. Después de que se completara la alimentación de óxido, se dejó continuar la mezcla de reacción en agitación a 130 °C durante 30 minutos más y posteriormente se separó (130 °C) a vacío total con una purga de nitrógeno durante 30 minutos, antes de enfriar y drenar el producto.

35

Tabla 3. Síntesis de copolímeros de bloques ABA de poliéter con funcionalidad dihidroxilo/polidimetilsiloxano/poliéter por el procedimiento CAOS de la invención*

Ej. n.º	Descripción del Producto	Cuña (Tipo; g)	Catalizador (g; ppm)	Carga de Activación (Tipo; g) (g)	Alimentación de CAOS (Tipo; g; g/min)	Alimentación de PO (g; g/min)
Ej.5	Copolímero de Bloques ABA de PPO/PDMS/PPO 4 K (PDMS al 25 % en peso) 1ª generación	Acclaim 4200; 200	0,2; 250	PO; 50	S-14; 150;1,5	400; 4
Ej. 6	Copolímero de Bloques ABA de PPO/PDMS/PPO 4 K (PDMS al 25 % en peso) 2ª generación	Ej. 5; 200	0,2; 250	PO; 50	S-14; 150; 2,0	400; 4
Ej. 7	Copolímero de Bloques ABA de PPO/PDMS/PPO 2 K (PDMS al 50 % en peso) 1ª generación	Acclaim 2200; 200	0,2; 250	PO; 20	S-14; 300; 3,0	280; 2,3
Ej. 8	Copolímero de Bloques ABA de PPO/PDMS/PPO 2 K (PDMS al 50 % en peso) 2ª generación	Ej. 7; 200	0,2; 250	PO; 20	S-14; 300; 3,0	280; 2,3
Ej. 9	Copolímero de Bloques ABA de PPO/PDMS/PPO 2 K (PDMS al 30 % en peso) 1ª generación	Acclaim 2200; 200	0,2; 250	PO; 20	S-12; 178;1,78	402; 3,2
Ej. 10	Copolímero de Bloques ABA de PPO/PDMS/PPO 2 K (PDMS al 30 % en peso) 2ª generación	Ej. 9; 200	0,2; 250	PO; 20	S-12; 178;1,78	402; 3,2

*Todos los ejemplos en la Tabla 3 se prepararon usando (PO) como el único óxido.

5 En la Tabla 4 se muestran detalles sobre la caracterización de los productos preparados usando el procedimiento CAOS.

Tabla 4. Caracterización de copolímeros de bloques ABA de poliéter con funcionalidad dihidroxilo/polidimetilsiloxano/poliéter producidos por el procedimiento CAOS de la invención

Ej. n.º	Descripción del Producto	n.º OH (Teo)	n.º OH (Exp)	Visc. (cSt)	Pm	Mn	PDI
Ej.5	Copolímero de Bloques ABA de PPO/PDMS/PPO 4 K (PDMS al 25 % en peso) 1ª generación	26,9	25,9	567	3407	4131	1,21
Ej. 6	Copolímero de Bloques ABA de PPO/PDMS/PPO 4 K (PDMS al 25 % en peso) 2ª generación	26,6	24,2	469	3013	3922	1,30
Ej. 7	Copolímero de Bloques ABA de PPO/PDMS/PPO 2 K (PDMS al 50 % en peso) 1ª generación	53,8	49,7	139	1138	1184	1,04
Ej. 8	Copolímero de Bloques ABA de PPO/PDMS/PPO 2 K (PDMS al 50 % en peso) 2ª generación	53,2	49,2	98	1202	1269	1,06
Ej. 9	Copolímero de Bloques ABA de PPO/PDMS/PPO 2 K (PDMS al 30 % en peso) 1ª generación	56,1	52,8	150	1455	1965	1,35

(continuación)

Ej. n.º	Descripción del Producto	n.º OH (Teo)	n.º OH (Exp)	Visc. (cSt)	Pm	Mn	PDI
Ej.10	Copolímero de Bloques ABA de PPO/PDMS/PPO 2 K (PDMS al 30 % en peso) 2ª generación	56,1	53,0	120	1153	1589	1,38

Mn y Pm se midieron por GPC usando patrones de poliestireno. PDI es Pm/Mn

Uso de copolímeros de bloques de PET/PDMS/PET en adhesivos de fusión en caliente reactivos

Se evaluaron copolímeros de bloques de PET/PDMS/PET representativos en formulaciones de adhesivo de fusión en caliente reactivo. El procedimiento general para la preparación de los adhesivos de fusión en caliente se da a continuación, proporcionándose detalles específicos sobre cada formulación en la Tabla 5. El control del adhesivo de fusión en caliente reactivo se preparó combinando Desmophen S-105-30 (83,6 partes) y PPG-2000 (5 partes) en un matraz de 3 bocas equipado con agitación mecánica y una toma de vacío. La mezcla se calentó a 110 °C a vacío total durante 3 horas para desgasificar y deshidratar las materias primas. Se dejó que la mezcla se enfriara a 85 °C antes de añadir Mondur M (11,2 partes) en forma de un sólido en escamas. Después de calentar (85-90 °C) y agitar esta mezcla en una atmósfera de nitrógeno durante 2 horas, se añadió catalizador RC 6135 (0,2 partes). Se dejó que las resinas se calentaran y agitaran 30 minutos más después de la adición del catalizador y antes de la valoración (valoración con *n*-butil amina) para el contenido de isocianato. Se prepararon formulaciones adicionales en las que PPG-2000 se reemplazó por copolímeros de bloques ABA de PET/PDMS/PET de la invención para comparación con el control.

Tabla 5. Formulación de adhesivos de fusión en caliente reactivos que contenían copolímeros de PET/PDMS

	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15
Desmophen S 105-30	83,6	83,6	83,6	83,6	83,6
Mondur M	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2
Catalizador RC 6135	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Poliol Arcol PPG 2000	5,0				
Copolímero de bloques de PET/PDMS/PET del Ejemplo 2 (PPO/PDMS/ (PDMS al 50 % en peso) PM 8000		5,0			
Copolímero de bloques de PET/PDMS/PET del Ejemplo 1 (PPO/PDMS/PPO (PDMS al 50 % en peso) PM 6600			5,0		
Copolímero de bloques de PET/PDMS/PET del Ejemplo 6 (PPO/PDMS/PPO (PDMS al 25 % en peso) 4 K				5,0	
Copolímero de bloques de PET/PDMS/PET del Ejemplo 7 (PPO/PDMS/ (PDMS al 50 % en peso) 2 K					5,0
Isocianato (% en peso NCO)	1,75	1,82	1,88	1,89	1,79

Las formulaciones adhesivas descritas en la Tabla 5 se evaluaron para la resistencia del enlace adhesivo formado entre madera y diversos plásticos. Los resultados de estos ensayos con cuatro sustratos de plástico diferentes se resumen en la Tabla 6 a continuación. Obsérvese en particular la adhesión mejorada conseguida entre Pocan® y madera usando el copolímero de PET/PDMS de 8 K del Ejemplo 2. Pocan® (polibutilen tereftalato) generalmente es difícil de adherir debido a su baja energía superficial (32 dinas/cm).

Tabla 6. Solapamiento de la resistencia del enlace por cizalladura de madera/plástico usando adhesivos de fusión en caliente modificados con copolímeros de PET/PDMS

	Descripción	Pocan® / Madera	Durethan / Madera	Acrílico / Madera	TPO (tratamiento corona) / Madera
Ej. 11	Control	Uno se desunió 2,9 431,7	242 164 261 Prom. 222	305 301 226 Prom. 278	277 276 281 Prom. 278 no se desmontó (TPO doblado)

25

(continuación)

	Descripción	Pocan® / Madera	Durethan / Madera	Acrílico / Madera	TPO (tratamiento corona) / Madera
Ej. 11 re-elaborado	Re-elaboración del Control	Uno se desunió 620 22	336 350 293 Prom. 327	440 328 578 Prom. 449	331 343 342 Prom. 339 no se desmontó (TPO doblado)
Ej.12	PET/PDMS 8 K (50 % siloxano)	1017 no se rompió 759 583 la madera se agrietó antes que la muestra Prom. 786	238 304 345 Prom. 295,7	314 acrílico agrietado 459 acrílico agrietado 409 Prom. 394	291 293 287 Prom. 290 no se desmontó (TPO doblado)
Ej. 12 re-elaborado	PET/PDMS 8 K (50 % siloxano) (Re-elaborado)	521 333 768 Prom. 541 1019 307 1020 Prom. 782	374 387 298 Prom. 353	380 acrílico agrietado 321 acrílico agrietado 535 Prom. 412	328 325 283 Prom. 312 no se desmontó (TPO doblado)
Ej. 13	PET/PDMS 6,6 K (50 % siloxano)	39 2 muestras se desunieron Prom. 39	269 266 306 Prom. 280	459 acrílico agrietado 632 597 acrílico agrietado Prom. 563	293 291 137 Prom. 240 Todos ellos se separaron durante el ensayo
Ej. 14	PET/PDMS 4 K (25 % siloxano)	7 2 Uno se desunió Prom. 5	252 2 se desunieron Prom. 252	469 acrílico agrietado 5279 acrílico agrietado 469 Prom. 488	276 2 se desunieron Prom. 276 no se desmontó (TPO doblado)
Ej.15	PET/PDMS 2 K (50 % siloxano)	6 2 se desmontaron mientras se colocaban en el Instron Prom. 6	106 168 1 se desunió mientras se retiraba de la plantilla Prom. 137	409 442 402 Todos los acrílicos se agrietaron Prom. 417	293 288 1 se desunió mientras se retiraba de la plantilla Prom. 291 no se desmontó (TPO doblado)

Aunque se han descrito realizaciones particulares de la presente invención anteriormente para fines de ilustración, será evidente para los expertos en la materia que pueden hacerse numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin alejarse de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

5

REIVINDICACIONES

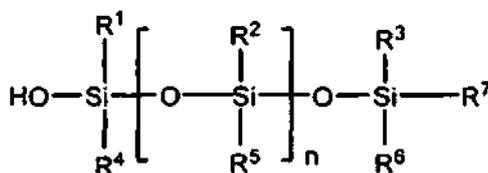
1. Un procedimiento de preparación de un copolímero de bloques de poliéter-polidialquilsiloxano, que comprende:

- i) proporcionar una mezcla que comprende al menos un óxido de alquileo y al menos un polidialquilsiloxano terminado en silanol; y
 ii) polimerizar la mezcla en presencia de un catalizador complejo de cianuro metálico doble, y opcionalmente en presencia de un disolvente aprótico y/o un antioxidante.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el índice de polidispersidad del copolímero es entre 1,0 y 1,5.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileo se selecciona entre el grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de estireno y mezclas de los mismos.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polidialquilsiloxano terminado en silanol es un compuesto de fórmula:



donde

- R¹ a R⁶ son cada uno independientemente un grupo alquilo C₁-C₆,
 R⁷ es un -OH, o un grupo alquilo C₁-C₆ y
 n es un número entero de 0 a 100.

5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que n es un número entero entre 3 y 60.

6. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el polidialquilsiloxano terminado en silanol tiene un peso molecular de aproximadamente 100-8.000 g/mol.

7. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el polidialquilsiloxano terminado en silanol tiene un peso molecular de aproximadamente 400-5.000 g/mol.

8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la polimerización se realiza de 60° a 150 °C.

9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la polimerización se realiza a 90-140 °C.

10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileo y el polidialquilsiloxano terminado en silanol están presentes en las siguientes cantidades: 1-99 % en peso de polidialquilsiloxano terminado en silanol, siendo el resto óxido de alquileo, donde las cantidades de los dos compuestos juntas suman hasta el 100 % en peso.

11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileo y el polidialquilsiloxano terminado en silanol están presentes en las siguientes cantidades: 25-75 % en peso de polidialquilsiloxano terminado en silanol, siendo el resto óxido de alquileo, donde las cantidades de los dos compuestos juntas suman hasta el 100 % en peso.

12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador es un complejo de hexacianocobaltato de cinc con un polialquilenglicol.

13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el procedimiento se realiza de acuerdo con el procedimiento de adición continua de iniciador.

14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el procedimiento se realiza en un procedimiento semi-continuo.

15. Un copolímero de bloques de poliéter-polidialquilsiloxano que tiene un peso molecular de 150-50.000 g/mol y que tiene un índice de polidispersidad de 1,0 a 1,5, en el que el copolímero de bloques de polidialquilsiloxano se prepara a partir de un disilanol y el copolímero es un copolímero de bloques ABA o el copolímero de bloques de polidialquilsiloxano se prepara a partir de un monosilanol y el copolímero es un copolímero de bloques AB.

16. El copolímero de bloques de poliéter-polidialquilsiloxano de la reivindicación 15, que tiene un peso molecular de

400-10.000 g/mol.

17. El copolímero de bloques de poliéter-polidialquilsiloxano de la reivindicación 15, que tiene un contenido de polidialquilsiloxano del 25-75 % en peso, basado en el peso del copolímero.

5 18. Una composición adhesiva que comprende un copolímero de bloques de poliéter-polidialquilsiloxano de la reivindicación 15.

19. La composición adhesiva de la reivindicación 18, en la que el adhesivo es un prepolímero terminado en isocianato que contiene los copolímeros de bloques de poliéter-polidialquilsiloxano de la reivindicación 15.

10 20. La composición adhesiva de la reivindicación 18, en la que el adhesivo es un prepolímero terminado en isocianato que contiene un poliol de poliéster y los copolímeros de bloques de poliéter-polidialquilsiloxano de la reivindicación 15.

21. Un revestimiento de baja energía superficial que comprende un copolímero de bloques de poliéter-polidialquilsiloxano de la reivindicación 15.

22. Un agente de liberación del molde para materiales de policarbonato que comprende un copolímero de bloques de poliéter-polidialquilsiloxano de la reivindicación 15.