(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 616 348**

(51) Int. CI.:

C08G 65/22 (2006.01)
C08G 65/332 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2015 E 15152777 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 3050910**

(54) Título: **Productos de alcoxilación modificados que presentan al menos un grupo alcoxisililo no terminal, con estabilidad aumentada al almacenamiento y dilatación mejorada y los polímeros producidos utilizando los mismos**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.06.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

LOBERT, MATTHIAS;
LEWIN, ANKE;
KNOTT, WILFRIED;
SCHUBERT, FRANK;
FERENZ, MICHAEL;
HAHN, HEIKE;
WOJTASIK, DIRK y
EILITZ, CARINA

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Productos de alcoxilación modificados que presentan al menos un grupo alcoxisililo no terminal, con estabilidad aumentada al almacenamiento y dilatación mejorada y los polímeros producidos utilizando los mismos

Objeto de la presente invención son productos de alcoxilación especiales, un procedimiento para su preparación, composiciones que contienen estos productos de alcoxilación, así como su uso, en particular como adhesivos y selladores con contenido en grupos alcoxisililo.

En una pluralidad de procesos de trabajo y procesos de acabado, el uso de adhesivos y selladores adhesivos, que cumplen adicionalmente una función de sellado, juegan un papel progresivamente importante. Estos procedimientos ofrecen frente a otros procedimientos de unión tales como, por ejemplo, la soldadura o el remachado, ventajas en relación con el peso y los costes, pero también ventajas en la transmisión de la tensión entre las partes de unión.

Frente a la unión de diferentes materiales, el pegado tiene, además, la ventaja de que, en particular en el caso de utilizar adhesivos elásticos, puede compensar diferentes comportamientos de conformación y diferencias en los coeficientes de dilatación térmicos de los materiales y, de esta forma, posibilita entonces la unión de combinaciones de materiales de este tipo.

En la bibliografía se encuentran diferentes ejemplos de adhesivos elásticos. En particular, en los últimos años han encontrado una amplia aplicación los adhesivos a base de los denominados polímeros modificados con silano en virtud de su aplicabilidad universal. Muchos ejemplos en la bibliografía se ocupan de la formulación de adhesivos, selladores adhesivos y sistemas de selladores para una pluralidad de aplicaciones. Aquí se han de mencionar, sólo a modo de ejemplo, los documentos WO 2006/136211 A1, EP 1036807 B1 y WO 2010/004038 A1, en los que se representan los conceptos básicos de los componentes de formulación y técnicas de formulación habituales según el estado de la técnica. Habitualmente, en el caso del polímero base utilizado se trata de un poliéter, el cual en los diferentes procedimientos fue provisto de grupos alcoxisilano terminales que se reticulan con la humedad. A este grupo de productos pertenecen tanto los poliéteres sililados comercializados por la razón social Kaneka bajo el nombre MS Polymer®, como los denominados poliuretanos sililados (productos SPUR, por ejemplo Desmoseal® S, Bayer Materials Science).

El uso de cadenas principales de poliéter en estos productos es ventajoso, ante todo, en virtud de su baja temperatura de transición vítrea y de las características de conformación elásticas garantizadas, por consiguiente, también a bajas temperaturas. No obstante, en particular los poliéteres sililados no tienen, tal como se describe en los documentos JP 09012863, JP 09012861 y JP 07062222, en virtud de su interacción intermolecular débil en las condiciones de empleo y de la transmisión de fuerzas intermolecular reducida ligada con ello, el perfil óptimo para su empleo en adhesivos y selladores.

Poliuretanos sililados tal como se describen en el documento DE 69831518 (WO 98/47939 A1) son en este caso claramente ventajosos, dado que las funciones uretano y las funciones urea asimismo presentes en cada caso en función del producto, posibilitan una intensa transmisión de fuerza intermolecular y, por consiguiente, elevadas resistencias de los pegamientos. No obstante, también los poliuretanos sililados adolecen de los problemas asociados con los poliuretanos tales como, por ejemplo, la carente estabilidad frente a la temperatura y al amarilleamiento, así como la insuficiente estabilidad UV para algunas aplicaciones.

Productos de alcoxilación pueden prepararse, conforme al estado de la técnica según el documento EP 2093244 (US 2010/0041910) mediante la reacción de un iniciador portador de grupo o grupos OH con óxido de propileno y uno o varios compuestos alcoxisililo con contenido en grupos epóxido y, en función de la forma de realización, uno o varios comonómeros mediante catalizadores de cianuro metálico doble (catalizadores de DMC). El documento EP 2 093 244 y su divulgación, en particular en relación con las estructuras allí descritas se incorpora con ello por completo como parte de esta descripción.

Los productos de alcoxilación descritos allí por vez primera se distinguen porque, a diferencia del hasta entonces conocido estado de la técnica, portan los grupos alcoxisililo a lo largo de la cadena de poliéter repartidos a modo de bloques o estadísticamente y no están localizados en los extremos de la cadena. Además, estos compuestos se distinguen por un grupo o grupos OH en posición terminal condicionado por la reacción. De la presencia del o de los grupos OH y de los grupos alcoxisililo sensibles a la hidrólisis en una molécula procede la reactividad intrínseca de los compuestos y la fácil reticulabilidad bajo la formación de redes poliméricas tridimensionales. No obstante,

ensayos han demostrado también que la reactividad del grupo OH se encuentra eventualmente muy alta como para alcanzar una estabilidad al almacenamiento suficiente para los requisitos que se establecen a las formulaciones de adhesivos y selladores de 1 componente. Por estabilidad al almacenamiento en este contexto se entiende la estabilidad frente a la reticulación o bien gelificación de la formulación acabada, con contenido en catalizador, en el caso de almacenamiento en un cartucho de paredes gruesas habitual en el comercio.

Las formulaciones producidas a partir de ello presentan una estabilidad al almacenamiento insuficiente. Se reticulan ya a una temperatura ligeramente elevada (hasta 60ºC) en el espacio de unos pocos días en presencia de los catalizadores de metales y/o amina que se utilizan típicamente en formulaciones que se endurecen por la humedad.

Aun cuando la humedad residual en la formulación parece favorecer la reticulación, se pudo demostrar que también bajo condiciones muy secas discurre una reticulación de la formulación en el espacio de pocos días en el ensayo de almacenamiento rápido.

No han faltado esfuerzos por minimizar la reactividad intrínseca del o de los grupos OH terminales de dichos productos de alcoxilación mediante reacción química. En los procedimientos de tratamiento posterior descritos en las solicitudes de patente EP 2415796 (US 2012/028022) y EP 2415797 (US 2012/029090), así como en el documento de solicitud no publicado todavía DE 10 2012 203737, se describen productos de reacción de los productos de alcoxilación preparados según el documento EP 2 093 244 con isocianatos, esencialmente la reacción de productos de alcoxilación a,w-dihidroxifuncionales con diisocianatos tales como diisocianato de isoforona.

De hecho, esta reacción química conduce de manera demostrable a productos estables al almacenamiento. La estabilidad al almacenamiento obtenida de esta forma tiene, sin embargo, otro efecto, a saber, un claro aumento de la viscosidad que está justificado mediante la técnica del procedimiento y que se explica con mayor detalle en lo que sigue.

En el caso de una reacción de los grupos α,ω-OH terminales de los productos de alcoxilación con 1 mol de diisocianato por mol de OH reacciona formalmente un grupo isocianato del diisocianato con un grupo OH, y el segundo grupo isocianato permanece sin reaccionar en la mezcla de reacción hasta que se proporcione otro grupo OH, preferiblemente en forma de un componente mono-hidroxi-funcional para la reacción de NCO. La reacción de un componente diol con dos moles de diisocianato no es, sin embargo, 100% selectiva, así se obtienen, tal como conoce el experto en la materia, como productos secundarios, también siempre productos de reacción en donde, por ejemplo, varios dioles están enlazados a través de uno o varios diisocianatos. La formación de productos secundarios de este tipo no puede evitarse, sin embargo, por completo, influenciada por muchos factores tales como, por ejemplo, las estequiometrias de los distintos participantes en la reacción, el tipo y la cantidad del catalizador, la realización de la temperatura, etc.
En el caso de los polímeros alcoxisilil-funcionales utilizados en el estado de la técnica, se trata esencialmente de polímeros de elevado peso molecular. Todos los productos discutidos se basan en estructuras de poliéter de elevado peso molecular mayor que 4000 g/mol y se distinguen, por consiguiente, también por una elevada viscosidad. Si entonces se enlazan todavía dos (o más) de estos poliéteres de elevado peso molecular, tal como se describe en el párrafo precedente, a través de un diisocianato, entonces esto va acompañado de un aumento significativo de la viscosidad, aun cuando sólo se enlace de esta manera un % en moles pequeño de las cadenas de poliéter. Con ello, se obtienen productos que presentan una viscosidad relativamente elevada. No obstante, no siempre se desea una viscosidad elevada de los productos y, en casos individuales puede dificultar incluso la formulación ulterior de los respectivos productos.

Por lo tanto, no han faltado intentos de contrarrestar la elevada viscosidad, en particular de los poliéteres sililados, mediante trucos de formulación. Así, ante todo la adición de plastificantes al polímero base sililado es una posibilidad ampliamente difundida de generar polímeros alcoxisililo-funcionales de baja viscosidad y fácilmente elaborables. Además, el perfil de propiedades puede modificarse mediante el empleo de diluyentes reactivos tal como se describe en el documento WO 2011/000843 A2 (US 2012/108730 A1).

Este planteamiento de la solución es aceptado, sin embargo, sólo bajo ciertas condiciones, dado que al formulador que formula el polímero base, debido a la adición obligatoria de determinados componentes que han de influir sobre la viscosidad de la formulación se le retira un importante grado de libertad, a saber modificar la formulación libre según sus deseos.

Existe, por lo tanto, una demanda de polímeros modificados con alcoxisililo que conserven de manera ilimitada las ventajas precedentemente descritas de esta clase de productos, pero que, al mismo tiempo, presenten una

estabilidad al almacenamiento suficiente y una escasa viscosidad y, por consiguiente, puedan ser elaborados de manera más ventajosa.

Misión de la presente invención era, por consiguiente, proporcionar composiciones que contengan polímeros modificados con alcoxisililo, con una reactividad reducida del o de los grupos OH terminales, que también sin la ayuda de otras sustancias tales como, por ejemplo, plastificantes o diluyentes reactivos, presenten viscosidades más bajas, a elaborar bien, que las composiciones conocidas equiparables con polímeros modificados con alcoxisililo y, al mismo tiempo, presenten una elevada estabilidad al almacenamiento. Otra misión de la presente invención era proporcionar un procedimiento sencillo para la preparación de composiciones de este tipo, así como la provisión de composiciones endurecibles con una elevada estabilidad al almacenamiento basadas en polímeros base de este tipo.

Se ha encontrado ahora que el problema se resuelve mediante la introducción de grupos acetoacetato en el extremo de la cadena del polímero. Objeto de la presente invención son, por lo tanto, productos de alcoxilación que contienen al menos un grupo alcoxisililo no terminal, a base de monómeros de al menos un óxido de alquileno y al menos un epóxido portador de grupos alcoxisililo, en donde al menos el 30% de todos los grupos OH libres en el extremo de la cadena del producto de alcoxilación, correspondientes a R^1 y R^{17} de la fórmula (I), se hacen reaccionar para formar grupos acetoacetato. En una forma de realización preferida, al menos 40%, preferiblemente al menos 45%, de manera particularmente preferida al menos 50% y de manera especialmente preferida al menos 60% de todos los grupos OH libres en el extremo de la cadena de los productos de alcoxilación ha reaccionado para formar grupos acetoacetato. Los productos de alcoxilación de acuerdo con la invención se distinguen, en particular, por su reducida viscosidad en comparación con productos de alcoxilación estables al almacenamiento conocidos que contienen al menos un grupo alcoxisililo no terminal. Productos de alcoxilación preferidos presentan, por lo tanto, una viscosidad de ≤ 25 Pa·s, preferiblemente ≤ 15 Pa·s, de manera particularmente preferida ≤ 10 Pa·s.
Preferiblemente, la introducción de los grupos acetoacetato tiene lugar en forma de un remate en un extremo del o de los grupos hidroxilo en el extremo de la cadena del pre-polímero, preparado según el procedimiento dado a conocer en el documento EP 2 093 244, con un reaccionante monofuncional. Estas estructuras, modificadas de esta forma, pueden presentarse solas o en mezcla con estructuras no modificadas o pueden utilizarse junto con otros compuestos endurecibles de otro modo.

Sorprendentemente, se pudo demostrar que mediante una reacción química de los grupos α,ω-hidroxilo en el sentido de una transesterificación o bien esterificación, se puede reducir la reactividad de los grupos OH de manera que los productos presentan, en el caso de una viscosidad deseablemente baja, una suficiente estabilidad al almacenamiento. En comparación con productos en los que no tiene lugar reacción química alguna de los grupos α,ω-hidroxilo, con los productos de acuerdo con la invención pueden alcanzarse mayores valores de dilatación, así como mayores resistencias (véanse también los Ejemplos). En comparación con productos en los que puede tener lugar una reacción de otra manera de los grupos α,ω-hidroxilo, puede observarse, sorprendentemente, el efecto de que, a pesar de la transesterificación o bien esterificación permanece ampliamente invariable la viscosidad del producto.

Por productos de alcoxilación con una viscosidad baja y bien elaborables se entienden, en el marco de esta solicitud de patente, aquellos productos de alcoxilación modificados con alcoxisililo que presentan una viscosidad de ≤ 25 Pa·s, preferiblemente ≤ 15 Pa·s, de manera particularmente preferida ≤ 10 Pa·s y cuya viscosidad baja, bien elaborable, no se basa en la adición de uno o varios componentes auxiliares a las composiciones de polímero (después de su preparación), sino que su baja viscosidad, bien elaborable, es provocada solamente por las propiedades de los productos de alcoxilación de acuerdo con la invención y de los productos de alcoxilación preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención. En la medida en que no se indique explícitamente de otro modo, la viscosidad se determina, en función de las tasas de cizallamiento, a una tasa de cizallamiento de 10 s^{-1} y a una temperatura de 25ºC con el reómetro MCR301 de Anton Paar en una disposición placa-placa con una anchura de rendija de 1 mm. El diámetro de la placa superior ascendía a 40 mm.

La viscosidad baja, bien elaborable, tiene en particular la ventaja de que a los polímeros de acuerdo con la invención no se les deben aportar, para la obtención de una buena fluidez, otros componentes auxiliares reductores de la viscosidad, lo cual reduce costes, simplifica claramente la manipulación del polímero y, además, posibilita una capacidad de formulación más libre de los polímeros de acuerdo con la invención. Además de ello, la mejor fluidez facilita el proceso de preparación en una medida particularmente elevada, dado que también aquí se pueden reducir los costes sin la necesidad de componentes auxiliares reductores de la viscosidad y se puede ahorrar una etapa de adición de componentes auxiliares reductores de la viscosidad.

Objeto de la presente invención es, además, un procedimiento para la preparación de productos de alcoxilación estables al almacenamiento con una viscosidad baja, bien elaborable, tal como se describe en lo que sigue.

Otro objeto de la presente invención son composiciones estables al almacenamiento con una viscosidad baja, bien elaborables, que contienen productos de alcoxilación, preparadas según el procedimiento de acuerdo con la invención.

Asimismo, objeto de la presente invención son composiciones con una viscosidad baja, bien elaborables, que contienen productos de alcoxilación estables al almacenamiento y otros componentes, así como su uso, en particular el uso de estos productos de alcoxilación estables al almacenamiento con una viscosidad baja, bien elaborable, en composiciones endurecibles.

Los productos de alcoxilación de acuerdo con la invención, el procedimiento para su preparación, así como su uso se describen en lo que sigue a modo de ejemplo, sin que la invención deba limitarse a estas formas de realización a modo de ejemplo. Si en lo que sigue se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, estos no sólo han de abarcar los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionen explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener extrayendo valores individuales (intervalos) o compuestos. Si en el marco de la presente descripción se citan documentos, su contenido, en particular en relación con las circunstancias referenciadas, pertenece por completo al contenido de divulgación de la presente invención. Si en lo que sigue se proporcionan datos en porcentaje, entonces se trata, si no se indica de otro modo, de datos en % en peso. Si en lo que sigue se indican valores medios, entonces se trata, si no se indica de otro modo, de la media numérica. Si en lo que sigue se indican propiedades de sustancias tales como, p. ej., viscosidades o similares, entonces se trata, si no se indica de otro modo, de las propiedades de las sustancias medidas a 25ºC.

En el marco de la presente invención, la expresión productos de alcoxilación o el término poliéter comprenden tanto poliéteres, polieteroles, poliéter-alcoholes, poliéter-esteroles, pero también poliéter-carbonatoles que se utilizan eventualmente de manera sinónima entre sí. En este caso, no es necesario que el término “poli” deba ir acompañado de que se trate de una pluralidad de funcionalidades éter o funcionalidades alcohol en la molécula o el polímero. Más bien, con ello sólo se indica que se presentan al menos unidades repetitivas de elementos monómeros individuales o bien composiciones que presentan una masa molar mayor y, además, también todavía una cierta polidispersidad.

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

Los distintos fragmentos en la siguiente fórmula (I) pueden estar distribuidos estadísticamente. Distribuciones estadísticas pueden estar constituidas a modo bloque con un número arbitrario de bloques y una secuencia arbitraria o pueden someterse a una distribución aleatorizada, también pueden estar constituidos de forma alternante o también puede formar un gradiente a través de la cadena, en particular pueden formar también todas las formas mixtas en las que eventualmente grupos de diferentes distribuciones pueden seguir uno tras otro. La fórmula (I) describe polímeros que presentan una distribución del peso molecular. Por lo tanto, los índices representan la media numérica de todas las unidades de monómeros.

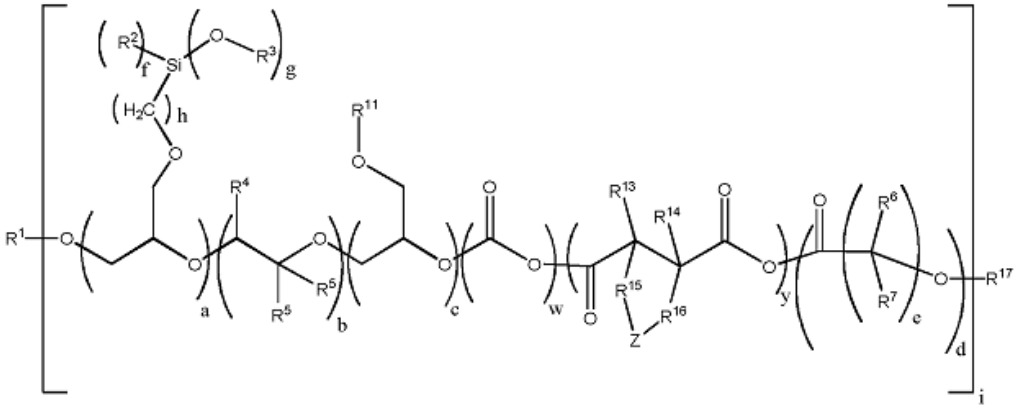
Los números de índice a, b, c, d, e, f, g, h, i, w e y utilizados en las fórmulas, así como los intervalos de valores de los índices indicados, pueden entenderse como valores medios de la posible distribución estadística de las estructuras realmente presentes y/o de sus mezclas. Esto se cumple también para fórmulas estructurales reproducidas como tales en sí de forma exacta tales como, por ejemplo, para la fórmula (I).

En el sentido de esta invención, se obtienen productos de alcoxilación, preferiblemente de la fórmula (I), mediante la reacción de iniciadores OH-funcionales con óxidos de alquileno y subsiguiente transformación de los grupos OH terminales en ésteres de los acetoacetatos. Preferiblemente, en el caso de los productos de alcoxilación con una viscosidad baja, bien elaborable, se trata de aquellos en los que los productos de alcoxilación, preferiblemente de la fórmula (I), están constituidos por óxido de alquileno, preferiblemente al menos óxido de etileno y/u óxido de

propileno, al menos un epóxido portador de grupos alcoxisililo y, eventualmente, otros monómeros y la subsiguiente reacción con ésteres de acetoacetato o diceteno.

Productos de alcoxilación preferidos de la fórmula (I) están constituidos por las siguientes proporciones de monómeros 10 a 97% en peso, preferiblemente 20 a 95% en peso, de manera particularmente preferida 30 a 90% en peso de óxido de propileno, 0 a 60% en peso, preferiblemente 3 a 40% en peso, de manera particularmente preferida 5 a 30% de óxido de etileno, 0 a 25% en peso, preferiblemente 0,5 a 15% en peso, de manera particularmente preferida 1 a 10% en peso de epóxido portador de grupos alcoxisililo y 0 a 25% en peso, preferiblemente 0,1 a 20% en peso, de manera particularmente preferida 0 a 10% en peso de otros monómeros, preferiblemente elegidos de óxido de propileno y óxido de etileno de diferentes óxidos de alquileno tales como óxido de butileno, óxido de isobutileno, óxido de estireno y/u otros comonómeros tales como e-caprolactona, anhídrido del ácido ftálico, glicidiléteres tales como terc.-butilfenilglicidiléter, alcohol graso C_{12}/C_{14}-glilcidiléter y 2-etilhexilglicidiléter, todos los % en peso referidos al peso total de los productos de alcoxilación de acuerdo con la fórmula (I).

Los productos de alcoxilación estables al almacenamiento de acuerdo con la invención con una viscosidad baja, bien elaborable, corresponden preferiblemente la estructura representada en la fórmula (I)



Fórmula (I)

en donde

a = 0 a 100, preferiblemente 1 a 50, más preferiblemente mayor que 1 a 10, de manera particularmente preferida 1 a 5, preferiblemente 1, 2 ó 3
b = 0 a 1000, preferiblemente 1 a 500, más preferiblemente mayor que 1 a 400, de manera particularmente preferida 10 a 300
c = 0 a 200, preferiblemente 1 a 100, más preferiblemente mayor que 1 a 80, de manera particularmente preferida 0 a 50
d = 0 a 200, preferiblemente 1 a 100, más preferiblemente mayor que 1 a 80, de manera particularmente preferida 0 a 50
w = 0 a 200, preferiblemente 1 a 100, más preferiblemente mayor que 1 a 80, de manera particularmente preferida 0 a 50
y = 0 a 500, preferiblemente 1 a 300, más preferiblemente mayor que 2 a 200 y de manera particularmente preferida 0 a 100,
e = 1 a 10,
f = 0 a 2
g = 1 a 3
con la condición de que g + f = 3
h = 0 a 10, preferiblemente 1 a 6, de manera particularmente preferida 1, 2 ó 3,
i = 1 a 10, preferiblemente 1 a 5, de manera particularmente preferida 1, 2 ó 3,
con la condición de que los grupos con los índices a, b, c, d, w e y sean libremente permutables a lo largo de la cadena de la molécula, no debiendo los grupos con los índices w e y seguirse a sí mismos o al otro grupo respectivo y

con la condición de que las distintas unidades de monómeros, tanto de los fragmentos con los índices a, b, c, d, w e y como de la cadena de polioxialquileno eventualmente presente del sustituyente R^1 puedan estar constituidas entre sí a modo de bloques, pudiendo presentarse también varias veces bloques individuales y pudiendo estar distribuidos estadísticamente entre sí, o bien someterse a una distribución estadística y, además, ser libremente permutables entre sí en el sentido de ser dispuestos en una secuencia arbitraria, con la limitación de que los grupos con los índices w e y no puedan seguirse a sí mismos ni tampoco al otro grupo respectivo,

y en donde

R^1 = es, independientemente uno de otro, R^{17} o un radical hidrocarbonado orgánico saturado o insaturado, lineal o ramificado, que como heteroátomos puede contener O, S y/o N, preferiblemente, el radical hidrocarbonado contiene 1 a 400 átomos de carbono, preferiblemente 2, 3 ó 4 a 200 átomos de carbono,

R^2 = independientemente uno de otro, un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, en particular metil- o etil-, propil-, isopropil-,

R^3 = independientemente uno de otro, un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, en particular metil-, etil-, propil-, isopropil-,

R^4 = independientemente uno de otro, un radical hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o alcarilo, preferiblemente hidrógeno, metil-, etil-, octil-, decil-, dodecil-, fenil-, bencil-, de manera particularmente preferida hidrógeno, metil- o etil-,

R^5 = independientemente uno de otro, un radical hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente hidrógeno, metil- o etil-, en particular preferiblemente hidrógeno,
o R^4 y uno de los radicales R^5 pueden formar conjuntamente un anillo que incluya los átomos a los que están unidos los R^4 y R^5, preferiblemente este anillo contiene 5 a 8 átomos de carbono,

R^6 y R^7 = independientemente uno de otro, un radical hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o alcarilo y/o un grupo alcoxi, preferiblemente un grupo metilo,

R^{11} = independientemente uno de otro, un radical hidrocarbonado con 2 a 30 átomos de C, en particular hasta 24 átomos de C, saturado o insaturado, alifático o aromático, que eventualmente está sustituido, preferiblemente se trata de un grupo alquilo con 1 a 16 átomos de carbono, de manera particularmente preferida con 6 a 12 átomos de carbono, cuya cadena puede estar interrumpida por oxígeno y puede portar otros grupos funcionales tales como, p. ej., grupos carboxilo, eventualmente esterificado con alcoholes tales como, p. ej., metanol, etanol, propanol, butanol o hexanol, grupos hidroxi, eventualmente esterificados con ácidos tales como ácido acético, ácido butírico, ácido neodecanoico o ácido (met)acrílico o bien los productos de la polimerización del ácido (met)acrílico, o un grupo arilo con a 6 a 20 átomos de carbono o un grupo alcarilo con 7 a 30, preferiblemente 7 a 20 átomos de carbono, preferiblemente elegidos de un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, iso-butilo, terc.-butilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetilpropilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, 2-butiloctanilo, 2-metilundecilo, 2-propilnonilo, 2-etildecilo, 2- pentilheptilo, 2-hexildecilo, 2-butiltetradecilo, 2-dodecilhexadecilo, 2-tetradeciloctadecilo, 3,5,5-trimetilhexilo, isononanilo, isotridecilo, isomiristilo, isoestearilo, 2-octildodecilo, trifenilmetilo, $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3-$ (radical del ácido neodecanoico), alquilo C_{12}/C_{14}, fenilo, cresilo, terc.-butilfenilo o bencilo, de manera particularmente preferida un grupo 2-etilhexilo, $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3-$ (radical del ácido neodecanoico), alquilo C_{12}/C_{14}, fenilo, cresilo, terc.-butilfenilo, de manera muy particularmente preferida un grupo terc. -butilfenilo o 2-etilhexilo,

R^{13}, R^{14} = independientemente uno de otro, hidrógeno y/o un radical orgánico, preferiblemente grupos alquilo, alquenilo, alquilideno, alcoxi, arilo y/o aralquilo, o eventualmente R^{13} y/o R^{14} pueden también no estar presentes, en donde cuando R^{13} y R^{14} no están presentes, en lugar de los radicales R^{13} y R^{14} está presente un doble enlace C=C,

el fragmento Z puenteante puede estar presente o puede no estar presente,

si el fragmento Z puenteante no está presente, entonces,

R^{15} y R^{16} = independientemente uno de otro, es hidrógeno y/o un radical orgánico, preferiblemente grupos alquilo, alquenilo, alquilideno, alcoxi, arilo y/o aralquilo, en donde para el caso de que uno de los radicales R^{13} o R^{14} no esté presente, el resto geminal respectivo (es decir R^{15} cuando R^{13} no esté presente y R^{16} cuando R^{14} no esté presente) es un radical alquilideno, preferiblemente metilideno (= CH_2),

si el fragmento Z puenteante está presente, entonces,

R^{15} y R^{16} = radicales hidrocarbonados que están puenteados cicloalifática o aromáticamente a través del fragmento Z, representando Z un radical alquileno o alquenileno divalente que puede estar sustituido adicionalmente,

el fragmento con el índice y puede obtenerse, por ejemplo, mediante la incorporación de anhídridos cíclicos, anhídridos cíclicos preferidos son anhídrido succínico, anhídrido del ácido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido glutárico, anhídrido adípico, anhídrido citracónico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico y anhídrido trimelítico, así como anhídridos de ácidos polifuncionales tales como dianhídrido piromelítico, dianhídrido del ácido benzofenon-3,3',4,4'-tetracarboxílico, dianhídrido del ácido 1,2,3,4-Butantetracarboxílico o productos de la homo- o co-

polimerización polimerizados en los radicales de anhídrido del ácido maleico con etileno, isobutileno, acrilonitrilo, acetato de vinilo o estireno, anhídridos particularmente preferidos son anhídrido succínico, anhídrido del ácido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido glutárico, anhídrido adípico, anhídrido citracónico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico,

R^{17} = independientemente uno de otro, hidrógeno un radical de la fórmula (II)

Fórmula (II)

con

R^{18} = independientemente uno de otro, un grupo alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, lineal o ramificado, saturado o insaturado, eventualmente sustituido adicionalmente, un grupo arilo o alcarilo, preferiblemente es metil-, etil-, fenil-, de manera particularmente preferida metil- o etil-,
y con la condición de que al menos 30% de los radicales R^{17} correspondan a la fórmula (II). Preferiblemente, al menos el 40% de los radicales R^{17} corresponde a la fórmula (II), más preferiblemente al menos el 45%, de manera particularmente preferida al menos el 50% y de manera especialmente preferida al menos el 60%. Las proporciones porcentuales se refieren naturalmente en este caso a la cantidad total de todos los radicales R^{17}.

Se prefieren productos de alcoxilación estables al almacenamiento de acuerdo con la invención con una viscosidad baja, bien elaborable, conforme a la fórmula (I), en los que en cada caso los índices i y a, independientemente uno de otro, ascienden a 1, 2, 3 ó 4 y b ≥ 3.
Particularmente preferidos son productos de alcoxilación con una viscosidad baja, bien elaborable, conforme a la fórmula (I), con i = 2, a = 2-4 y b > 20 que se prepararon a partir de óxido de propileno (PO) y 3-glicidiloxipropiltrietoxisilano (GLYEO) y opcionalmente, además, óxido de etileno (EO). Particularmente preferidos son productos de alcoxilación con una viscosidad baja, bien elaborable, conforme a la fórmula (I) con i = 2, que se prepararon a partir de óxido de propileno (PO) y 3-glicidiloxipropiltrietoxisilano (GLYEO) y, opcionalmente, además, óxido de etileno (EO).

En una forma de realización muy particularmente preferida, se trata de productos de alcoxilación de la fórmula (I) de acuerdo con la invención con
a = 0 a 50, preferiblemente 2 a 20, más preferiblemente 1 a 4
b = 10 a 500, más preferiblemente 12 a 400
c = 0 a 20, preferiblemente 0 a 4
d = 0 a 20, preferiblemente 0
w = 0 a 20, preferiblemente 0
y = 0 a 20, preferiblemente 0,
e = 1 a 10,
f = 0 a 2
g = 1 a 3
con la condición de que g + f = 3
h = 1, 2 ó 3
i = 1, 2 ó 3 y

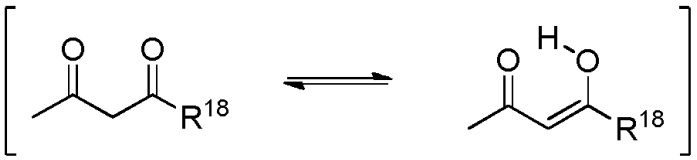
R^1 = independientemente uno de otro, es R^{17} o un radical hidrocarbonado orgánico, saturado o insaturado, lineal o ramificado, que como heteroátomos puede contener O, S y/o N, preferiblemente, el radical hidrocarbonado contiene 1 a 400 átomos de carbono, preferiblemente 2, 3 ó 4 a 200 átomos de carbono, de manera particularmente preferida R^1 es R^{17} o un radical alquilo con 2 a 12, preferiblemente 3 a 6 átomos de carbono, de manera particularmente preferida un radical butilo,

R^2 = independientemente uno de otro, un grupo metilo o etilo, propilo o isopropilo, preferiblemente un grupo metilo o etilo,

R^3 = independientemente uno de otro, un grupo metilo o etilo, propilo o isopropilo, preferiblemente un grupo metilo o etilo

R^4 = independientemente uno de otro, hidrógeno, un grupo metilo, etilo, octilo, decilo, dodecilo, fenilo o bencilo, de manera particularmente preferida hidrógeno, o un grupo metilo o etilo,

R^5 = independientemente uno de otro, hidrógeno, metil- o etil-, en particular preferiblemente hidrógeno,
R^{11} = independientemente uno de otro, es una cadena de alquilo con 4 a 20 átomos de carbono, preferiblemente con 5 a 16 átomos de carbonilo, de manera particularmente preferida con 6 a 12 átomos de carbono, eventualmente sustituida, preferiblemente elegida de grupo metilo, etilo, propilo, butilo, iso-butilo, terc.-butilo, octilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, trifenilmetilo, C(O)-$(CH_2)_5$-C-$(CH_3)_3$- (radical del ácido neodecaoico), alquilo C_{12}/C_{14}, fenilo, cresilo, terc.-butilfenilo o bencilo, de manera particularmente preferida un grupo 2-etilhexilo, C(O)-$(CH_2)_5$-C-$(CH_3)_3$- (radical del ácido neodecanoico), alquilo C_{12}/C_{14}, fenilo, cresilo, terc.-butilfenilo, de manera muy particularmente preferida, un grupo terc.-butilfenilo o 2-etilhexilo,
R^{17} = independientemente uno de otro, hidrógeno o un radical de la fórmula (II)



Fórmula (II)

con
R^{18} = metil-, etil- o fenil-,
y con la condición de que la porción porcentual sea (R^{17} = H) < (R^{17} = fórmula (II)).

En el documento EP 2 093 244 se describe que alcoxisilanos portadores de funciones epóxido se pueden alcoxilar selectivamente de manera ventajosa en presencia de catalizadores de cianuro metálico doble conocidos. Con el procedimiento dado a conocer allí se abre la posibilidad de realizar, de manera reproducible, la modificación en una vez y/o varias veces de grupos alcoxisililo de compuestos de polioxialquileno no sólo de manera terminal, sino también dentro de la secuencia de unidades de oxialquileno. La divulgación del documento EP 2 093 244 se ha de considerar en todo su alcance como parte y componente de esta descripción.

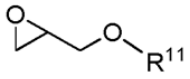
Compuestos de óxido de alquileno empleables que conducen a los fragmentos con el índice b indicados en la fórmula (I) son, p. ej., óxido de etileno, 1,2-epoxipropano (óxido de propileno), 1,2-epoxi-2-metilpropano (óxido de isobutileno), epiclorhidrina, 2,3-epoxi-1-propanol, 1,2-epoxibutano (óxido de butileno), 2,3-epoxibutano, 2,3-dimetil-2,3-epoxibutano, 1,2-epoxipentano, 1,2-epoxi-3-metilpentano, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxiciclohexano, 1,2-epoxiheptano, 1,2-epoxioctano, 1,2-epoxinonano, 1,2-epoxidecano, 1,2-epoxiundecano, 1,2-epoxidodecano, óxido de estireno, 1,2-epoxiciclopentano, 1,2-epoxiciclohexano, óxido de vinilciclohexeno, (2,3-epoxipropil)beceno, viniloxirano, 3-fenoxi-1,2-epoxipropano, 2,3-epoximetiléter, 2,3-epoxietiléter, 2,3-epoxiisopropiléter, estearato de (3,4-epoxibutilo), acetato de 4,5-epoxipentilo, metacrilato de 2,3-epoxIlpropano, acrilato de 2,3-epoxilpropano, butirato de glicidilo, glicidato de metilo, 2,3-epoxibutanoato de etilo, 4-(trimetilsilil)butan-1,2-epóxido, 4-(trietilsilil)butan-1,2-epóxido, 3-(perfluorometil)-1,2-epoxipropano, 3-(perfluoroetil)-1,2-epoxipropano, 3-(perfluorobutil) -1,2-epoxipropano, 3-(perfluorohexil)-1,2-epoxipropano, 4-(2,3-epoxipropil)morfolina, 1-(oxiran-2-ilmetil)pirrolidin-2-ona. Preferiblemente, se emplean óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno. De manera particularmente preferida, se emplean óxido de etileno y óxido de propileno.

Como una colección no concluyente de lactonas que mediante la apertura del anillo conducen a los fragmentos con el índice d indicados en la fórmula (I) se han de mencionar valerolactonas o caprolactonas, las cuales pueden estar no sustituidas o sustituidas con grupos alquilo, preferiblemente grupos metilo. Preferiblemente, se emplean ε-caprolactona o δ-valerolactona, en particular ε-caprolactona.

Como anhídridos del ácido dicarboxílico cíclicos, saturados, insaturados o aromáticos, los cuales mediante una reacción conducen a los fragmentos con el índice y indicados en la fórmula (I) se emplean preferiblemente 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 itacónico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido hexahidro-, tetrahidro-, dihidro-, metilhexahidro- y metiltetrahidro-ftálico. Durante el proceso de alcoxilación, los respectivos monómeros de anhídridos, en secuencia arbitraria y en cantidad variable, pueden copolimerizarse uno tras otro o de forma cronológicamente paralela a la alimentación de epóxido bajo apertura del anillo para formar poliéter-ésteres. También se pueden emplear mezclas de los anhídridos mencionados. Además de ello, es posible añadir a los anhídridos el iniciador antes del comienzo de la reacción y renunciar a una dosificación tal como se ha descrito anteriormente. Sin embargo, también es posible añadir anhídridos al iniciador y, en el posterior transcurso de la reacción, además aportar dosificadamente otro anhídrido durante la alcoxilación.

De manera particularmente preferida, se emplean anhídrido del ácido succínico, anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido ftálico y anhídrido del ácido hexahidroftálico, en particular anhídrido del ácido maleico y anhídrido del ácido hexahidroftálico.

Glicidiléteres que conducen a los fragmentos con el índice c indicados en la fórmula (I), corresponden en particular a la fórmula general (III)



Fórmula (III)

con R^{11} definido como arriba.

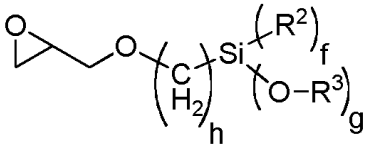
El radical R^{11} puede portar otros grupos funcionales tales como, p. ej., ácido (met)acrílico o bien productos de la polimerización del ácido (met)acrílico. Por lo tanto, pueden ser esterificados con ácido acrílico y/o ácido metacrílico grupos hidroxi eventualmente presentes. Los dobles enlaces del ácido (met)acrílico son polimerizables, p. ej., en los radicales, p. ej., inducidos por UV.

La polimerización de los grupos (met)acrilo puede tener lugar después de la preparación del poliéter. También puede llevarse a cabo con los productos de alcoxilación de acuerdo con la invención, con los productos del procedimiento de acuerdo con la invención, al igual que también según el uso de acuerdo con la invención.

Preferiblemente, R^{11} corresponde a un grupo metilo, etilo, iso-butilo, terc.-butilo, hexilo, octilo, 2-etilhexilo, C(O)-$(CH_2)_5$-C-$(CH_3)_3$- (radical del ácido neodecanoico, obtenible, p. ej., como Cardura E 10 P de Momentive), grupo C_{12}/C_{14}, fenilo, cresilo o terc.-butilfenilo y/o un grupo alilo, de manera muy particularmente preferida se trata de un grupo alilo, cresilo, 2-etilhexilo, -C(O)-$(CH_2)_5$-C-$(CH_3)_3$- o C_{12}/C_{14}. De manera particularmente preferida se emplean 2-etilhexil- (adquirible por ejemplo como Grilonit RV 1807, Grilonit RV 1807 4.1 o bien IPOX RD 17) y glicidil C_{12}-C_{14}-éter (adquirible por ejemplo como Ipox® RD 24).

Como glicidiléteres pueden emplearse también glicidiléteres polifuncionales tales como 1,4-butanodioldiglicidiléter, 1,6-hexanodioldiglicidiléter, ciclohexanodimetanoldioldiglicidiléter, neopentilglicoldiglicidiléter, polietilenglicoldiglicidiléter, polipropilenglicoldiglicidiléter, poliglicerol-3-glicidiléter, gliceroltriglicidiléter, trimetilolpropanotriglicidiléter o pentaeritritatetraglicidiléter, con lo cual también se pueden incorporar elementos estructurales ramificados en el producto de alcoxilación de la fórmula I.
En función del alcoxisilano epóxido-funcional utilizado y de otros monómeros eventualmente empleados, pueden prepararse productos de alcoxilación modificados conforme a la fórmula (I), así como mezclas arbitrariamente constituidas.

Compuestos de óxido de alquileno empleables que conducen a fragmentos con el índice a indicados en la fórmula (I), pueden corresponder a la fórmula general (IV)



Fórmula (IV)

con f, g, h, R^2 y R^3 definidos como arriba,

Otra colección no concluyente de alcoxisilanos sustituidos con grupos epóxido conforme a la fórmula (IV) comprende, por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano, bis(3-glicidiloxipropil)dimetoxisilano, bis(3-glicidiloxipropil)dietoxisilano, 3-glicidiloxihexiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxihexiltrietoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiletildietoxisilano.

Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención como compuestos de la fórmula (IV) se emplean 3-glicidiloxipropiltrimetoxi- o trietoxi-silano que se pueden adquirir, p. ej., bajo el nombre comercial DYNASYLAN® GLYMO o bien DYNASYLAN® GLYEO (marcas registradas de Evonik Degussa GmbH). Particularmente preferido es

el empleo de glicidiloxipropiltrietoxisilano, dado que de este modo, en el caso del empleo como componentes que se reticulan con la humedad, se pueden evitar emisiones de metanol.

Por los compuestos que proporcionan el radical R^1 de la fórmula (I) se entienden en el marco de la presente invención sustancias que en la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención conducen primeramente a productos de alcoxilación terminados en grupos hidroxilo que posteriormente se pueden transformar, en la etapa (2) del procedimiento, en ésteres de acetoacetato.

El radical R^1 procede preferiblemente de un compuesto con contenido en grupos hidroxilo de la fórmula (V)

$$R^1\text{-}(OH)_i \qquad (V)$$

con R^1 = radical orgánico que puede presentar eventualmente uno o varios grupos alcoxisililo. El radical R^1 porta i grupos OH con i = 1 a 8, preferiblemente 1-4, de manera particularmente preferida 1 ó 2.

El compuesto de la fórmula (V) empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención se elige preferiblemente del grupo de los alcoholes, polieteroles o fenoles. Preferiblemente, como compuesto de partida se emplea un poliéter-alcohol o alcohol monovalente o polivalente. Preferiblemente, se emplean poliéter-alcoholes o alcoholes monovalentes a tetravalentes. De manera particularmente preferida se emplean poliéter-alcoholes o alcoholes bivalentes. Ventajosamente, se utilizan polieteroles con masas molares de 50 a 2000 g/mol que, por su parte, fueron preparados previamente mediante alcoxilación catalizada por DMC.

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

Como iniciadores de la fórmula (V) se emplean preferiblemente compuestos con i = 1 a 4 y con masas molares de 62 a 10.000 g/mol, preferiblemente 92 a 7000 g/mol, de manera particularmente preferida 122 a 5000 g/mol y, de manera particularmente preferida, 2000 a 4000 g/mol. Los compuestos iniciadores pueden emplearse en mezclas arbitrarias entre sí o como sustancia pura. También pueden emplearse sustituyentes con contenido en grupos alcoxisililo en posición lateral o compuestos hidroxilo sustituidos directamente con grupos alcoxisililo tal como los sililpoliéteres descritos en el documento EP 2093244. Ventajosamente, como compuestos iniciadores se utilizan polieteroles de bajo peso molecular con masas molares de 62 a 4000 g/mol que, por su parte, se prepararon previamente mediante alcoxilación catalizada por DMC.

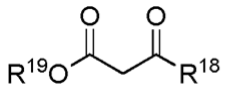
Como iniciadores de la fórmula (V) con i = 1, se emplean preferiblemente de manera independiente uno de otro, un radical hidrocarbonado con 1 a 500 átomos de carbono OH-funcional, monovalente, lineal o ramificado, saturado o insaturado, preferiblemente elegido de radicales alquilo, alquenilo, arilo o alcarilo, que eventualmente puede estar interrumpido por heteroátomos tales como O, N y/o S y que, además, puede estar adicionalmente sustituido, p. ej., con grupos éster de ácido, amida, alquil-trialcoxisilano o alquil-alquildialcoxisilano, presentando el radical hidrocarbonado preferiblemente de 1 a 30, de preferencia de 2 a 18 y de manera particularmente preferida de 3 a 12 átomos de carbono.
De manera particularmente preferida pueden emplearse metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, iso-butanol, terc.-butanol, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (Texanol de Exxon), octanol, 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, alcohol alílico, decanol, dodecanol, alcohol graso C_{12}/C_{14}, fenol, todos los isómeros de constitución del cresol, alcohol bencílico, alcohol estearílico, en particular butanol, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (Texanol de Exxon), alcohol alílico, 2-etilhexanol o 2-propilheptanol.
En una forma de realización particular de la invención, el radical hidrocarbonado OH-funcional del iniciador conforme a la fórmula (V) con i = 1, contiene 7 a 100 átomos de carbono, estando interrumpida la cadena de carbonos del radical hidrocarbonado preferiblemente por átomos de oxígeno, preferiblemente el radical hidrocarbonado interrumpido por átomos de oxígeno es un radical polioxialquileno, un radical poliéter y/o un radial poliéter-alcoxi o también un radical poliéster, policarbonato, poliéter-éster o mezclas a base de los radicales antes mencionados.

Como iniciadores de la fórmula (V) con i = 2, se emplean preferiblemente compuestos elegidos de compuestos de bajo peso molecular tales como etilenglicol, propilenglicol, di-/tri-etilenglicol, 1,2-propilenglicol, di-/tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,2-hexanodiol y 1,6-hexanodiol, trimetilolpropan- o glicerol-monoéteres tales como p. ej., -monoaliléteres, así como compuestos de elevado peso molecular tales como poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno), poliésteres, policarbonatos, policarbonato-polioles, poliéster-polioles, poliéter-ésteres, polieteroles, poliéter-carbonatos, poliamidas, poliuretanos y alcoxilatos basados en azúcares que eventualmente pueden presentar uno o varios grupos alcoxisililo.

En el caso de iniciadores conforme a la fórmula (V) con i > 2, se trata preferiblemente de compuestos elegidos de azúcar-alcoholes usuales en el comercio tales como eritritol, xilitol y, en particular, los productos de reacción hexavalentes de los monosacáridos tales como manitol y sorbitol. Pero también se pueden emplear compuestos tales como trimetilolpropano, di(trimetilol)etano di(trimetilol)propano, pentaeritrita, di(pentaeritritol), glicerol, di(glicerol) o poliglicerol, o también otros compuestos portadores de grupos hidroxilo, basados en sustancias naturales tales como, p. ej., azúcares de celulosa o lignina.

Como compuestos iniciadores del procedimiento de acuerdo con la invención R^1-$(OH)_i$ se pueden emplear preferiblemente aquellos compuestos con i al menos 1 y un punto de fusión menor que 150ºC, de manera particularmente preferida i es al menos 2 y posee un punto de fusión menor que 100ºC, y una masa molar entre 500-8000 g/mol, de manera particularmente preferida, i = 2 ó 3 y posee un punto de fusión menor que 90ºC, así como una masa molar de 500-4000 g/mol.
Iniciadores preferidos R^1-$(OH)_i$ son poliéteres terminados en hidroxilo que se prepararon mediante una reacción de óxido de propileno, así como óxido de etilo, eventualmente en combinación con óxido de propileno. Todos los iniciadores mencionados pueden emplearse también en mezclas arbitrarias. Iniciadores R^1-$(OH)_i$ particularmente preferidos son poliésteres con contenido en grupos hidroxilo tales como, p. ej., Desmophen® 1700 (Bayer), poliéster-polioles tales como, p. ej., Stepanpol® PS-2002 (Stepan Company), Priplast 1838 (Croda) y policarbonatos, por ejemplo Oxymer® M112 (Perstorp), Desmophen® C1200 (Bayer), Desmophen® C2200 (Bayer), así como diferentes polímeros terminados en OH dendríticos tales como, por ejemplo, Boltorn® H2004 (Perstorp). Iniciadores particularmente preferidos son polipropilenglicoles, politetrahidrofuranos (adquiribles en diversos pesos moleculares como Terathane® (Invista) y PolyTHF® (BASF), p. ej., PolyTHF 2000)) y policarbonatos (adquiribles en diversos pesos moleculares como Desmophen® C (Bayer Material Science), p. ej. C 1200 o C 2200).

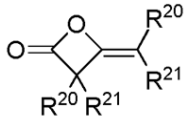
Para la introducción del radical R^{17} = acetoacetato (habitualmente abreviado como acac), es decir, como reaccionantes, preferiblemente en la etapa (2) del procedimiento, pueden emplearse preferiblemente derivados de acetoacetato de la fórmula general (VI)



Fórmula (VI)

con R^{18} definido como arriba y
R^{19} = independientemente uno de otro, un radical hidrocarbonado con 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 10 átomos de carbono, eventualmente sustituido, preferiblemente elegido de metil-, etil- o terc.-butil-, de manera particularmente preferida etil- o terc.-butil-,

o dicetenos de la fórmula general (VII)



Fórmula (VII)

con
R^{20}, R^{21} = independientemente uno de otro, hidrógeno o un radical hidrocarbonado con 1 a 20 átomos de carbono, eventualmente sustituido, preferiblemente metil-, etil-, bencil- o fenil-.

En la fórmula (VI), el éster de acetoacetato está representado en su forma ceto. En la fórmula (I), el radical R^{17} conforme a la fórmula (II) también se representó en su forma enol, mejor dicho como tautómero ceto-enol. El experto en la materia conoce que tautómeros de este tipo siempre se presentan en un equilibrio que depende de la constitución del compuesto acetoacetato y de la polaridad del entorno. Cuando en lo que sigue se habla de compuestos de la fórmula (VI), entonces están siempre incluidas las formas enol tal como se muestra en la fórmula (II), sin que se haga mención explícita a las mismas.

Como compuestos de las fórmulas (VI) pueden emplearse ventajosamente acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de alilo, acetoacetato de propilo, acetoacetato de isopropilo, acetoacetato de butilo, acetoacetato de isobutilo, acetoacetato de terc.-butilo, acetoacetato de pentilo, acetoacetato de hexilo, acetoacetato de heptilo,

acetoacetato de 2-metoxietilo, acetoacetato de 2-(metacriloiloxi)etilo, acetoacetato de bencilo y mezclas de los mismos.

Como compuestos de la fórmula (VII) pueden emplearse ventajosamente diceteno, en la que la los radicales R^{20} y R^{21} corresponden a hidrógeno.

Las masas molares medias M_w de los productos de alcoxilación conforme a la fórmula (I) oscilan preferiblemente entre 4000 y 50000 g/mol, de preferencia entre 8000 y 20000 g/mol y de manera particularmente preferida de 10000 a 16000 g/mol. Preferiblemente, los productos de alcoxilación de la fórmula (I) son líquidos a la temperatura ambiente y presentan una viscosidad de ≤ 25 Pa·s.

La hidrofilia / hidrofobia de los productos de alcoxilación de acuerdo con la invención puede ajustarse mediante la elección de moléculas iniciadoras adecuadas y/o comonómeros adecuados para la alcoxilación.
Los productos de alcoxilación de acuerdo con la invención pueden obtenerse de diferentes maneras. Preferiblemente, la preparación de los productos de alcoxilación de acuerdo con la invención tiene lugar según el procedimiento de acuerdo con la invención descrito en lo que sigue.

Los productos de alcoxilación de la fórmula (I) se distinguen porque, en relación con su constitución estructural y masa molar, pueden prepararse de forma preestablecida y reproducible. La secuencia de las unidades de monómeros puede configurarse de manera variable dentro de amplios límites. Monómeros de epóxido pueden enfilarse uno junto a otro a modo de bloque de forma arbitraria o pueden estar incorporados estadísticamente en la cadena de polímero. Los fragmentos introducidos mediante la reacción bajo la apertura del anillo de los componentes de la reacción en la cadena polimérica resultante son libremente permutables entre sí en su secuencia, en el sentido de ser ordenados en una secuencia arbitraria, con la limitación de que anhídridos cíclicos, así como dióxido de carbono se presentan insertados de forma estadística, es decir, no en bloques homogéneos, en la estructura de poliéter, así como no en vecindad directa entre sí.

Los números de índice reproducidos en las fórmulas aquí indicadas y los intervalos de valores de los índices indicados se entienden, por lo tanto, como valores medios de la posible distribución estadística de las estructuras realmente presentes y/o de sus mezclas. Esto es válido también para aquellas fórmulas estructurales reproducidas en sí de forma exacta tales como, por ejemplo, para la fórmula (I).

En función del alcoxisilano epóxido-funcional utilizado y de otros monómeros eventualmente empleados, así como eventualmente también dióxido de carbono, pueden obtenerse alcoxisililpoliéteres modificados con ésteres o carbonatos. Preferiblemente, la unidad de alcoxisililo en el compuesto de la fórmula (I) es una unidad de trialcoxisililo, en particular una unidad de trietoxisililo.

Tal como dan como resultado las investigaciones por ^{29}Si-RMN y GPC, mediante la presencia condicionada por el procedimiento de grupos OH en posición terminal en la cadena, se 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, formalmente el radical alquilo R^3 unido a través de un átomo de oxígeno al silicio es intercambiado por un radical polímero de alcoxisililo modificado de cadena larga. Curvas de GPC bimodales, al igual que también multimodales confirman que los productos de alcoxilación contienen, junto a las especies que no han sido transesterificadas tal como se reproducen en la fórmula (I), también aquellas con una masa molar doble, en parte triple o incluso múltiple. La fórmula (I) reproduce, además, sólo de manera simplificada la compleja realidad química.

Por consiguiente, los productos de alcoxilación representan mezclas que pueden contener también compuestos en los que la suma de los índices f + g en la fórmula (I) sea menor que 3 en la media estadística, dado que una parte de los grupos R^3O puede ser reemplazada por grupos sililpoliéter. Las composiciones contienen, por consiguiente, especies que se configuran en el átomo de silicio bajo disociación de R^3-OH y reacción de condensación con el grupo OH reactivo de otra molécula de la fórmula (I). Esta reacción puede discurrir de varias formas hasta que, p. ej., todos los grupos R^3O en el silicio estén intercambiados por otras moléculas de la fórmula (I). La presencia de más de una señal en los espectros típicos de ^{29}Si-RMN de estos compuestos corrobora la aparición de grupos sililo con diferentes modelos de sustitución.
Los valores e intervalos preferidos indicados para los índices a, b, c, d, e, f, g, h, i, w e y del compuesto de la fórmula (I) se han de entender, por consiguiente, como valores medios a lo largo de las distintas especies no comprendidas individualmente. La pluralidad de estructuras químicas y masas molares se refleja también en las amplias

distribuciones de masas molares de M_w/M_n de la mayoría de los casos ≥ 1,5, totalmente inhabituales para productos de alcoxilación de la fórmula (I) típicos y para poliéteres basados en DMC convencionales.

Preferiblemente, los productos de alcoxilación de acuerdo con la invención se preparan mediante el procedimiento de acuerdo con la invención que se describe en lo que sigue.

Otro objeto de la presente invención son, por lo tanto, procedimientos para la preparación de los productos de alcoxilación precedentemente descritos, en los que al menos un óxido de alquileno se hace reaccionar con al menos un epóxido portador de grupos alcoxisililo y, eventualmente otros monómeros y el producto, así obtenido, se hace reaccionar con ésteres de acetoacetato y/o diceteno.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de productos de alcoxilación con una viscosidad baja, bien elaborable, conformes a la fórmula (I) comprende preferiblemente las etapas

(1) reacción de al menos un iniciador R^1-$(OH)_i$, preferiblemente elegido del grupo de los alcoholes, polieteroles o fenoles, con al menos un óxido de alquileno y al menos un epóxido portador de grupos alcoxisililo, y

(2) reacción del producto de alcoxilación terminado en OH de la etapa (1) con al menos un éster de acetoacetato o diceteno,

tratándose en el caso del iniciador de compuestos OH-funcionales, así como de los óxidos de alquileno y reaccionantes de los definidos precedentemente como preferidos. De preferencia, la etapa (2) tiene lugar directamente a continuación de la alcoxilación terminada de la etapa (1).

Etapa (1) del procedimiento:

En la etapa (1) del procedimiento se lleva a cabo preferiblemente una alcoxilación catalizada por DMC de un iniciador conforme a la fórmula (V) con compuestos que presentan grupos epóxido (óxidos de alquileno y glicidiléteres) de acuerdo con el documento EP 2 093 244. Por lo tanto, en la etapa (1) del procedimiento se obtiene un producto de alcoxilación conforme a la fórmula (I) con R^{17} = H alcoxisilil-funcional, a saber, en el extremo de la cadena o bien en los extremos de la cadena (en función del valor de i) están presentes grupos hidroxi. Éstos proceden de la apertura del anillo epóxido del en cada caso último monómero epóxido bajo enlace al extremo OH-funcional de la cadena en desarrollo.

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

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 se incorpora el óxido de alquileno, por consiguiente se inicia la reacción y se alcanza el final de la fase de inicio. En el caso de glicidiléteres/ésteres de glicidilo no gaseosos o de alcoxisilanos epóxido-funcionales, el inicio de la reacción se indica preferiblemente mediante el tono térmico de ese inicio.

Después de la fase de inicio, es decir, después de iniciar la reacción, en función de la masa molar pretendida, puede aportarse dosificadamente óxido de alquileno adicional. Alternativamente, también puede añadirse una mezcla arbitraria de diferentes compuestos de óxido de alquileno y compuestos de las fórmulas (III) y (IV), pudiendo añadirse éstos también por separado en una secuencia arbitraria uno tras otro. La reacción puede llevarse a cabo, p. ej., con el fin de reducir la viscosidad de la mezcla de reacción, en un disolvente inerte. Como disolventes inertes se adecuan hidrocarburos, en particular tolueno, xileno o ciclohexano. Esto es sin embargo menos preferido.

En los productos de acuerdo con la invención, la relación molar de la suma de los epóxidos dosificados, incluidos los epóxidos añadidos ya en la fase de inicio, referido al compuesto de inicio empleado, en particular referido al número de los grupos OH del compuesto de inicio 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 de óxido de alquileno tiene lugar preferiblemente a una temperatura de 60 a 250ºC, de manera particularmente preferida a una temperatura de 90 a 160ºC. La presión a la que tiene lugar la epoxilación asciende preferiblemente a 0,02 bares hasta 100 bares, de manera particularmente preferida a 0,05 hasta 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 forma 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 sobre-presión de entonces preferiblemente 1 a 20 bares absolutos.

Las lactonas o los anhídridos cíclicos empleables para la preparación de poliéteres modificados con éster pueden añadirse tanto ya en la fase inicial a la mezcla a base de iniciador conforme a la fórmula (V) y catalizador, como aportarse también en un momento posterior paralelamente a la dosificación de óxido de alquileno. Los comonómeros mencionados pueden dosificarse al reactor también en cada caso sucesivamente de forma alternante con óxidos de alquileno.
La relación molar de los monómeros de óxido de alquileno a anhídridos cíclicos es en este caso variable. Habitualmente, se emplean al menos cantidades equimolares de monómeros de óxido de alquileno referido a anhídridos. Se prefiere el uso de los óxidos de alquileno en un exceso molar con el fin de garantizar la reacción completa de los anhídridos.
Las lactonas pueden agregarse durante la alcoxilación a elección por defecto o exceso estequiométrico, referido a los monómeros de óxido de alquileno.

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

Las etapas del procedimiento pueden realizarse a temperaturas idénticas o diferentes. La mezcla a base de sustancia iniciadora, catalizador de DMC y eventualmente agentes de suspensión, dispuesta en el reactor para el inicio de la reacción, puede ser tratada previamente mediante arrastre antes del comienzo de la dosificación de los monómeros conforme a las enseñanzas del documento WO 98/52689. En este caso a través del conducto de alimentación del reactor se añade por mezcladura gas inerte a la mezcla de reacción, y con ayuda de una instalación de vacío conectada al sistema de reactor se separan de la mezcla de reacción componentes más fácilmente volátiles mediante la aplicación de una depresión. De este modo 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 particularmente ventajosa durante el inicio/puesta en marcha de la reacción, dado que mediante la adición de los reaccionantes o mediante reacciones secundarias también se puede acceder a compuestos inhibidores en la mezcla de reacción.

Como catalizadores de cianuro metálico doble (catalizadores de DMC) se emplean en el procedimiento de acuerdo con la invención preferiblemente los catalizadores de DMC descritos en el documento EP 2 093 244, en particular los allí descritos como preferidos o bien particularmente preferidos.

En la mezcla de reacción, la concentración del catalizador se encuentra en > 0 a 1.000 wppm (ppm en masa), preferiblemente > 0 a 500 wppm, de manera particularmente preferida en 0,1 a 300 wppm, y de manera muy particularmente preferida en 1 a 200 wppm. Esta concentración está en este caso referida a la masa total de los productos de alcoxilación resultantes.
Preferiblemente, el catalizador se dosifica sólo una vez al reactor. La cantidad de catalizador se ha de ajustar de manera que se dé una actividad catalítica suficiente para el procedimiento. El catalizador puede dosificarse en forma de un sólido o en forma de una suspensión de catalizador. Si se utiliza una suspensión, entonces se adecua particularmente el iniciador conforme a la fórmula (V) como agente de suspensión. Sin embargo, se renuncia preferiblemente a una suspensión.

Puede ser ventajoso que la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleve a cabo de manera que la alcoxilación se lleve a cabo en al menos tres etapas. En este caso, en la etapa 1, el iniciador se hace reaccionar con una pequeña cantidad de óxido de propileno en presencia del catalizador de DMC tal como se ha descrito

previamente. A continuación, se hace reaccionar por adición óxido de propileno adicional, constituyéndose con ello preferiblemente como máximo una masa molar de 500 a 10.000 g/mol, de manera particularmente preferida como máximo 1000 a 3000 g/mol adicionalmente al iniciador utilizado. En la etapa 2 tiene lugar la adición de óxido de propileno y/u óxido de etileno adicional y, eventualmente, de uno o varios de los glicidiléteres de la fórmula (III) arriba mencionados; en la etapa 3 tiene lugar la adición de uno o varios de los compuestos de la fórmula (IV), eventualmente bajo la adición ulterior de óxido de propileno y/u óxido de etileno; en donde las etapas 2 y 3 pueden ser reunidas también en una etapa.

Mediante la reacción por adición de una mezcla a base del compuesto de la fórmula (IV) y óxido de propileno en la etapa 3, la funcionalidad de alcoxilano se incorpora estadísticamente a través de las cadenas de polímeros/los bloques de polímeros. La secuencia de la realización de las etapas 2 y 3 es arbitraria. Preferiblemente, después de la etapa 1 se lleva a cabo primero la etapa 2, antes de llevar a cabo la etapa 3. Las etapas 2 y 3 pueden llevarse a cabo consecutivamente varias veces. En el caso de llevar a cabo varias veces las etapas 2 y 3, los óxidos de alquileno empleados así como los componentes de las fórmulas (III) y (IV) pueden ser iguales o diferentes. La descripción del procedimiento detallada, previamente descrita, sirve únicamente para una mejor ilustración y representa una secuencia de dosificación preferida de los participantes en la reacción. De ella no se puede deducir estrictamente una estructura a modo de bloques de los productos de alcoxilación de acuerdo con la invención con viscosidad reducida.
La etapa 1 se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 70 - 160ºC, preferiblemente a 80 - 150ºC, de manera particularmente preferida a una temperatura de 100 - 145ºC, de manera especialmente preferida a 110 - 130ºC. La etapa 2 se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 70 - 160ºC, preferiblemente a 80 - 150ºC, de manera particularmente preferida a una temperatura de 100 - 145ºC, de manera especialmente preferida a 110 - 130ºC. La etapa 3 se lleva a cabo a una temperatura de 70 - 140ºC, preferiblemente a 75 - 120ºC, de manera particularmente preferida a una temperatura de 80 - 110ºC. Si se reúnen las etapas 2 y 3, entonces la temperatura de reacción se ha de adaptar a la temperatura preferida de la etapa 3.

Preferiblemente, en el caso de los óxidos de alquileno de la etapa (1) del procedimiento se trata de óxido de etileno y/u óxido de propileno y al menos un epóxido portador de grupos alcoxisililo y/u otros monómeros. Preferiblemente, los monómeros se emplean en las siguientes proporciones: 10 a 97% en peso, preferiblemente 20 a 95% en peso, de manera particularmente preferida 30 a 90% en peso de óxido de propileno, 0 a 60% en peso, preferiblemente 3 a 40% en peso, de manera particularmente preferida 5 a 30% en peso de óxido de etileno, 0 a 25% en peso, preferiblemente 0,5 a 15% en peso, de manera particularmente preferida 1 a 10% en peso de epóxido portador de grupos alcoxisililo y 0 a 25% en peso, preferiblemente 0,1 a 20% en peso, de manera particularmente preferida 0 a 10% en peso de otros monómeros, preferiblemente elegidos de óxidos de alquileno distintos de óxido de propileno y óxido de etileno tales como óxido de butileno, óxido de isobutileno, óxido de estireno y/u otros comonómeros tales como e-caprolactona, anhídrido del ácido ftálico, glicidil-éteres tales como terc.-butilfenilglicidiléter, alcohol graso C_{12}/C_{14}-glicidiléter y 2-etilhexilglicidiléter, referido al peso total de los monómeros empleados. En particular, monómeros de este tipo en las proporciones mencionadas conducen a productos estables al almacenamiento con una viscosidad particularmente baja. Por lo tanto, este tipo de productos se puede elaborar bien ulteriormente.

Preferiblemente, los productos de acuerdo con la invención pueden obtenerse a través de un procedimiento de alcoxilación utilizando catalizadores de cianuro metálico doble (catalizadores de DMC) y compuestos dihidroxi-funcionales como iniciadores conforme a la fórmula (V) con i = 2.

Preferiblemente, los productos de alcoxilación de acuerdo con la invención se pueden obtener debido a que a iniciadores de este tipo se hacen reaccionar por adición al menos un glicidiléter de la fórmula general (IV) y al menos otro monómero polimerizable, preferiblemente elegido de óxidos de alquileno, glicidiléteres, lactonas, anhídridos de ácidos dicarboxílicos cíclicos y mezclas de los mismos, en particular óxidos de alquileno, de manera particularmente preferida monómeros que en el producto acabado conducen a fragmentos con el índice b, c, d, w y/o y, de manera particularmente preferida a fragmentos con el índice b de la fórmula (I).

Etapa (2) del procedimiento:

En la etapa (2) del procedimiento tiene lugar una denominada reacción de remate en los extremos, en la que los productos de alcoxilación terminados en OH de la etapa (1) se hacen reaccionar con al menos un reaccionante, de modo que la reactividad de los grupos hidroxilo se reduce de manera que para las aplicaciones de producto previstas se obtienen productos estables al almacenamiento.

Con el fin de obtener entonces productos de alcoxilación conformes a la fórmula (I) con R^{17} = fórmula (II), son imaginables muchas reacciones, las cuales se describen, entre otros, en “Acetic Acid and its Derivates”, V. H.

Agreda, J. R. Zoeller (Comps.), Marcel Dekker Inc., Nueva York 1993, Capítulo 11. Como reaccionante puede emplearse, por ejemplo, diceteno (fórmula (VII)), que se puede añadir al grupo hidroxilo terminal del producto de la etapa (1) del procedimiento. Particularmente ventajoso en una reacción de este tipo es que no se forme producto de disociación que perturbe eventualmente la aplicación posterior y, así, deba eventualmente separarse por destilación.

Alternativamente, la reacción puede tener lugar también a través de una transesterificación, en la medida en que como reaccionantes se empleen compuestos tales como, por ejemplo, ésteres alquílicos, ésteres arílicos o ésteres alcarílicos de acetoacetato. Ésteres de acetoacetato de este tipo pueden corresponder a los compuestos representados en la fórmula (VI), preferiblemente se pueden mencionar acetoacetato de metilo, etilo, alilo, terc.-butilo, fenilo, bencilo.
De manera particularmente preferida, por motivos económicos y técnicos del procedimiento, se emplean ésteres de acetoacetato de etilo y terc.-butilo. El acetoacetato de etilo se distingue, junto a su disponibilidad a gran escala, también por un precio ventajoso. El acetoacetato de terc.-butilo tiene la ventaja técnica del procedimiento de que debido a la elevada exigencia estérica del grupo terc.-butilo, tiene una selectividad claramente mayor en el sentido de la realización de la reacción. Dado que una esterificación es siempre una reacción en equilibrio, se impide la disociación de los ésteres de acetoacetato generados por la exigencia estérica del alcohol de disociación previamente generado terc.-butanol y, de esta forma, condiciona una velocidad de reacción mayor frente a otros ésteres tales como acetoacetato de metilo o etilo.

Como compuestos de la fórmula (VI) y/o de la fórmula (VII) pueden emplearse ventajosamente en la etapa (2) del procedimiento, diceteno, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de alilo, acetoacetato de propilo, acetoacetato de isopropilo, acetoacetato de butilo, acetoacetato de isobutilo, acetoacetato de terc.-butilo, acetoacetato de pentilo, acetoacetato de hexilo, acetoacetato de heptilo, acetoacetato de 2-metoxietilo, acetoacetato de 2-(metacriloiloxi)-etilo, acetoacetato de bencilo y mezclas de los mismos. Particularmente preferidos son diceteno, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de alilo, acetoacetato de isobutilo, acetoacetato de terc.-butilo, acetoacetato de bencilo y mezclas de los mismos, particularmente preferidos son acetoacetato de etilo y/o acetoacetato de terc.-butilo.

La materia prima acetoacetato de terc.-butilo (CAS 1694-31-1) es ofrecida, por ejemplo, por la razón social Lonza bajo la denominación de producto AA-t-butyl y por la razón social Eastman bajo el nombre Eastman™ t-BAA.
La materia prima acetoacetato de etilo (CAS 149-97-9) es ofrecida, por ejemplo, por la razón social Lonza bajo la denominación de producto EAA y por la razón social Eastman bajo el nombre Eastman™ EAA.

La etapa (2) del procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a temperaturas de 50ºC a 150ºC, de manera particularmente preferida a temperaturas de 70ºC a 120ºC y, de manera especialmente preferida, a temperaturas de 90ºC y 110ºC. La presión a la que se lleva a cabo la etapa (2) del procedimiento asciende preferiblemente a 0,02 bares hasta 100 bares, de manera particularmente preferida a 0,05 hasta 20 bares y, en particular, de 0,02 a 1 bar absoluto.
En una forma de realización particular del procedimiento de acuerdo con la invención, puede ser ventajoso llevar a cabo la etapa (2) del procedimiento a presión reducida y separar así por destilación de forma continua el alcohol de disociación que se libera durante la transesterificación.

Debido a la presencia de los grupos alcoxisililo sensibles a la humedad en el producto de alcoxilación de la etapa (1) del procedimiento, puede ser ventajoso llevar a cabo la etapa (2) del procedimiento en presencia de un gas inerte tal como, p. ej., nitrógeno o argón.

La etapa (2) del procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en ausencia o presencia de un disolvente. Como disolventes se pueden emplear, en principio, todos los disolventes inertes bajo las condiciones de reacción elegidas. Sin embargo, se prefiere llevar a cabo la etapa (2) del procedimiento de acuerdo con la invención en ausencia de disolventes, con el fin de impedir una separación por destilación eventualmente necesaria del disolvente.

La etapa (2) del procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en ausencia o presencia de un catalizador. Como catalizadores se adecuan, en principio, todos los catalizadores de esterificación o transesterificación conocidos por el experto en la materia, ventajosamente pueden emplearse catalizadores de metales de transición tales como, p. ej., catalizadores de organo-Sn u organo-Ti.
Para evitar reacciones secundarias indeseadas de los grupos alcoxisililo se prefiere una reacción exenta de catalizador en la etapa (2) del procedimiento.

Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención, los reaccionantes de las fórmulas (VI) o bien (VII) se emplean al menos equimolares con respecto a los grupos OH del producto de alcoxilación intermedio de la etapa (1) del procedimiento.
De manera particularmente preferida, en el procedimiento de acuerdo con la invención los reaccionantes de las fórmulas (VI) y (VII) se emplean en un exceso molar con respecto a los grupos OH del producto de alcoxilación intermedio de la etapa (1) del procedimiento.

En otra forma de realización particularmente preferida de la etapa (2) del procedimiento para la preparación de los productos de alcoxilación de la fórmula (I) de acuerdo con la invención, se pretende una reacción cuantitativa tanto de las funciones OH terminales del poliéter como de los reaccionantes de las fórmulas (VI) y (VII).

Además, en la forma de realización particularmente preferida de la etapa (2) del procedimiento de acuerdo con la invención, las condiciones de reacción se eligen de manera que en la composición están contenidos porcentualmente más productos de alcoxilación conforme a la fórmula (I) con R^{17} = fórmula (II) que R^{17} = H.

El grado de reacción, es decir, la relación de R^{17} = fórmula (II) a R^{17} = H del producto de alcoxilación conforme a la fórmula (I) puede influirse en función de las condiciones de reacción y del tipo de los reaccionantes. Puede ser ventajoso que la etapa (2) del procedimiento se lleve a cabo de manera que > 20% en peso, preferiblemente > 50% en peso y de manera particularmente preferida > 75% en peso de los productos de alcoxilación de la fórmula (I) obtenidos porten radicales terminales de la fórmula (II). El empleo de 1,0 a 1,5 equivalentes molares de éster de acetoacetato o diceteno, referido al número de los grupos OH libres del producto de alcoxilación de la etapa (1) del procedimiento, en la etapa (2) del procedimiento y la reacción a temperaturas de 80-140ºC, preferiblemente 90-120ºC durante al menos 1,5 horas, conduce, por ejemplo, a productos en los que > 30% de los productos de alcoxilación obtenidos portan radicales terminales de la fórmula (II), y el empleo de 1,2 a 2 equivalentes molares de ésteres de acetoacetato o diceteno, referido al número de los grupos OH libres del producto de alcoxilación de la etapa (1) del procedimiento, en la etapa (2) del procedimiento y la reacción a temperaturas de 80-140ºC, preferiblemente 90-120ºC durante al menos 2,5 horas, conduce, por ejemplo, a productos en los que > 60% en peso de los productos de alcoxilación obtenidos portan radicales terminales de la fórmula (II).

Los productos de alcoxilación de acuerdo con la invención pueden utilizarse, p. ej., para la preparación de composiciones endurecibles.

Composiciones endurecibles de acuerdo con la invención se distinguen porque presentan uno o varios de los productos de alcoxilación de acuerdo con la invención de la fórmula (I) arriba descritos y al menos un catalizador de endurecimiento.

Los productos de alcoxilación de acuerdo con la invención corresponden preferiblemente a la fórmula (I) con i = 2, a = 4 y b = 3 a 300 y preferiblemente c = 0, w = 0, y = 0 y d = 0. De manera particularmente preferida, en el caso de los monómeros que conducen al constituyente con el índice b se trata de óxido de etileno y/u óxido de propileno. De manera particularmente preferida, la proporción de óxido de propileno asciende a 10 a 99% en peso, preferiblemente a 20 hasta 80% en peso, asimismo de manera preferida a 40 hasta 60% en peso y de manera muy particularmente preferida a 80 hasta 99% en peso, y la proporción de óxido de etileno asciende a 0 hasta 60% en peso, preferiblemente a 5 hasta 50% en peso, asimismo de manera preferida a 10 hasta 20% en peso y de manera muy particularmente preferida a 0 hasta 20% en peso, referido a la cantidad total de monómeros empleados. Más preferiblemente, en el caso de los monómeros que conducen al constituyente con el índice a se trata de aquellos que exclusivamente portan grupos etoxisililo preferiblemente grupos trietoxisililo, de manera particularmente preferida se trata de 3-glicidiloxipropiltrietoxisilano (GLYEO). Particularmente preferido es que tenga lugar una combinación de las propiedades del producto de alcoxilación preferidas, antes mencionadas.

La proporción de los productos de alcoxilación de acuerdo con la invención en composiciones de acuerdo con la invención asciende preferiblemente a 10 hasta 90% en peso, preferiblemente a 15 hasta 70% en peso y de manera particularmente preferida a 20% en peso hasta 65% en peso.

Como catalizadores de endurecimiento (para la reticulación o polimerización de la composición de acuerdo con la invención o de su fijación química sobre partículas o superficies macroscópicas) pueden emplearse los catalizadores empleados habitualmente para la hidrólisis y la condensación de alcoxisilanos. Preferiblemente, como catalizadores de endurecimiento se emplean compuestos orgánicos de estaño tales como, p. ej., dilaurato de dibutilestaño, diacetilacetonato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dioctoacto de dibutilestaño y dilaurato de dioctilestaño, diacetilacetonato de dioctilestaño, dicetanoato de dioctilestaño, dioctilestannano, dicarboxilato de dioctilestaño óxido

de dioctilestaño, preferiblemente, diacetilacetonato de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño, dicetanoato de dioctilestaño, dioctilestannano, dicarboxilato de dioctilestaño, óxido de dioctilestaño, de manera particularmente preferida diacetilacetonato de dioctilestaño y dilaurato de dioctilestaño. Además de ello, también se pueden utilizar sales de zinc tales como octoato de zinc, acetilacetonato de zinc y 2-etilcaproato de zinc, o compuestos de tetraalquilamonio tales como hidróxido de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxipropilamonio, 2-etilhexanoato de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxipropilamonio o 2-etilhexanoato de colina. Se prefiere el uso de octoato de zinc (2-etilhexanoato de zinc) y de los compuestos de tetraalquilamonio, de manera particularmente preferida los de octoato de zinc. Además de ello, también pueden emplearse catalizadores de bismuto, p. ej., catalizadores Borchi®, titanatos, p. ej., isopropilato de titanio(IV), compuestos de hierro(III), p. ej., acetilacetonato de hierro(III), compuestos de aluminio tales como triisopropilato de aluminio, tri-sec.-butilato de aluminio y otros alcoholatos, así como acetilacetonato de aluminio, compuestos de calcio tales como tetraacetato de calcio-disodiometilendiamina o diacetilacetonato de calcio, o también aminas, p. ej., trietilamina, tributilamina, 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano, 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5-diazabiciclo[4.3.0]non-5-eno, N,N-bis-(N,N-dimetil-2-aminoetil)metilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilfenilamina, N-etilmorfolina, etc. También son adecuados como catalizadores ácidos de Brönsted orgánicos o inorgánicos tales como ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o cloruro de benzoilo, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, sus mono- y/o di-ésteres tales como, p. ej., fosfato de butilo, fosfato de (iso)-propilo, fosfato de dibutilo, etc. Naturalmente también pueden emplearse combinaciones de varios catalizadores.

La proporción de los catalizadores de endurecimiento en la composición de acuerdo con la invención asciende preferiblemente a 0,1% en peso hasta 5% en peso, preferiblemente a 0,15 hasta 2% en peso y de manera particularmente preferida a 0,2 hasta 0,75% en peso, referido a la composición total.

La composición de acuerdo con la invención puede contener otros aditivos, elegidos del grupo de los plastificantes, cargas, disolventes, adhesivos, aditivos para la adaptación del comportamiento de flujo, los denominados aditivos de reología, y agentes de secado, en particular agentes de secado de la humedad químicos.

Preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención contiene uno o varios adhesivos y/o uno o varios agentes de secado, en particular agentes de secado de la humedad químicos.

Como adhesivos pueden estar contenidos en la composición de acuerdo con la invención los adhesivos conocidos en el estado de la técnica, en particular aminosilanos. Como adhesivos pueden emplearse, preferiblemente, compuestos portadores de grupos alcoxisililo que adicionalmente disponen de grupos amino primarios o secundarios, grupos vinilo, grupos tiol, grupos arilo o, alternativamente, grupos oxirano tales como 3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan® AMMO (Evonik), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan® DAMO (Evonik)), N-(n-butil)aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan® 1189 (Evonik)), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (Dynasylan® MTMO, Evonik), 3-glicidiloxi-propiltrietoxisilano (Dynasylan® GLYEO, Evonik), 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (Dynasylan® GLYMO, Evonik), feniltrimetoxisilano (Dynasylan® 9165 o Dynasylan® 9265, Evonik) o amino/alquil-alcoxisilanos oligómeros tales como, p. ej., Dynasylan® 1146 (Evonik), en cada caso solos o en mezcla. Adhesivos presentes preferidos son, p. ej., 3-aminopropiltrietoxisilano (Geniosil® GF 93 (Wacker), Dynasylan® AMEO (Evonik®)) y/o (3-aminopropil)metildietoxisilano (Dynasylan® 1505 (Evonik®)), 3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan® AMMO (Evonik), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan® DAMO (Evonik)), Dynasylan® 1146 (Evonik), de manera particularmente preferida 3-aminopropiltrietoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, Dynasylan® 1146, y particularmente preferidos son 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano y Dynasylan® 1146. La proporción de los adhesivos en la composición de acuerdo con la invención asciende preferiblemente a mayor que 0 a 5% en peso, preferiblemente de 0,5 a 4% en peso y de manera particularmente preferida a 1 hasta 2,5% en peso, referido a la composición total.

Puede ser ventajoso que la composición de acuerdo con la invención presente un agente de secado, p. ej., para la unión de agua o humedad incorporada por los componentes de la formulación o introducida posteriormente por el proceso de envasado o el almacenamiento. Como agentes de secado pueden emplearse en las composiciones de acuerdo con la invención, en principio, todos los agentes de secado conocidos del estado de la técnica. Como agentes de secado químicos pueden utilizarse, p. ej. viniltrimetoxisilano (Dynasylan® VTMO, Evonik o Geniosil® XL 10, Wacker AG), viniltrietoxisilano (Dynasylan® VTEO, Evonik o Geniosil® GF 56, Wacker), viniltriacetoxisilano (Geniosil® GF 62, Wacker), O-metil-carbamato de N-trimetoxisililmetilo (Geniosil® XL 63, Wacker), O-metil-carbamato de N-dimetoxi(metil)sililmetilo, [3-(trimetoxisilil)-propil]carbamato de N-metilo (Geniosil® GF 60, Wacker), vinildimetoximetilsilano (Geniosil® XL 12, Wacker), viniltris(2-metoxietoxi)silano (Geniosil® GF 58, Wacker), bis(3-trietoxisililpropil)amina (Dynasylan® 1122, Evonik), bis(3-trimetoxisililpropil)amina (Dynasylan® 1124), O-metil-carbamato de N-dimetoxi(metil)sililmetilo (Geniosil® XL 65, Wacker) o vinilsilanos oligómeros tales como, por ejemplo, Dynasylan® 6490 y Dynasylan® 6498 (ambos a adquirir de Evonik) solos o en mezcla. Preferiblemente,

como agentes de secado se emplean viniltrimetoxisilano (Dynasylan® VTMO, Evonik o Geniosil® XL 10, Wacker AG). viniltrietoxisilano (Dynasylan® VTEO, Evonik o Geniosil® GF 56, Wacker). Como agente de secado de la humedad químico, la composición de acuerdo con la invención contiene preferiblemente viniltrimetoxisilano (Dynasylan® VTMO, Evonik o Geniosil® XL 10, Wacker AG). Además, adicionalmente o de forma alternativa al secado químico puede utilizarse un agente de secado físico tal como, p. ej., zeolitas, tamices moleculares, sulfato de sodio anhidro o sulfato de magnesio anhidro.

La proporción de los agentes de secado en la composición de acuerdo con la invención asciende preferiblemente a mayor que 0 a 5% en peso, preferiblemente de 0,2 a 3% en peso, referido a la composición total.

La composición de acuerdo con la invención puede contener uno o varios aditivos, elegidos del grupo de los plastificantes, cargas, disolventes y aditivos para la adaptación del comportamiento de flujo (aditivos de reología).

Los plastificantes pueden elegirse, p. ej., del grupo de los ftalatos, de los poliésteres, ésteres del ácido alquilsulfónico, del fenol, ésteres del ácido ciclohexanodicarboxílico o también de los poliéteres. Como plastificantes se emplean sólo aquellos compuestos que sean distintos de los productos de alcoxilación de la fórmula (I) de acuerdo con la invención.

Cuando en la composición de acuerdo con la invención estén presentes plastificantes, la proporción de los plastificantes en la composición de acuerdo con la invención es preferiblemente mayor que 0% en peso a 90% en peso, preferiblemente de 2% en peso a 70% en peso, de manera particularmente preferida de 5% en peso a 50% en peso, referido a la composición total.
Como cargas pueden emplearse, p. ej., greda precipitada o molida, carbonatos inorgánicos en general, silicatos precipitados o molidos, ácidos silícicos precipitados o pirógenos, polvos de vidrio, esferas huecas de vidrio (las denominadas burbujas), óxidos de metales tales como, p. ej., TiO_2, Al_2O_3, sulfatos de bario naturales o precipitados, fibras de refuerzo tales como fibras de vidrio o fibras de carbono, wollastonita de fibras largas o cortas, corcho, negro de carbono o grafito. Ventajosamente, pueden emplearse cargas hidrofobizadas, dado que estos productos presentan una escasa incorporación de agua y mejoran la estabilidad al almacenamiento de las formulaciones.

Cuando en la composición de acuerdo con la invención están presentes cargas, la proporción de las cargas en la composición de acuerdo con la invención asciende preferiblemente a 1 hasta 70% en peso, referido a la composición total, siendo particularmente preferidas para las cargas mencionadas en este caso, con excepción de los ácidos silícicos pirógenos, concentraciones de 30 a 65% en peso. Si se utilizan ácidos silícicos pirógenos, la proporción de los ácidos silícicos pirógenos es de manera particularmente preferida de 2 a 20% en peso.

Como aditivos de reología, de preferencia adicionalmente a la carga, pueden elegirse del grupo de las ceras de amida, a adquirirse, p. ej., de Cray Valley bajo los nombres de marca Crayvallac®, aceites vegetales endurecidos y grasas, ácidos silícicos pirógenos tales como, p. ej., Aerosil® R202 o R805 (ambos adquiribles de Evonik) o Cab-O-Sil® TS 720 o TS 620 o TS 630 (comercializados por Cabot). Si se utilizan ya como carga ácidos silícicos pirógenos, puede suprimirse la adición de un aditivo de reología.

Cuando en la composición de acuerdo con la invención están presentes aditivos de reología, la proporción de los aditivos de reología en la composición de acuerdo con la invención asciende, en función del comportamiento de flujo deseado, preferiblemente a mayor que 0% en peso hasta 10% en peso, preferiblemente de 2% en peso a 6% en peso, referido a la composición total.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener disolventes. Los disolventes pueden servir en este caso, por ejemplo, para reducir la viscosidad de las mezclas no reticuladas o para favorecer la fijación sobre la superficie. Como disolventes entran en consideración, en principio, todos los disolventes así como mezclas de disolventes. Ejemplos preferidos de disolventes de este tipo son éteres tales como, p. ej., t-butil-metiléter, ésteres tales como, p. ej., acetato de etilo o acetato de butilo o carbonato de dietilo, así como alcoholes tales como, p. ej., metanol, etanol, así como los diferentes regioisómeros del propanol y butanol o también tipos de glicol elegidos específicamente para la aplicación. Además, pueden pasar a emplearse disolventes aromáticos y/o alifáticos, al igual que también disolventes halogenados tales como, p. ej., diclorometano, cloroformo, tetraclorometano, hidrocarburos fluorados (FREON) y otros más, pero también disolventes inorgánicos tales como, por ejemplo, agua, CS_2, CO_2 supercrítico y otros más.

En caso necesario, las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener, además, una o varias sustancias elegidas del grupo que comprende co-reticulantes, ignífugos, aireadores, sustancias antimicrobianas y

conservantes, colorantes, sustancias colorantes y pigmentos, anticongelantes, fungicidas y/o diluyentes reactivos, así como formadores de complejos, coadyuvantes de pulverización, humectantes, aromatizantes, fotoprotectores, captadores de radicales, absorbedores de UV y estabilizadores, en particular estabilizadores frente a solicitaciones térmicas y/o químicas y/o solicitaciones por luz ultravioleta y visible.

Como estabilizadores de UV puede emplearse, p. ej., productos conocidos a base de sistemas fenólicos estéricamente impedidos. Como fotoestabilizadores pueden emplearse, p. ej., las denominadas aminas HALS. Como estabilizadores pueden emplearse, p. ej., los productos conocidos por el experto en la materia o combinaciones de productos a base de, p. ej., estabilizadores Tinuvin® (Ciba), tales como, p. ej., estabilizadores Tinuvin® (Ciba), por ejemplo Tinuvin® 1130, Tinuvin® 292 o también Tinuvin® 400, preferiblemente Tinuvin® 1130 en combinación con Tinuvin® 292. Su cantidad de empleo se orienta en función del grado de estabilización necesaria.

Adicionalmente, a las composiciones endurecibles se las puede añadir por mezcladura co-reticulantes para el aumento de la dureza mecánica y la reducción de la tendencia al flujo. Co-reticulantes de este tipo son típicamente sustancias que están en condiciones de proporcionar 3, 4 o más grupos susceptibles de reticulación. Ejemplos en el contexto de esta invención son 3-aminopropiltrietoxisilano, tetrametoxisilano o tetraetoxisilano.

Composiciones de acuerdo con la invención preferidas presentan al menos un producto de alcoxilación de la fórmula (I) y un plastificante, una carga, un adhesivo, un agente de secado o un catalizador (de endurecimiento).

Composiciones de acuerdo con la invención particularmente preferidas presentan de 10 a 90% en peso o menos de 80%, referido a la composición total, del producto de alcoxilación de la fórmula (I), que preferiblemente, por término medio, presenta entre 2,0 y 8,0 funciones epoxisililo por cada producto de alcoxilación de la fórmula (I), de 0,3% en peso a 5,0% en peso, preferiblemente de 0,5% en peso a 4,0% en peso y de manera particularmente preferida de 1,0% en peso a 2,5% en peso, referido a la composición total, de adhesivos, menos de 30% en peso, referido a la composición total, de plastificantes, ascendiendo de manera particularmente preferida la relación en masa de producto de alcoxilación de la fórmula (I) y plastificante a menos de 1,1 veces el producto de alcoxilación de la fórmula (I), de 1 a 70% en peso, referido a la composición total, de cargas, de 0,2 a 3,0% en peso, referido a la composición total, de agentes de secado de la humedad químicos y de 0,1% en peso a 5,00% en peso, preferiblemente 0,2 a 3,00% en peso y, en particular, 0,1 a 5% en peso, referido a la composición total, de catalizadores de endurecimiento. En el caso de composiciones muy particularmente preferidas, las proporciones mencionadas de los componentes de la formulación se eligen de manera que la suma total de las proporciones sume 100%.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser, p. ej., selladores o adhesivos o pueden utilizarse para la producción de un sellador o adhesivo.

La composición de acuerdo con la invención, en particular la composición de acuerdo con la invención así obtenida, endurece en espacios de tiempo equiparables a productos comercialmente disponibles y técnicamente equiparables hasta ahora y reticula también muy bien en profundidad, aún cuando fuese aplicada en capas gruesas. La adherencia de los flancos y la unión a diferentes sustratos tales como, por ejemplo, acero, aluminio, diferentes materiales sintéticos y fondos minerales tales como, por ejemplo, tierra, hormigón y mortero, es particularmente buena.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden utilizarse, en particular, para el refuerzo, la nivelación, la modificación, el pegamiento, la estanqueización y/o el revestimiento de sustratos. Sustratos adecuados son, p. ej., sustratos en partículas o planos, en la industria de la construcción o en la construcción de automóviles, elementos de construcción, piezas componentes, metales, en particular materiales de construcción tales como hierro, acero, acero noble y hierro fundido, materiales cerámicos, en particular basados en óxidos de metales o de no metales sólidos o carburos, óxido de aluminio, óxido de magnesio u óxido de calcio, sustratos minerales u orgánicos, en particular corcho y/o madera, fondos minerales, tableros de madera aglomerada y planchas de fibras de madera o corcho, materiales compuestos tales como, por ejemplo, materiales compuestos de madera tales como planchas de MDF (planchas de fibras de densidad media), artículos WPC (materiales compuestos de madera y plástico), tableros de madera aglomerada, artículos de corcho, artículos laminados, materiales cerámicos, pero también (sustratos que presentan) fibras naturales y fibras sintéticas o mezclas de diferentes sustratos. De manera particularmente preferida, las composiciones de acuerdo con la invención se utilizan para el sellado y/o el revestimiento de sustratos en partículas o planos, en la industria de la construcción o en la construcción de automóviles, para el sellado y el pegamiento de elementos de construcción y piezas componentes, así como para el revestimiento de sustratos porosos o no porosos, en partículas o planos, para el revestimiento y la modificación de superficies y para aplicaciones sobre metales, en particular sobre materiales de construcción tales como hierro, acero, acero noble y

hierro fundido, para la aplicación sobre materiales cerámicos, en particular basados en óxidos de metales o no metales sólidos o carburos, óxido de aluminio, óxido de magnesio u óxido de calcio, sobre sustratos minerales o sustratos orgánicos, en particular sobre corcho y/o madera, para la unión, el refuerzo y la nivelación de sustratos no planos, porosos o quebradizos tales como, p. ej., fondos minerales, tableros de madera aglomerada y planchas de fibras de madera o corcho, materiales compuestos tales como, por ejemplo, materiales compuestos de madera tales como planchas de MDF (planchas de fibras de densidad media), artículos WPC (materiales compuestos de madera y plástico), tableros de madera aglomerada, artículos laminados, materiales cerámicos, pero también fibras naturales y fibras sintéticas o mezclas de diferentes sustratos.

Debido a este amplio espectro de adherencia, también son adecuados para el pegamiento de combinaciones de materiales a base de los sustratos mencionados. En este caso, no es decisivo que las superficies sean lisas o ásperas o porosas. En virtud de la mayor superficie de contacto con el adhesivo se han de preferir superficies ásperas o porosas.

Las composiciones de acuerdo con la invención, se aplican preferiblemente en un intervalo de temperaturas de 10ºC-40ºC y endurecen bien también bajo estas condiciones. En virtud del mecanismo de endurecimiento dependiente de la humedad, se prefiere particularmente una humedad relativa del aire de mínimo 35% a máximo 75% para un buen endurecimiento. El pegamiento (composición) endurecido se puede emplear en un intervalo de temperaturas de -10ºC a 80ºC. Los pegamientos producidos con las composiciones de acuerdo con la invención son estables frente al agua a T < 60ºC y frente a disolventes que no se expanden. No estable es el pegamiento frente a la formulación de disolventes que se expanden tales como, por ejemplo, metanol, etanol, tolueno, tetrahidrofurano, acetona, isopropanol.

La capacidad de expansión por parte del etanol, la cual resulta en el caso de la reacción de reticulación de los productos de alcoxilación, es una premisa fundamental dado que el etanol resultante tampoco impide el endurecimiento dentro de grandes pegamientos superficiales. Es transportada hacia los bordes y allí se evapora. Por consiguiente, se garantiza un endurecimiento rápido del pegamiento de la superficie con las formulaciones de acuerdo con la invención.

Formulaciones a base de los productos de alcoxilación de acuerdo con la invención son adecuadas preferiblemente para el pegamiento y/o el sellado de sustratos en partículas o planos. Otra posibilidad de empleo es el uso de las formulaciones en la industria de la construcción o en la construcción de automóviles, para el sellado y el pegamiento de elementos de construcción y piezas componentes, así como para el revestimiento de sustratos porosos o no porosos, en partículas o planos. Como otros ejemplos se han de mencionar aquí las aplicaciones sobre metales, en este caso ante todo los materiales de construcción tales como hierro, acero, acero noble y hierro fundido, materiales de hierro, aluminio, sustratos minerales tales como piedra, solado, mortero y hormigón, materiales cerámicos, vidrios, materiales cerámicos, ante todo basados en óxidos de metales o no metales sólidos o carburos, óxido de aluminio, óxido de magnesio u óxido de calcio, así como sustratos minerales o sustratos orgánicos, poliésteres, poliésteres reforzados con fibras de vidrio, poliamida, materiales textiles y tejidos de algodón y poliéster, corcho y/o madera. Asimismo, la composición puede emplearse para la unión, el refuerzo y la nivelación de sustratos irregulares, porosos o quebradizos tales como, p. ej., fondos minerales, tableros de madera aglomerada y planchas de fibras de madera o corcho, materiales compuestos tales como, por ejemplo, materiales compuestos de madera tales como planchas de MDF (planchas de fibras de densidad media), artículos WPC (materiales compuestos de madera y plástico), tableros de madera aglomerada, artículos de corcho, artículos laminados, materiales cerámicos, pero también fibras naturales y fibras sintéticas. Debido a este amplio espectro de adherencia, también son adecuados para el pegamiento de combinaciones de materiales a base de los sustratos mencionados. En este caso, no es decisivo que las superficies sean lisas o ásperas o porosas. En virtud de la mayor superficie de contacto con el adhesivo se han de preferir superficies ásperas o porosas.
Los productos de alcoxilación utilizados en esta invención pueden utilizarse, además, para el revestimiento y la modificación de superficies y fibras.

Con ello, los productos de alcoxilación pueden servir, por ejemplo, como materiales base para la producción de adhesivos, como reticulantes reactivos, como adhesivos e imprimaciones, así como aglutinantes para metales, vidrio y fibras de vidrio/tejido de vidrio, madera, materiales de madera, fibras naturales, para el apresto y tratamiento de eventualmente estructuras planas textiles y fibras de materias primas naturales y/o sintéticas, así como minerales, así como, por ejemplo, también de corcho, cuero, papel, tisú, materiales silicáticos y oxídicos. Otro objeto de la presente invención es, por lo tanto, el uso de los productos de alcoxilación precedentemente descritos para la producción de adhesivos, como reticulantes reactivos, como adhesivos, como imprimaciones o como aglutinantes.

Otro objeto de la presente invención es el uso de ésteres de acetoacetato y diceteno para reducir la viscosidad de productos de alcoxilación portadores de grupos alcoxisililo. Se prefiere el uso de ésteres de acetoacetato y diceteno para la reducción de la viscosidad de productos de alcoxilación portadores de grupos alcoxisililo mediante la modificación de los grupos OH libres en el extremo de la cadena del producto de alcoxilación con ésteres de acetoacetato y diceteno.

En los Ejemplos recogidos en lo que sigue se describe a modo de ejemplo la presente invención, sin que ésta, cuya gama de aplicación se deduce de toda la memoria descriptiva y de las reivindicaciones, deba limitarse a las formas de realización mencionadas en los Ejemplos.

Ejemplos:

Generalidades:

La viscosidad se determinó en función de las tasas de cizallamiento a 25ºC con el reómetro MCR301 de Anton Paar en una disposición placa-placa con una anchura de rendija de 1 mm. El diámetro de la placa superior ascendió a 40 mm. La viscosidad se leyó a una tasa de cizallamiento de 10 s^{-1} y está recogida en la Tabla 1.

Ejemplos para la etapa (1) del procedimiento-reacción de alcoxilación

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención):

Síntesis de un poliéter alcoxisilil-funcional basado en PPG:

En un autoclave de 5 litros se dispusieron 500 g de PPG 2000 y se mezclaron con 150 ppm (referida a la tanda total) de un catalizador de hexacianocobaltato de zinc-cianuro metálico doble. Para la inertización, el reactor se cargó con nitrógeno hasta 3 bares y, a continuación, se alivió a la presión normal. El proceso se repitió todavía dos veces. Bajo agitación, el contenido del reactor se calentó hasta 130ºC y se hizo el vacío en aprox. 20 mbar, con el fin de separar los componentes fácilmente volátiles. Al cabo de 30 min, para la activación del catalizador se dosificaron 60 g de óxido de propileno al reactor en el que se había hecho el vacío. La presión interna aumentó, primeramente hasta aprox. 0,9 bares. Al cabo de aprox. 9 min, se inició la reacción, lo cual se observó mediante una caída en la presión del reactor. Entonces se aportaron dosificadamente, en el espacio de aprox. 55 minutos, de forma continua, 1250 g de óxido de propileno. A ello se unió una reacción posterior durante una hora, durante la cual la temperatura descendió a 95ºC. A esta temperatura, se aportó dosificadamente una mezcla a base de 209 g de Dynasylan® GLYEO (razón social Evonik) y 1042 g de óxido de propileno de forma continua, de modo que la temperatura se mantenía constante. Después de una nueva reacción posterior durante una hora, se desodorizó mediante la aplicación de una presión (P < 100 mbar) con el fin de separar restos de óxidos de alquileno que no habían reaccionado. A continuación, se incorporaron con agitación 500 ppm de Irganox® 1135 (razón social BASF) durante 15 minutos. Se obtuvo un producto muy viscoso e incoloro con un peso molecular medio conforme al peso neto de 12000 g/mol.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención):

Síntesis de un poliéter alcoxisilil-funcional basado en PPG:

En un autoclave de 5 litros se dispusieron 333 g de PPG 2000 y se mezclaron con 150 ppm (referida a la tanda total) de un catalizador de hexacianocobaltato de zinc-cianuro metálico doble. Para la inertización, el reactor se cargó con nitrógeno hasta 3 bares y, a continuación, se alivió a la presión normal. El proceso se repitió todavía dos veces. Bajo agitación, el contenido del reactor se calentó hasta 130ºC y se hizo el vacío en aprox. 20 mbar, con el fin de separar los componentes fácilmente volátiles. Al cabo de 30 min, para la activación del catalizador se dosificaron 50 g de óxido de propileno al reactor en el que se había hecho el vacío. La presión interna aumentó, primeramente hasta aprox. 0,9 bares. Al cabo de aprox. 15 min, se inició la reacción, lo cual se observó mediante una caída en la presión del reactor. Entonces se aportaron dosificadamente, en el espacio de aprox. 5 minutos, de forma continua, 117 g de óxido de propileno. A ello se unió una reacción posterior durante una hora. Después, la mezcla a base de 541 g de óxido de etileno y 788 g de óxido de propileno se hizo reaccionar por adición, y después de un tiempo de reacción posterior de treinta minutos se hicieron reaccionar por adición otros 167 g de óxido de propileno en el espacio de 10 minutos. Entonces se unió una reacción posterior durante aprox. 90 minutos, durante la cual la temperatura descendió a 95ºC. A esta temperatura, se aportó finalmente de forma dosificada una mezcla a base de 162 g de Dynasylan® GLYEO (razón social Evonik) y 844 g de óxido de propileno de forma continua, de modo que la

temperatura se mantenía constante. Después de una nueva reacción posterior durante una hora, se desodorizó mediante la aplicación de una presión (P < 100 mbar) con el fin de separar restos de óxidos de alquileno que no habían reaccionado. A continuación, se incorporaron con agitación 500 ppm de Irganox® 1135 (razón social BASF) durante 15 minutos. Se obtuvo un producto muy viscoso e incoloro con un peso molecular medio conforme al peso neto de 18000 g/mol.

Ejemplos para la etapa (2) del procedimiento – reacción de remate en los extremos

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo):

Remate en los extremos del poliéter del Ejemplo 1 con diisocianato de isoforona (procedimiento según el documento EP 2636696):

En un matraz de tres bocas de 1 L con agitador KPG se dispusieron, bajo nitrógeno, 750,8 g de sililpoliéter del Ejemplo 1 y se calentaron hasta 70ºC. A continuación, se añadieron 33,4 g de IPDI, se agitó durante cinco minutos y se añadieron 0,05 mL de TIB Kat 216 (dilaurato de dioctilestaño). Se agitó durante 45 min y se añadieron 67,8 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación, se agitó durante otras 5 h a 70ºC.

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención):

Remate en los extremos del poliéter del Ejemplo 1 con acetoacetato de terc.-butilo

En un matraz de tres bocas de 1 L, equipado con un refrigerador de reflujo y un agitador KPG se dispusieron, bajo nitrógeno, 721,8 g de sililpoliéter del Ejemplo 1 y se calentaron hasta 100ºC. A esta temperatura se añadieron gota a gota, a lo largo de un espacio de tiempo de 10 minutos, 19,1 g de acetoacetato de terc.-butilo. Después de una reacción posterior durante tres horas, se añadió a continuación una destilación durante una hora en vacío a aprox. 15 mbar, con el fin de separar los productos de reacción secundarios e impurezas de bajo peso molecular.

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención):

Remate en los extremos del poliéter del Ejemplo 1 con acetoacetato de terc.-butilo

En un matraz de tres bocas de 1 L, equipado con un refrigerador de reflujo y un agitador KPG se dispusieron, bajo nitrógeno, 720,6 g de sililpoliéter del Ejemplo 1 y se calentaron hasta 100ºC. A esta temperatura se añadieron gota a gota, a lo largo de un espacio de tiempo de 10 minutos, 19,1 g de acetoacetato de terc.-butilo. Después de una reacción posterior durante tres horas, la reacción se finalizó sin destilación.

Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención):

Remate en los extremos del poliéter del Ejemplo 1 con acetoacetato de etilo

En un matraz de tres bocas de 1 L, equipado con un refrigerador de reflujo y un agitador KPG se dispusieron, bajo nitrógeno, 714,3 g de sililpoliéter del Ejemplo 1 y se calentaron hasta 110ºC. A esta temperatura se añadieron gota a gota, a lo largo de un espacio de tiempo de 15 minutos, 15,5 g de acetoacetato de etilo. Después de una reacción posterior durante tres horas, se unió a continuación una destilación durante una hora en vacío a aprox. 15 mbar, con el fin de separar los productos de reacción secundarios e impurezas de bajo peso molecular.

Ejemplo 7 (de acuerdo con la invención):

En un matraz de tres bocas de 500 mL, equipado con un refrigerador de reflujo y un agitador KPG se dispusieron, bajo nitrógeno, 160 g de sililpoliéter del Ejemplo 1. A temperatura ambiente se añadieron 4,64 g de acetoacetato de terc.-butilo y la mezcla de reacción se calentó hasta 100ºC. Después de una reacción posterior se unió una destilación durante treinta minutos en vacío a aprox. 15 mbar. Entonces se ventiló con nitrógeno a la presión normal y, a continuación, se añadieron otros 2,32 g de acetoacetato de terc.-butilo. Después de un tiempo de reacción posterior adicional de tres horas, se llevó a cabo a continuación una destilación adicional durante 30 minutos en vacío a aprox. 15 mbar, con el fin de separar los productos de reacción secundarios e impurezas de bajo peso molecular.

Ejemplo 8 (de acuerdo con la invención):

En un matraz de tres bocas de 500 mL, equipado con un refrigerador de reflujo y un agitador KPG se dispusieron, bajo nitrógeno, 250 g de sililpoliéter del Ejemplo 1 y se añadieron 6,6 g de acetoacetato de terc.-butilo. La mezcla de reacción se calentó hasta 120ºC y se agitó durante tres horas a esta temperatura. Finalmente, se llevó a cabo una destilación durante una hora en vacío a aprox. 15 mbar, con el fin de separar los productos de reacción secundarios e impurezas de bajo peso molecular.

Ejemplo 9 (de acuerdo con la invención):

En un matraz de tres bocas de 500 mL, equipado con un refrigerador de reflujo y un agitador KPG se dispusieron, bajo nitrógeno, 123,2 g de sililpoliéter del Ejemplo 1 y se añadieron 4,86 g de acetoacetato de terc.-butilo. La mezcla de reacción se calentó hasta 100ºC y se agitó durante tres horas a esta temperatura. Finalmente, se llevó a cabo una destilación durante una hora en vacío a aprox. 15 mbar, con el fin de separar los productos de reacción secundarios e impurezas de bajo peso molecular.

Ejemplo 10 (de acuerdo con la invención):

En un matraz de tres bocas de 500 mL, equipado con un refrigerador de reflujo y un agitador KPG se dispusieron, bajo nitrógeno, 123,2 g de sililpoliéter del Ejemplo 1, 0,15 g de isopropóxido de titanio(IV) (como catalizador) y se añadieron 4,86 g de acetoacetato de terc.-butilo. La mezcla de reacción se calentó hasta 100ºC y se agitó durante tres horas a esta temperatura. Finalmente, se llevó a cabo una destilación durante una hora en vacío a aprox. 15 mbar, con el fin de separar los productos de reacción secundarios e impurezas de bajo peso molecular.

Ejemplo 11 (de acuerdo con la invención):

El Ejemplo 11 se llevó a cabo análogamente al Ejemplo 4. Se emplearon 1231 g de sililpoliéter del Ejemplo 2 y 21,6 g de acetoacetato de terc.-butilo.

Ejemplo 12 (de acuerdo con la invención):

El Ejemplo 12 se llevó a cabo análogamente al Ejemplo 6. Se emplearon 1231 g de sililpoliéter del Ejemplo 2 y 17,8 g de acetoacetato de etilo.

Examen técnico de aplicación

Determinación de la estabilidad al almacenamiento

Para la evaluación de la estabilidad al almacenamiento, los productos de alcoxilación de los Ejemplos 1-12 se formularon de acuerdo con el modo de proceder descrito en el Ejemplo 13.

Ejemplo 13 (de acuerdo con la invención):

En cada caso 19,9 g de los productos de alcoxilación de los Ejemplos 1-12, se introdujeron en un envase de vidrio con tapa roscada anegado previamente con argón, se mezclaron con 0,1 g de TIB Kat 223 y con ayuda de una espátula se mezclaron bien a fondo. La mezcla se cubrió de nuevo con argón y se cerró con una tapa roscada. Las muestras se almacenaron a continuación a 60ºC en un armario térmico durante 4 semanas y se controló la fluidez de la mezcla a intervalos regulares. Los resultados están recopilados en la Tabla 1.

Tabla 1: Viscosidades y estabilidades al almacenamiento de los productos de alcoxilación no rematados (Ejemplos 1 + 2) y rematados en los extremos (Ejemplos 3-12)

Ejemplo	Viscosidad (25ºC) [Pa·s]	Ensayo de almacenamiento (consistencia después de 4 semanas)
1	**8,0**	**sólido**
2	**16,3**	**sólido**
3	**30,7**	**líquido**

4	**8,1**	**líquido**
5	**6,8**	**líquido**
6	**7,2**	**líquido**
7	**7,9**	**líquido**
8	**8,3**	**líquido**
9	**7,9**	**líquido**
10	**11,7**	**sólido**
11	**15,5**	**líquido**
12	**15,8**	**líquido**

Preparación de las formulaciones de adhesivo/sellador aplicables a la temperatura ambiente:

25,9% en peso del producto de alcoxilación según los respectivos ejemplos se mezcló intensamente con 18,1% en peso de ftalato de diisoundecilo, 51,1% en peso de una greda precipitada (Socal® U1S2, Solvay), 0,5% en peso de dióxido de titanio (Kronos® 2360, Kronos), 1,4% en peso de adhesivo (Dynasylan® 1189, Evonik), 1,1% en peso de agente de secado (Dynasylan® VTMO, Evonik), 1,5% en peso de partes de una mezcla de antioxidante-estabilizador (relación Irganox® 1135:Tinuvin® 1130:Tinuvin® 292 = relación 1:2:2 y 0,4% en peso del catalizador de endurecimiento (TIB® KAT 223, TIB) en el mezclador (Speedmixer® FVS 600, Hausschild). La formulación acabada se transfirió a cartuchos de PE y antes de la aplicación se almacenó durante al menos 24 h a la temperatura ambiente. Dado que las formulaciones de los productos de alcoxilación en los ejemplos arriba mencionados eran en todos los casos idénticas, la discusión de los resultados se llevó a cabo con ayuda de la denominación del producto de alcoxilación utilizado como base de la formulación.

Determinación de la fuerza de ruptura y el alargamiento de rotura en base a la norma DIN 53504:

La formulación se aplicó mediante rasquetas sobre una superficie de PE con un grosor de capa de 2 mm. Las películas se almacenaron durante 7 días a 23ºC y 50% de humedad relativa del aire. A continuación, a partir de las películas se troquelaron varillas de hombro S2 con ayuda de un molde de corte y una prensa de palanca articulada. Las varillas de hombro producidas de esta forma se tensaron para el examen en una máquina universal para ensayos (razón social Shimadzu) y se determinaron la fuerza de ruptura y el alargamiento a la rotura durante la dilatación de las probetas con una velocidad constante (200 mm/min).

Determinación de la resistencia a la tracción y al cizallamiento de pegamientos de solapamiento basada en la norma DIN EN 1465

Con la formulación acabada se produjeron pegamientos de solapamiento. En este caso se emplearon dos sustratos de acero noble (V2A, 1.4301). La zona del pegamiento de solapamiento ascendió a 500 mm^2. El endurecimiento de los pegamientos tuvo lugar a 23ºC y una humedad relativa del aire del 50%. Al cabo de 21 días, los pegamientos se tensaron en una máquina universal para ensayos (razón social Shimadzu) y con una velocidad constante (10 mm/min) se ejerció una fuerza sobre el pegamiento hasta que se manifestó una rotura del pegamiento. Se determinó la fuerza de la ruptura.

Tabla 2:

Valores característicos mecánicos de la formulación endurecida en la varilla de hombro S2 y en un pegamiento de solapamiento de dos chapas V2A:

Polímero según el Ejemplo	Varilla de hombro S2		Pegamiento	Endurecimiento en profundidad
	Alargamiento de rotura	Tensión de rotura [N/mm^2]	Tensión de rotura [N/mm^2]	[mm] / 24 h
1	**246**	**0,53**	**0,41**	**1,8**
3	**409**	**0,83**	**0,79**	**1,9**
4	**301**	**0,64**	**0,64**	**1,9**
5	**316**	**0,63**	**0,64**	**1,8**
6	**310**	**0,54**	**0,68**	**2,0**

Resultados:

Tal como se puede deducir de la Tabla 1, los productos de alcoxilación no rematados de los Ejemplos 1 y 2, así como de los poliéteres rematados en los extremos mediante catálisis con titanato del Ejemplo 9, no son estables al almacenamiento. Todos los otros productos de alcoxilación eran estables al almacenamiento conforme al Ejemplo 13, tanto los Ejemplos 4-9 y 11-12 de acuerdo con la invención como también el Ejemplo Comparativo 3. En el caso de una observación más detallada de las viscosidades, se comprueba que el remate en los extremos de los productos de alcoxilación según el procedimiento de acuerdo con la invención (Ejemplos 4-9 y 11-12) no tiene casi influencia alguna sobre la viscosidad de los productos de alcoxilación y, por consiguiente, presentan viscosidades claramente menores y mejores de elaborar que el Ejemplo Comparativo 3 rematado con diisocianato de isoforona.

De las propiedades técnicas de aplicación conforme a la Tabla 2 se puede deducir que con los productos de acuerdo con la invención de los Ejemplos 4-6, en comparación con el producto de alcoxilación rematado con isoforona (Ejemplo 3) no se han de registrar diferencias esenciales. En comparación con el producto no rematado (Ejemplo 1), con los productos de acuerdo con la invención (Ejemplos 4-6) se pueden observar valores de dilatación mayores así como resistencias mayores.

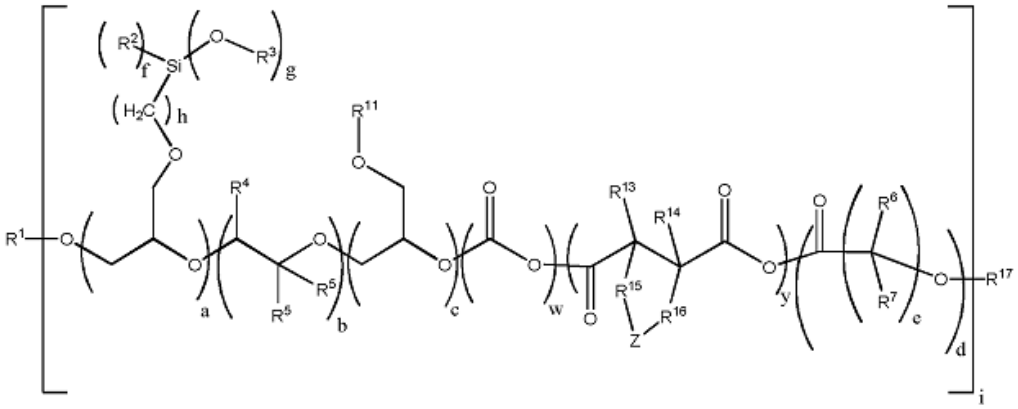
REIVINDICACIONES

1. Productos de alcoxilación que contienen al menos un grupo alcoxisililo no terminal, a base de monómeros de al menos un óxido de alquileno y al menos un epóxido portador de grupos alcoxisililo, caracterizados por que al menos el 30% de todos los grupos OH libres en el extremo de la cadena del producto de alcoxilación han reaccionado para formar grupos acetoacetato.

2. Productos de alcoxilación según la reivindicación 1, caracterizados por que al menos el 30%, preferiblemente al menos el 40%, de manera particularmente preferida al menos el 50% y de manera especialmente preferida al menos el 60%, de todos los grupos OH libres en el extremo de la cadena de los productos de alcoxilación han reaccionado para formar grupos acetoacetato.

3. Productos de alcoxilación según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizados por que presentan una viscosidad de ≤ 25 Pa·s, preferiblemente ≤ 15 Pa·s, de manera particularmente preferida ≤ 10 Pa·s.

4. Productos de alcoxilación según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados por que los productos de alcoxilación corresponden a la fórmula (I)



Fórmula (I)

en donde

a = 0 a 100,
b = 0 a 1000,
c = 0 a 200,
d = 0 a 200,
w = 0 a 200,
y = 0 a 500,
e = 1 a 10,
f = 0 a 2
g = 1 a 3,
con la condición de que g + f = 3
h = 0 a 10,
i = 1 a 10,
con la condición de que los grupos con los índices a, b, c, d, w e y sean libremente permutables a lo largo de la cadena de la molécula, no debiendo los grupos con los índices w e y seguirse a sí mismos o al otro grupo respectivo y
con la condición de que las distintas unidades de monómeros, tanto de los fragmentos con los índices a, b, c, d, w e y como de la cadena de polioxialquileno eventualmente presente del sustituyente R^1 puedan estar constituidas entre sí a modo de bloques, pudiendo presentarse también varias veces bloques individuales y pudiendo estar distribuidos estadísticamente entre sí, o bien someterse a una distribución estadística y, además, ser libremente permutables entre sí en el sentido de ser dispuestos en una secuencia arbitraria, con la limitación de que los grupos con los índices w e y no puedan seguirse a sí mismos ni tampoco al otro grupo respectivo,

y en donde

R^1 = es, independientemente uno de otro, R^{17} o un radical hidrocarbonado orgánico saturado o insaturado, lineal o ramificado, que como heteroátomos puede contener O, S y/o N, preferiblemente, el radical hidrocarbonado contiene 1 a 400 átomos de carbono, preferiblemente 2, 3 ó 4 a 200 átomos de carbono,

R^2 = independientemente uno de otro, un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono,

R^3 = independientemente uno de otro, un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono,

R^4 = independientemente uno de otro, un radical hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o alcarilo,

R^5 = independientemente uno de otro, un radical hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, o R^4 y uno de los radicales R^5 pueden formar conjuntamente un anillo que incluya los átomos a los que están unidos los R^4 y R^5, preferiblemente este anillo contiene 5 a 8 átomos de carbono,

R^6 y R^7 = independientemente uno de otro, un radical hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o alcarilo y/o un grupo alcoxi,

R^{11} = independientemente uno de otro, un radical hidrocarbonado con 2 a 30 átomos de C, saturado o insaturado, alifático o aromático, que eventualmente está sustituido,

R^{13}, R^{14} = independientemente uno de otro, hidrógeno o un radical orgánico, preferiblemente grupos alquilo, alquenilo, alquilideno, alcoxi, arilo y/o aralquilo, o eventualmente R^{13} y/o R^{14} pueden también no estar presentes, en donde cuando R^{13} y R^{14} no están presentes, en lugar de los radicales R^{13} y R^{14} está presente un doble enlace C=C,

el fragmento Z puenteante puede estar presente o puede no estar presente,

si el fragmento Z puenteante no está presente, entonces,

R^{15} y R^{16} = independientemente uno de otro, hidrógeno o un radical orgánico, en donde para el caso de que uno de los radicales R^{13} o R^{14} no esté presente, el resto geminal respectivo es un radical alquilideno,

si el fragmento Z puenteante está presente, entonces,

R^{15} y R^{16} = radicales hidrocarbonados que están puenteados cicloalifática o aromáticamente a través del fragmento Z, representando Z un radical alquileno o alquenileno divalente que puede estar sustituido adicionalmente,

R^{17} = independientemente uno de otro, hidrógeno un radical de la fórmula (II)

Fórmula (II)

con

R^{18} = independientemente uno de otro, un grupo alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, lineal o ramificado, saturado o insaturado, eventualmente sustituido adicionalmente, un grupo arilo o alcarilo, preferiblemente es metil-, etil-, fenil-, de manera particularmente preferida metil- o etil-,y con la condición de que al menos 30% de los radicales R^{17} correspondan a la fórmula (II).

5. Producto de alcoxilación según la reivindicación 4, en donde

a = 1 a 50,
b = 1 a 500,
c = 0 a 50,
d = 0 a 50,
w = 0 a 50,
y = 0 a 100,
e = 1 a 10,
f = 0 a 2
g = 1 a 3,
con la condición de que g + f = 3
h = 1 a 6 e
i = 1 a 5.

6. Producto de alcoxilación según una de las reivindicaciones 4 ó 5, en donde

a = 1 a 20,

b = 10 a 500,
c = 0 a 20,
d = 0 a 20,
w = 0 a 20,
y = 0 a 20,
e = 1 a 10,
f = 0 a 2
g = 1 a 3,
con la condición de que g + f = 3
h = 1, 2 ó 3,
i = 1, 2 ó 3,
R^1 = independientemente uno de otro, R^{17} o un radical alquilo con 2 a 12 átomos de carbono,
R^2 = independientemente uno de otro, un grupo metilo, etilo, propilo o isopropilo,
R^3 = independientemente uno de otro, un grupo metilo, etilo, propilo o isopropilo,
R^4 = independientemente uno de otro, hidrógeno o un grupo metilo, etilo, octilo, decilo, dodecilo, fenilo o bencilo,
R^5 = independientemente uno de otro, hidrógeno o un grupo metilo o etilo,
R^{11} = independientemente uno de otro, es una cadena de alquilo con 4 a 20 átomos de carbono,
R^{17} = independientemente uno de otro, hidrógeno o un radical de la fórmula (II)

Fórmula (II)

con
R^{18} = metil-, etil- o fenil-,
y con la condición de que al menos el 30% de los radicales R^{17} correspondan a la fórmula (II).

7. Productos de alcoxilación que contienen al menos un grupo alcoxisililo no terminal, y en donde al menos el 30% de todos los grupos OH libres en el extremo de la cadena del producto de alcoxilación han reaccionado para formar grupos acetoacetato, obtenibles mediante la reacción de al menos un óxido de alquileno con al menos un epóxido portador de grupos alcoxisililo y eventualmente otros monómeros, y subsiguiente reacción del producto obtenido con ésteres de acetoacetato y/o diceteno.

8. Producto de alcoxilación según la reivindicación 7, en donde se emplean al menos óxido de etileno y/u óxido de propileno como óxido de alquileno y al menos un n-glicidiloxi-alquiltrialcoxisilano como epóxido portador de grupos alcoxisililo.

9. Procedimiento para la preparación de productos de alcoxilación según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que al menos un óxido de alquileno se hace reaccionar con al menos un epóxido portador de grupos alcoxisililo y, eventualmente otros monómeros y el producto, así obtenido, se hace reaccionar con ésteres de acetoacetato y/o dicetenos.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, que comprende las etapas
(1) reacción de al menos un iniciador, preferiblemente elegido del grupo de los alcoholes, polieteroles o fenoles, con al menos un óxido de alquileno y al menos un epóxido portador de grupos alcoxisililo, y
(2) reacción del producto de alcoxilación terminado en OH de la etapa (1) con al menos un éster de acetoacetato o diceteno,
tratándose en el caso del iniciador de compuestos OH-funcionales, así como de los óxidos de alquileno y reaccionantes de los definidos precedentemente como preferidos.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 ó 10, en el que el iniciador R^1-(OH) se elige de metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, iso-butanol, terc.-butanol, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, octanol, 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, alcohol alílico, decanol, dodecanol, alcohol graso C_{12}/C_{14}, fenol, todos los isómeros de constitución del cresol, alcohol bencílico, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, di-/tri-etilenglicol, 1,2-propilenglicol, di-/tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,2-hexanodiol y 1,6-hexanodiol, trimetilolpropan- o glicerol-monoéteres, poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno), poliésteres, policarbonatos,

policarbonato-polioles, poliéster-polioles, poliéter-ésteres, polieteroles, poliéter-carbonatos, poliamidas, poliuretanos y alcoxilatos basados en azúcares, y mezclas de los mismos.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el óxido de alquileno se elige de óxido de etileno, 1,2-epoxipropano, 1,2-epoxi-2-metilpropano, epiclorhidrina, 2,3-epoxi-1-propanol, 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano, 2,3-dimetil-2,3-epoxibutano, 1,2-epoxipentano, 1,2-epoxi-3-metilpentano, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxiciclohexano, 1,2-epoxiheptano, 1,2-epoxioctano, 1,2-epoxinonano, 1,2-epoxidecano, 1,2-epoxiundecano, 1,2-epoxidodecano, óxido de estireno, 1,2-epoxiciclopentano, 1,2-epoxiciclohexano, óxido de vinilciclohexeno, (2,3-epoxipropil)beceno, viniloxirano, 3-fenoxi-1,2-epoxipropano, 2,3-epoximetiléter, 2,3-epoxietiléter, 2,3-epoxiisopropiléter, estearato de (3,4-epoxibutilo), acetato de 4,5-epoxipentilo, metacrilato de 2,3-epoxilpropano, acrilato de 2,3-epoxilpropano, butirato de glicidilo, glicidato de metilo, 2,3-epoxibutanoato de etilo, 4-(trimetilsilil)butan-1,2-epóxido, 4-(trietilsilil)butan-1,2-epóxido, 3-(perfluorometil)-1,2-epoxipropano, 3-(perfluoroetil)-1,2-epoxipropano, 3-(perfluorobutil)-1,2-epoxipropano, 3-(perfluorohexil)-1,2-epoxipropano, 4-(2,3-epoxipropil)morfolina, 1-(oxiran-2-ilmetil)pirrolidin-2-ona, y mezclas de los mismos, y en el que el epóxido portador de grupos alcoxisililo se elige de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano, bis(3-glicidiloxipropil)dimetoxisilano, bis(3-glicidiloxipropil)dietoxisilano, 3-glicidiloxihexiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxihexiltrietoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etil-dietoxisilano y mezclas de los mismos.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque los ésteres de acetoacetato y los dicetenos se eligen de diceteno, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de alilo, acetoacetato de propilo, acetoacetato de isopropilo, acetoacetato de butilo, acetoacetato de isobutilo, acetoacetato de terc.-butilo, acetoacetato de pentilo, acetoacetato de hexilo, acetoacetato de heptilo, acetoacetato de 2-metoxietilo, acetoacetato de 2-(metacriloiloxi)etilo, acetoacetato de bencilo y mezclas de los mismos.

14. Uso de los productos de alcoxilación según una de las reivindicaciones 1 a 8, para la producción de adhesivos y selladores, como reticulantes reactivos en formulaciones de adhesivos y selladores, para el revestimiento y la modificación de superficies y fibras, como reticulantes reactivos, como adhesivos, como imprimaciones o como aglutinantes.

15. Uso de ésteres de acetoacetato y diceteno para reducir la viscosidad de productos de alcoxilación portadores de grupos alcoxisililo, estables al almacenamiento.