

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 561**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 65/336 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.05.2011 PCT/US2011/038065**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2011 WO2011150161**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2011 E 11724880 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 2576657**

54 Título: **Métodos para producir polímeros de polioxialquileno que contienen grupos sililo reticulables**

30 Prioridad:

27.05.2010 US 348996 P

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

21.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZHANG, LING;
AGUILAR, DANIEL;
BHATTACHARJEE, DEBKUMAR;
KOONCE, WILLIAM y
SAHA, BASUDEB**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 618 561 T3

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

DESCRIPCIÓN

Métodos para producir polímeros de polioxialquileno que contienen grupos sililo reticulables

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

- 5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. nº 61/348.996, presentada el día 27 de mayo de 2010, que se incorpora íntegramente en la presente memoria por referencia.

Campo de la invención

Las realizaciones de la invención se refieren a los métodos de producción de polímeros de polioxialquileno con grupo sililo reticulable.

10 Antecedentes de la invención

Los polímeros de polioxialquileno que contienen grupo sililo reticulable se utilizan ampliamente como polímeros materia prima en materiales selladores, adhesivos, materiales de revestimiento y materiales similares para uso arquitectónico o industrial. Estos polímeros de polioxialquileno que contienen grupo sililo reticulable se pueden producir de acuerdo con diferentes métodos, como los métodos que se mencionan en la patente de EE.UU. nº 15 6.503.995. Por ejemplo, primero se puede obtener un polímero de polioxialquileno con al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula sometiendo un compuesto epóxico a polimerización por apertura de anillo utilizando un compuesto que contiene hidrógeno activo y un grupo insaturado como un iniciador de polimerización y un complejo de cianuro metálico doble como catalizador. El polímero de polioxialquileno entonces se puede hacer reaccionar con un compuesto que tiene un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable en cada molécula ante la presencia de un catalizador de hidrosililación y en consecuencia hacer una reacción de hidrosililación. Sin embargo, de acuerdo con la patente de EE.UU. nº 6.503.995, para que el rendimiento de hidrosililación sea aceptable, primero se debe eliminar el catalizador de complejo de cianuro metálico doble del polímero de polioxialquileno o bien se debe tratar con un compuesto de coordinación de metales antes de la reacción de hidrosililación.

- 25 Por lo tanto, existe la necesidad de un método de producción de polímeros de polioxialquileno con grupo sililo reticulable sin la necesidad de eliminar o tratar el catalizador de cianuro metálico doble.

Compendio de la invención

Las realizaciones de la invención proporcionan métodos para producir polímeros de polioxialquileno altamente hidrosililados sin la necesidad de eliminar o tratar el complejo catalizador de cianuro metálico doble (DMC, por sus siglas en inglés, Double Metal Cyanide) presente en los reactivos de hidrosililación.

En una realización, se contempla un método para producir un polímero de polioxialquileno hidrosililado que tenga al menos un grupo sililo reticulable y al menos un grupo hidroxilo en cada molécula. El método incluye proporcionar un polímero de polioxialquileno que tenga al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula. El polímero de polioxialquileno incluye un complejo de cianuro metálico doble de impureza mezclado en él y no se ha tratado el polímero de polioxialquileno con un compuesto de coordinación de metales y no se ha purificado para eliminar significativamente el complejo de cianuro metálico doble de impureza. El método además proporciona agregar al polímero de polioxialquileno un compuesto que tenga un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable en cada molécula y un catalizador de hidrosililación para hacer una reacción de hidrosililación. La reacción de hidrosililación se realiza en la ausencia de un compuesto de coordinación de metales y la reacción de hidrosililación tiene una eficiencia de hidrosililación de al menos aproximadamente 70 % como se determina por ¹H-NMR.

En otra realización, se proporciona un método de producción de un polímero de polioxialquileno que contiene grupo sililo reticulable. El método incluye (a) proporcionar un polímero de polioxialquileno que tenga al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula, en el que el polímero de polioxialquileno incluye un complejo de cianuro metálico doble de impureza mezclado en él y en el que el polímero de polioxialquileno no ha sido tratado con un compuesto de coordinación de metales y no se ha purificado para eliminar significativamente el complejo de cianuro metálico doble de impureza; luego agregar al polímero de polioxialquileno un compuesto que tenga un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable en cada molécula y un catalizador de hidrosililación para hacer una reacción de hidrosililación, en donde la reacción de hidrosililación se realiza en la ausencia de un compuesto de coordinación de metales y la reacción de hidrosililación tiene una eficiencia de hidrosililación de al menos aproximadamente 70 % como se determina por ¹H-NMR; y (b) hacer una reacción de acoplamiento en donde se involucra el grupo hidroxilo que se produce en el polímero.

Descripción de las realizaciones de la invención

- 5 Las realizaciones de la invención proporcionan métodos de producción de polímeros de polioxialquileno altamente hidrosililados sin la necesidad de eliminar o tratar el complejo catalizador de cianuro metálico doble (DMC) presente en los reactivos de hidrosililación.
- Los reactivos de hidrosililación incluyen al menos un polímero de polioxialquileno que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula y al menos un compuesto que tiene un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable en cada molécula.
- 10 El al menos un polímero de polioxialquileno que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula (en adelante, denominado "polímero de polioxialquileno") se puede hacer sometiendo un compuesto epóxico a la polimerización por apertura de anillo utilizando un compuesto que contiene hidrógeno activo y un grupo insaturado como un iniciador de polimerización y un complejo catalizador de cianuro metálico doble como catalizador.
- 15 El compuesto que contiene hidrógeno activo que se puede usar como iniciador de polimerización no está restringido pero puede ser cualquiera de los compuestos aplicables en asociación con complejos de cianuro metálico dobles como, por ejemplo, los compuestos que incluyen un hidroxilo alcohólico, un hidroxilo fenólico o un grupo carboxílico.
- 20 El compuesto que contiene hidroxilo alcohólico puede incluir alcohol alílico, alcohol metálico, éter monoalílico de trimetilolpropano, éter dialílico de trimetilolpropano, éter monoalílico de glicerol, éter dialílico de glicerol; aductos de óxido de etileno o aductos de óxido de propileno de los mismos, y compuestos similares que contengan al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula; compuestos de hidrocarburo terminados en hidroxilo como polibutadieno terminado en hidroxilo y similares. Estos compuestos que contienen hidrógeno activo y que sirven como iniciadores de polimerización se pueden usar solos o se puede usar una pluralidad de ellos en combinación.
- 25 El monoepóxido que se puede utilizar en la polimerización por apertura de anillo puede incluir, entre otros, monoepóxidos que no tienen un grupo insaturado, como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de buteno, óxido de isobuteno, óxido de epiclohidrina y estireno; y monoepóxidos que contienen grupos insaturados, como éter glicídico alílico, éter glicídico metálico, acrilato glicídico, metacrilato glicídico, monóxido de butadieno y monóxido de ciclopentadieno. Éstos se pueden utilizar solos o se puede usar una pluralidad de ellos en combinación.
- 30 Según las realizaciones de la invención, el complejo catalizador de DMC puede comprender un metal seleccionado entre potasio, cinc, cobalto, hierro, cromo, platino y/o iridio. Por ejemplo, un complejo catalizador de DMC puede incluir hexacianocobaltato de cinc $Zn_2[Co(CN)_6]_2$ preparado, en parte, a partir del hexacianocobaltato de potasio $K_3[Co(CN)_6]$. Se han informado algunos métodos de preparación de catalizador: estos catalizadores DMC y métodos de preparación son bien conocidos en la técnica. Véase por ejemplo, las Patentes de EE.UU. 3.427.334; 3.941.849; 35 4.477.589; 5.158.922; 5.470.813 y 5.482.908.
- En las realizaciones de la invención, el complejo catalizador de DMC incluye un agente complejante orgánico. Los agentes complejantes adecuados pueden incluir alcoholes alifáticos solubles en agua, como etanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, 2-butanol, terc-butanol y trimetilolpropano. En otra realización, el catalizador también puede incluir un agente complejante poliol (véase por ejemplo las Patentes de EE.UU. nº 5.482.908, 5.545.601; 5.637.673 y 40 5.789.626. En una realización, el agente complejante es terc-butanol. En otra realización más, el agente complejante puede ser una combinación de alcoholes alifáticos solubles en agua, como por ejemplo terc-butanol, y polioles, como por ejemplo el polietilenglicol.
- 45 El complejo catalizador de DMC, en algunas realizaciones, puede ser activado. Por ejemplo, el catalizador puede ser activado antes de introducirse en un reactor (*p. ej.*, antes de llegar a la entrada de un catalizador). El catalizador puede ser activado, por ejemplo, al introducirse en un reactor (*p. ej.*, en la entrada de un catalizador). El catalizador puede ser activado, por ejemplo, después de introducirse en un reactor (*p. ej.*, en una cámara de reacción de un reactor).
- 50 El complejo catalizador de DMC, en algunas realizaciones, puede estar presente en una concentración de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 1000 ppm, de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 100 ppm, de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 50 ppm, o de aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 30 ppm, basado en el peso del polímero de polioxialquileno resultante.
- La reacción de polimerización por apertura de anillo se puede realizar como se conoce comúnmente en la técnica. La reacción de polimerización por apertura de anillo se puede realizar de manera continua o discontinua.
- 55 En un proceso continuo, el iniciador de polimerización y la mezcla catalizadora se alimenta continuamente a un reactor continuo como un reactor de tanque agitado continuo (CSTR, por sus siglas en inglés, Continuously Stirred Tank reactor) o un reactor tubular. Se introduce una alimentación de monoepóxido en el reactor y el producto se

elimina continuamente. Se describen ejemplos de dichos procesos continuos en, por ejemplo, la patente europea EP912625, por ejemplo.

5 En un proceso discontinuo, la polimerización se puede realizar mezclando primero el iniciador de polimerización y el complejo catalizador de DMC. La dispersión del catalizador sólido se puede homogeneizar con un homogeneizador comercialmente disponible, como el mezclador de alta velocidad IKA Ultra Turrax T25. En una realización, la dispersión se homogeneiza a aproximadamente 20000 rpm durante aproximadamente 1 minuto. Alternativamente, el catalizador se puede dispersar en un disolvente y luego mezclarse con el iniciador de polimerización. El disolvente puede ser un disolvente polar aprótico, como la acetona, DMSO, o THF. Alternativamente, el disolvente puede ser un disolvente apolar aprótico, como el benceno, tolueno o xileno. Mientras se agita, la mezcla puede ser purgada varias veces con un gas inerte, como nitrógeno o argón. El gas inerte puede introducirse de manera tal que la presión interna del recipiente de reacción sea entre aproximadamente 1 bar y aproximadamente 10 bares, o entre aproximadamente 2 bares y aproximadamente 5 bares. Se puede realizar la agitación entre aproximadamente 10 rpm y aproximadamente 1000 rpm, preferiblemente entre aproximadamente 100 rpm y aproximadamente 700 rpm. 10 En una realización, la agitación se realiza a aproximadamente 500 rpm. Alternativamente, mientras se continúa agitando la mezcla, se puede aplicar un vacío para reducir la presión en el recipiente de reacción a aproximadamente 0,01-0,5 bares. 15

La mezcla del catalizador y el iniciador de polimerización se calienta después entre aproximadamente 90° C y aproximadamente 160 °C, o entre aproximadamente 120° C y aproximadamente 140° C, y luego se agrega al reactor con una cantidad inicial de monoepóxido, hasta alcanzar una presión en el recipiente de reacción de entre aproximadamente 1 bar y aproximadamente 10 bares, preferiblemente entre aproximadamente 2 bares y aproximadamente 5 bares. En una realización, la mezcla se calienta a aproximadamente 120° C y el recipiente de reacción se presuriza con óxido de alquileo a aproximadamente 3 bares. El monoepóxido puede ser dosificado en el recipiente de reacción. Por ejemplo, se puede agregar el monoepóxido en el recipiente de reacción en un período de tiempo entre aproximadamente 0,5 horas y aproximadamente 30 horas, o en un período de entre aproximadamente 10 horas y aproximadamente 20 horas. Cuando se agrega todo el monoepóxido, se puede continuar agitando el contenido del recipiente de reacción a la temperatura de reacción para completar la reacción del monoepóxido en un período de tiempo de aproximadamente 0,5 horas y aproximadamente 5 horas. Se pueden dosificar otras cantidades posteriores de monoepóxido en el recipiente de reacción, o en fracciones del contenido del recipiente de reacción, para seguir con la polimerización y aumentar el peso molecular del producto de reacción. Las otras reacciones de monoepóxido se pueden realizar en condiciones similares de reacción como cuando la cantidad inicial del monoepóxido reacciona, o en condiciones diferentes de reacción, como con una temperatura de reacción y/o velocidad de agitación de reacción diferente. 20 25 30

El peso molecular del polímero de polioxialquileo insaturado resultante puede, en términos del peso molecular promedio numérico, ser entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 30.000, o entre aproximadamente 5.000 y 12.000. El peso molecular promedio numérico se puede determinar midiendo los grupos terminales. Específicamente, cuando el polímero de polioxialquileo es un polímero de tipo lineal, se puede determinar el peso molecular obteniendo un valor hidroxilo (OHV; meq/g) por peso unitario y un valor insaturado (IV; meq/g) a partir de un método conocido, después de calcularlo con la fórmula: $2000/(IV+OHV)$. Alternativamente, el peso molecular promedio numérico se puede determinar mediante la cromatografía de permeabilidad en geles que utiliza los estándares PEG. 35 40

Los polímeros de polioxialquileo resultantes pueden tener concentraciones bajas de iones de cinc libres. La concentración de iones de cinc libres en los polímeros de polioxialquileo puede, por ejemplo, estar por debajo de 0,2; 0,15; 0,10; 0,075; 0,05; 0,025; 0,01; 0,0075; 0,005; 0,0025 o 0,001 partes por cien de polímeros de polioxialquileo. 45

Sorpresivamente, y contrario a lo indicado en la Patente de EE.UU. n° 6.503.995, los polímeros de polioxialquileo insaturados según las realizaciones de la invención pueden sufrir una reacción de hidrosililación sin la necesidad de eliminar o tratar (como agregar un compuesto de coordinación de metales al polímero de polioxialquileo) el complejo catalizador de DMC presente en los polímeros de polioxialquileo insaturados. Incluso sin la eliminación o tratamiento del complejo catalizador de DMC, los polímeros de polioxialquileo insaturados según las realizaciones de la invención se pueden hidrosililar con una alta eficiencia de hidrosililación. En algunas realizaciones, los polímeros de polioxialquileo insaturados se hidrosililan con una eficiencia de hidrosililación de al menos aproximadamente el 70 %, tal como entre aproximadamente 70% y 95%. Esto incluye polímeros de poli(óxido de alquileo) insaturado hidrosililados con una eficiencia de hidrosililación del 80 al 95% y también incluye polímeros hidrosililados protegidos con una eficiencia de hidrosililación de 85 a 92%. Como se emplea en esta memoria, la "eficiencia de hidrosililación" = $[100 \times ((\text{número de grupos insaturados en el poliol hidrosililado})/(\text{número total de grupos insaturados en el poliol que estaban inicialmente disponibles para la hidrosililación}))]$, y se puede medir usando $^1\text{H-NMR}$. 50 55

Los polímeros de polioxialquileo insaturados se pueden hidrosililar haciendo reaccionar los polímeros de polioxialquileo con un compuesto que tiene un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable en presencia de un catalizador de hidrosililación. 60

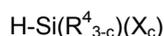
El compuesto que tiene un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable en cada molécula puede representarse mediante la fórmula general (I) que se muestra a continuación:



5 donde R^1 y R^2 son iguales o diferentes, y cada uno representa un grupo alquilo que contiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que contiene 6 a 20 átomos de carbono, o un grupo aralquilo que contiene 7 a 20 átomos de carbono, o un grupo triorganosiloxi representado por R^3SiO y, cuando hay una pluralidad de grupos R^1 o R^2 , estos pueden ser iguales o diferentes; R^3 es un grupo hidrocarbonado univalente que contiene 1 a 20 átomos de carbono y los tres grupos R^3 pueden ser iguales o diferentes entre sí; X representa un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable y, cuando hay dos o más grupos X, estos pueden ser iguales o diferentes entre sí o uno con otro; a representa 0, 1, 2 o 3 y b representa 0, 1, o 2; las b se encuentra en la m de los grupos $\text{Si}(\text{R}^{1-2-b})(\text{X}_b)_0$, pueden ser iguales o diferentes entre sí o uno con otro; y m representa un número entero del 0 al 19 siempre que la relación $a+\sum b \geq 1$ se cumpla.

15 El grupo hidrolizable representado por X puede ser cualquiera de los grupos hidrolizables conocidos en la técnica, por ejemplo, átomos de halógeno y grupos de alcóxi, acilóxi, cetoximato, amino, amido, amida ácido, aminóxido, mercapto y alquenoiloxi. Entre ellos, se prefieren los grupos de alcóxidos, como metoxi, etoxi, propoxi e isopropoxi, debido a su hidrolizabilidad moderada y a la facilidad de su manejo. Uno a tres de estos grupos hidrolizables puede unirse a un átomo de silicio y la suma ($a+\sum b$) es preferiblemente de 1 a 5. Cuando hay dos o más grupos hidrolizables, estos pueden ser iguales o diferentes entre sí o uno con otro. El número de átomos silicio en el grupo sililo reticulable puede ser aproximadamente 1 a 30.

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



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

30 Como ejemplos específicos del compuesto que tiene un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable en cada molécula, se pueden mencionar halosilanos como el triclorosilano, metildiclorosilano, dimetildiclorosilano, fenildiclorosilano, trimetilsiloximetilclorosilano y 1,1,3,3-tetrametil-1-bromodisiloxano; alcoxisilanos como el trimetoxisilano, trietoxisilano, metildietoxisilano, metildimetoxisilano, fenildimetoxisilano, trimetilsiloximetilmetoxisilano y trimetilsiloxidietoxisilano; aciloxisilanos como el metildiacetoxisilano, fenildiacetoxisilano, triacetoxisilano, trimetilsiloximetilacetoxisilano y trimetilsiloxidiacetoxisilano; cetoximatosilanos como el bis(dimetilcetoximato)metilsilano, bis(ciclohexil-cetoximato)metilsilano, bis(dietil-cetoximato)trimetilsiloxisilano, bis(metil-etilcetoximato)metilsilano y tris(acetoximato)silano; alquenoiloxisilanos como metilisopropenoiloxisilano; y similares. Los preferidos entre ellos por la reactividad moderada y facilidad de manejo, son los alcoxisilanos como metildimetoxisilano, trimetoxisilano, metildietoxisilano y trietoxisilano; y los halosilanos como el triclorosilano y el metildiclorosilano.

35 Después de la reacción con un grupo insaturado en forma de hidrosililación, el o los átomos de halógenos en los halosilanos se pueden convertir en otro(s) grupo(s) hidrolizable(s) por reacción con un compuesto que contiene hidrógeno activo, como un ácido carboxílico, oxima, amida o hidroxilamina o un enolato de metal alcalino derivado de una cetona, mediante un método apropiado conocido en la técnica.

40 El catalizador de hidrosililación puede ser cualquiera de esos complejos de metal cuyo metal se selecciona de entre los metales de transición de grupo VIII como el platino, rodio, cobalto, paladio y níquel. Desde el punto de vista de reactividad de hidrosililación, se prefieren el $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, los complejos de platino-divinilsiloxano, los complejos de platino-olefina, metal Pt, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, RhCl_3 , $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, RuCl_3 , IrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , TiCl_4 y similares; siendo más preferidos el $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, los complejos de platino-vinilsiloxano y los complejos de platino-olefina; y siendo particularmente preferidos los complejos de platino-vinilsiloxano y los complejos de platino-olefina. Los complejos de platino-vinilsiloxano, en conjunto, se refieren a compuestos que resultan de la coordinación de un siloxano, polisiloxano o siloxano cíclico intramolecular que contiene vinilo, como un ligando, con un átomo de platino. Como ejemplos típicos del ligando se puede mencionar el 1,1,3,3-tetrametil-1,3-divinilsiloxano y similares. Como ejemplos específicos del ligando de olefina en el complejo de platino-olefina, se puede mencionar el 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno y 1,5-ciclooctadieno. Entre los ligandos mencionados específicamente arriba, desde el punto de vista de la reactividad de hidrosililación se prefieren el 1,1,3,3-tetrametil-1,3-divinilsiloxano y el 1,9-decadieno. El catalizador de hidrosililación a utilizar en la práctica de la invención se puede utilizar solo o se puede usar una combinación de una pluralidad de especies.

La cantidad de catalizador de hidrosililación a utilizarse no está particularmente restringida, pero por lo general es 0,00001 a 1 parte en peso, preferiblemente 0,00005 a 0,05 partes en peso, más preferiblemente 0,0001 a 0,01 partes en peso, basado en el peso del metal en el catalizador, por 100 partes en peso del polímero de polioxialquileno que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula. Cuando la cantidad es inferior a 0,00001 partes en peso, en algunos casos podría no obtenerse la actividad de reacción suficiente y en una cantidad superior a 1 parte en peso podría resultar desfavorable en términos económicos o causar una decoloración del polímero en algunos casos.

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

La temperatura de reacción de hidrosililación no está particularmente restringida, pero puede encontrarse, por ejemplo, dentro de un rango de entre 0° C y 150° C, o dentro de un rango de entre 20° C y 100° C. A temperaturas por debajo de los 0° C, la velocidad de reacción podría ser lenta en algunos casos y, a temperaturas superiores a los 150° C, en algunos casos se podrían producir reacciones secundarias relacionadas con el grupo hidroxilo, el enlace hidrógeno-silicio y/o el grupo sililo reticulable. En una realización, la temperatura de reacción de hidrosililación es de aproximadamente 60° C.

El polímero de polioxialquileno hidrosililado que tiene al menos un grupo sililo reticulable y al menos un grupo hidroxilo en cada molécula (en adelante, denominado "polímero de polioxialquileno hidrosililado") producido mediante el proceso arriba descrito puede reaccionar con agua o humedad atmosférica para producir productos curados reticulables y, por lo tanto, es útil como materia prima o composiciones intermedios de materia prima para selladores, adhesivos, revestimientos y materiales similares o compuestos para uso arquitectónico o industrial. El alto porcentaje de grupo hidroxilo restante de este polímero de polioxialquileno que tiene al menos un grupo sililo reticulable y al menos un grupo hidroxilo en cada molécula es favorable para la introducción de grupos funcionales mediante la esterificación o formación de enlaces uretano, por ejemplo, o para su acoplamiento.

Al someter el polímero de polioxialquileno hidrosililado a reacciones de acoplamiento que utilizan su grupo hidroxilo de conformidad con las realizaciones de la invención, se utiliza un agente de acoplamiento. El agente de acoplamiento que se debe utilizar no está particularmente restringido, siempre y cuando tenga dos o más grupos funcionales capaces de reaccionar con el grupo hidroxilo pero que incluye, entre otros, compuestos de poliisocianato, compuestos de ácido carboxílico polibásico, anhídridos de ácido carboxílico polibásico y derivados del ácido carboxílico polibásico. Además, también se pueden utilizar compuestos que tienen un solo grupo funcional pero son capaces de reaccionar con dos o más grupos hidroxilo y enlazarse con ellos. Estos compuestos incluyen, pero no se limitan a, compuestos de aldehído y compuestos de carbonato, por ejemplo.

Para que los productos curados obtengan características físicas satisfactorias, es preferible que el rendimiento de la reacción de acoplamiento que utiliza el grupo hidroxilo sea lo más alto posible. Según la presente invención, es preferible que la reacción de acoplamiento tenga un rendimiento no inferior al 80 %, más preferiblemente no inferior al 85 %, basado en la proporción de área de los valores obtenidos del análisis de la cromatografía de permeabilidad en geles. Aquí, se utiliza la siguiente fórmula en el método de cálculo para obtener el rendimiento de la reacción de acoplamiento a partir del análisis de la cromatografía de permeabilidad en geles: $(1-X) \times 100$ (%), en donde X es la proporción del área pico que muestra el polímero no acoplado con respecto al área pico que muestra el polímero total.

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

Los ejemplos de isocianatos aromáticos apropiados incluyen los 4,4'-, 2,4' y 2,2'-isómeros de diisocianato de difenilmetano (MDI), mezclas de los mismos y mezclas de MDI poliméricas y monoméricas, 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno (TDI), m- y p-fenilendiisocianato, 2,4-diisocianato de clorofenileno, 4,4'-diisocianato de difenileno, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenil, 3-metildifenil-metano-4,4'-diisocianato y difenileterdiisocianato y 2,4,6-triisocianatotolueno y 2,4,4'-triisocianatodifenileter.

Se pueden utilizar mezclas de isocianatos, como las mezclas de 2,4- y 2,6-isómeros de diisocianatos de tolueno disponibles en el mercado. También se puede utilizar poliisocianato bruto en la práctica de las realizaciones de la invención, como diisocianatos de tolueno bruto obtenido mediante la fosgenación de una mezcla de diamina de

tolueno o el diisocianato de difenilmetano bruto obtenido mediante la fosgenación de difenilamina de metileno bruta. También se pueden utilizar mezclas de TDI/MDI.

5 Los ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen el diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isofozona, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, análogos saturados de los isocianatos aromáticos arriba mencionados, y mezclas de los mismos.

10 Entre los agentes de acoplamiento que se pueden utilizar en la práctica de las realizaciones de la invención, los compuestos de ácido carboxílico polibásico incluyen, pero no se limitan a, ácido adípico, ácido itacónico, ácido imidiacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido glutámico, ácido citracónico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido diparatoiluitartárico, ácido dibenzoiltartárico, ácido sebácico, ácido 3,3'-tiodipropiónico, ácido tiomaléico, ácido dodecanodióico, ácido 1,2-ciclohexanodiaminotetraacético, ácido brasílico, ácido malónico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftalendicarboxílico, ácido 5-hidroxiisofáltico, trimelitato de 1-cianoetil-2-metilimidazol, trimelitato de 1-cianoetil-2-fenilimidazol, trimelitato de 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol, trimelitato de 1-cianoetil-2-undecilimidazol, ácido imidazol-4,5-dicarboxílico, ácido quelidámico, ácido 2,3-pirazindicarboxílico, ácido fólico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido málico, ácido glutámico, ácido aspártico y cistina, entre otros.

20 Entre los agentes de acoplamiento que se pueden utilizar en la práctica de las realizaciones de la invención, los anhídridos de ácido carboxílico polibásico incluyen, pero no se limitan a, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, anhídrido maléico, dianhídrido de ácido 3,3', 4,4'-benzofenonatetracarboxílico, anhídrido trimelítico, anhídrido piromelítico, anhídrido ftálico, anhídrido de ácido tetrabásico de metilciclohexano maleado, anhídrido de endometilentetrahidroftálico, anhídrido cloréndico, anhídrido metilendometilentetrahidroftálico y anhídrido metiltetrahidroftálico, entre otros.

25 Entre los agentes de acoplamiento que se pueden utilizar en la práctica de las realizaciones de la invención, los derivados del ácido carboxílico polibásico incluyen, pero no se limitan a, etoximetilenmalonato dietílico, succinato dietílico, oxalato dietílico, cloruro de fumaroil, hexahidroftalato dialílico, malonato dietílico, isoftalato dialílico, isoftalato dimetilico, tereftalato dimetilico, tereftalato dialílico, trimelitato trialílico, naftalendicarboxilato dimetilico, bis(2-hidroxiethyl)tereftalato, cloruro de o-ftaloil, ftalato dialílico, butilftalil glicolato de butilo, ftalato dimetilico, ftalato dietílico, ftalato dibutílico, ftalato diheptílico, ftalato de di(2-etilhexil), butil bencil ftalato, ftalato de diciohexilo, adipato dioctílico, adipato diisononílico, bis(2-etilhexil)azelato, sebacato dibutílico, acetilcitrato trietilico, maleato dibutílico, fumarato dibutílico, dilauril 3,3'-tiodipropionato, dodecanedioato de etileno, brasilato de etileno, aspartamo, dicloruro de succinilo, dicloruro de oxalilo, dicloruro de o-ftaloilo y dicloruro de adipoil, entre otros.

35 Entre los agentes de acoplamiento que se pueden utilizar en la práctica de las realizaciones de la invención, los compuestos de aldehído incluyen, pero no se limitan a, acroleína, acetaldehído, octilaldehído, glioxal, ácido glioxílico, crotonaldehído, butiraldehído, formaldehído, metacroleína, metilglioxal, p-aminobenzaldehído, 3,4,5-trimetoxibenzaldehído, hidroxibenzaldehído, benzaldehído, 3-aldehídropiridina, furfural, clorobenzaldehído, diclorobenzaldehído, monocloroacetaldehído, trifluorometilbenzaldehído, anisaldehído, aldehído amilcinnámico, aldehído undecilénico, cuminaldehído, cinamaldehído, aldehído ciclamen, 3,4-dimetoxibenzaldehído, decilaldehído, vainillina, hidroxicitronelal, fenilacetaldehído, heliotropina y p-metilfenilacetaldehído, entre otros.

40 Entre los agentes de acoplamiento que se pueden utilizar en la práctica de las realizaciones de la invención, los compuestos de carbonato incluyen, pero no se limitan a, carbonato de etileno, dietilenglicol bis(alil carbonato), carbonato de di-terc-butilo, carbonato dimetilico, carbonato de propileno, carbonato dietílico, carbonato dialílico, etilcarbonato alílico y carbonato difenilico, entre otros.

45 En la práctica de las realizaciones de la invención, el agente de acoplamiento se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 3 moles, más preferiblemente 0,8 a 2 moles, lo más preferiblemente 0,95 a 1,5 moles, expresado en términos de un grupo funcional como un grupo carboxilo o isocianato, por mol del grupo hidroxilo en el polímero de polioxialquileno que contiene por lo menos un grupo sililo reticulable y al menos un grupo hidroxilo.

Los agentes de acoplamiento que se pueden utilizar en la práctica de las realizaciones de la invención se pueden utilizar solos o se puede utilizar una pluralidad de los mismos en combinación.

50 Cuando se utiliza como agente de acoplamiento un compuesto que tiene dos o más grupos isocianato en cada molécula, se pueden hacer reaccionar hasta aproximadamente 5 moles del grupo isocianato con los grupos hidroxilo en cada mol del polímero de polioxialquileno hidrosililado. En tal caso, es posible realizar el acoplamiento al hacer reaccionar un compuesto que tiene dos o más átomos de hidrógeno activo en cada molécula con el grupo isocianato excedente. Por lo tanto, se hace reaccionar el polímero de polioxialquileno que tiene al menos un grupo sililo reticulable y al menos un grupo hidroxilo en cada molécula con un compuesto que tenga dos grupos isocianato o más en cada molécula en cantidades relativas de manera que el grupo isocianato esté en exceso con respecto al grupo hidroxilo, y luego el grupo isocianato sin reaccionar se hace reaccionar con un compuesto que tenga dos o más átomos de hidrógeno activo en cada molécula, en cuyo caso se puede llevar a cabo la reacción de acoplamiento.

Tales compuestos que tienen dos o más átomos de hidrógeno activo en cada molécula incluyen, pero no se limitan a, compuestos que tienen, en cada molécula, dos o más grupos seleccionados del grupo que consiste en grupos amino que contienen hidrógeno enlazado a hidroxilo, mercapto, carboxilo y nitrógeno.

- 5 Tales compuestos incluyen, pero no se limitan a, alcoholes polihídricos como el 3,6-dimetil-4-octino-3,6-diol, 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol, 2,5-dimetil-3-hexano-2,5-diol, 2,5-dimetil-3-hexano-2,5-diol, N-metildietanolamina, triisopropanolamina, trietanolamina, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, octandiol, éter de sorbitol poliglicídilo, ácido glucónico, alfa-monoclorhidrina de glicerol, 1,4-ciclohexandiol, 1,3-dihidroxiacetona, 1,4-dihidroxi-1,4-butanodisulfonato disódico, tartrato diisopropílico, tioglicol, trimetiloletano, trimetilolpropano, glicol neopentílico, butanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexantriol, hexilenglicol, pentaeritritol, 1,5-pentanodiol, polietilenglicol, politetrametileno éter glicol, polipropilenglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, catecol, 1,4-dihidroxi-antraquinona, 1,4-dihidroxi-naftaleno, bisfenol A hidrogenado, 2,3,4-trihidroxibenzofenona, 2,3,5-trimetilhidroquinona, hidroquinona, tereftalato de bis(2-hidroxietil), bis(4-hidroxifenil)sulfona, bisfenol A, p-hidroxifenil alcohol, 4-terc-butilcatecol, 2-terc-butilhidroquinona, ácido protocatecuico, floroglucinol, ácido gálico, galato de laurilo, resorcinol, leuco-1,4-dihidroxi-antraquinona, 1,1'-bi-2-naftol, 2-fenil-4,5-bis(hidroximetil)imidazol, ácido kójico, ácido citrazínico, espiroglicol, tris(2-hidroxietil isocianurato, 5-fluoruracilo, 2-(2-hidroxietoxi)etil 2-hidroxipropil tetrabromofalato, 2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano, polisiloxanos terminados en hidroxilo en ambos extremos, poliparavinilfenol, alcohol polivinílico, beta-1,4-glucosa, 2,2'-metilbis(4-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butilfenol), poli(oxietileno)alquilaminas, poli(oxietileno)alquilamidas, ésteres de ácidos grasos de sorbitano, ácido erisórbico, ácido nordihidroguaiarético, galato de propilo, riboflavina, piridoxina, ácido pantoténico, ácido ascórbico, glicerofosfato, ácido glucónico, glucono-delta-lactona, eritritol, xilitol, xilosa, sorbitol, inosina y arabinosilcitosina; compuestos de politiol como el trimetilolpropano tris(tioglicolato), dimercaptano de triglicol, tetraquis(tioglicolato) de pentaeritritol, tetraquis(tiopropionato) de pentaeritritol, tris(beta tiopropionato) de trimetilolpropano y 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol; compuestos de ácido carboxílico polibásico como el ácido adípico, ácido azobiscianovalérico, ácido itacónico, ácido imi odiaético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido glutárico, ácido succínico, ácido citracónico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido diparatoluoliltartárico, ácido dibenzoiltartárico, ácido sebácico, ácido 3,3'-tiodipropiónico, ácido tiomaléico, ácido dodecanodiólico, ácido trans-1,2-ciclohexanodiaminotetraacético, ácido brasílico, ácido hexahidroftálico, ácido poliacrílico, poli(acrilato de 4-hidroxibutilo), poli(acrilato de 2-hidroxietilo), poli(acrilato de 2-hidroxipropilo), poli(metacrilato de 2-hidroxietilo), poli(metacrilato de 2-hidroxipropilo), ácido malónico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-naftalendicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido 5-hidroxiisoftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido ftálico, trimelitato de 1-cianoetil-2-metilimidazol, trimelitato de 1-cianoetil-2-fenilimidazol, trimelitato de 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol, ácido imidazol-4,5-dicarboxílico, ácido quelidámico, ácido 2,3-pirazindicarboxílico, ácido cloréndico, ácido fólico, ácido aspártico, ácido glutámico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido málico, ácido glicirrético, compuestos de poliaminas como dihidrazida adípica, polímeros acrílicos modificados por aminas primarias, 3,3'-iminobis(propilamina), 3-(metilamino)propilamina, N-metil-3,3'-iminobis(propilamina), etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, carbohidrazida, guanidina, tiourea guanil, 1,4-diaminobutano, diaminopropano, diaminomaleonitrilo, diciandiamida, 3,9-bis(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano, tiocarbohidrazida, tiosemicarbazida, tiourea, dihidrazida dodecanodioica, hexametilendiamina, formamidina, m-xililendiamina, dianisidina, 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-ácido disulfónico, 1,4-diaminoantraquinona, 4,4'-diamino-3,3'-dietildifenilmetano, 4,4'-diaminobenzanilida, diaminodifenil éter, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano, base de tolidina, m-toluilendiamina, fenilendiamina, amidol, paramina, acetoguanamina, 1-(2-aminoetil)piperazina, 2,4-diamino-6-(2-metil-1-imidazolil)-etil-1,3,5-triazina, 1,3-bis(hidrazinocarboetil)-5-isopropilhidantoina, piperazina, benzoguanamina, melamina, 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dicloro-4,4'-diaminobifenil, aminopoliacrilamida, polialilamina y bisbentiamina; compuestos que tienen distintos tipos de hidrógeno activo, como N-(2-aminoetil)etanolamina, N-metiletanolamina, ácido 12-aminododecanóico, 3-amino-1-propanol, monoisopropanolamina, diisopropanolamina, monoetanolamina, dietanolamina, N-carboxi-4,4'-metilbisciclohexilamina, ácido glioxílico, glicilglicina, cisteamina, ácido tioglicólico, 1-tioglicerol, ácido láctico, ácido alfa-hidroxiisobutírico, 2-hidroxietilaminopropilamina, formamidoxima, 2-mercaptoetanol, ácido beta-mercaptopropiónico, ácido p-aminobenzóico, 2-amino-4-clorofenol, 2-aminotiofenol, aminofenol, ácido antranílico, ácido beta-hidroxinaftóico, ácido salicílico, ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico, ácido tiosalicílico, ácido p-hidroxibenzóico, 6-hidroxi-2-ácido naftóico, ácido p-hidroxifenilacético, p-hidroxifenilacetamida, ácido p-hidroxifenilpropiónico, ácido benzílico, ácido mandélico, leuco-1,4-diaminoantraquinona, p-hidroxifenilglicina, ácido 3-carbamoilpirazincarboxílico, (hidroxietil)piperazina, ácido 2-amino-4-clorobenzóico, isoleucina, treonina, triptófano, valina, histidina, fenilalanina, metionina, lisina, aspartamo, alanina, glicina y teanina; agua; amoníaco; y demás. Se pueden utilizar solos o se puede utilizar una pluralidad de los mismos en combinación.

Entre estos, desde el punto de vista de la reactividad se prefieren los compuestos que contienen hidroxilo y los compuestos que contienen aminos; y se prefieren aún más los compuestos que tienen tres o más grupos hidroxilo o grupos amino en cada molécula, como el trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, 1,2,6-hexantriol y la melamina, dado que con ellos se pueden obtener productos poliméricos que demuestran tener una mayor resistencia.

También es posible someter el grupo isocianato excedente a acoplamiento mediante la reacción de formación de anillos isocianurato.

- 5 Cuando, en la práctica de las realizaciones de la invención, el polímero de polioxialquileno hidrosililado se hace reaccionar con un agente de acoplamiento como un compuesto que tiene dos o más grupos isocianato en cada molécula, no siempre es necesario utilizar un catalizador. Sin embargo, se puede utilizar un catalizador para
aumentar la velocidad de reacción o mejorar el grado de conversión. El catalizador que se debe utilizar para llevar a cabo la reacción de acoplamiento utilizando un compuesto poliisocianato incluye, pero no se limita a, los catalizadores mencionados, por ejemplo, en Polyurethanes: Chemistry and Technology, Parte I, Tabla 30, Capítulo 4, Saunders y Frisch, Interscience Publishers, Nueva York, 1963.
- 10 Como catalizadores de reacción para la formación de uretano que se pueden utilizar para llevar a cabo la reacción de acoplamiento utilizando un compuesto de poliisocianato debido a su alta actividad, se prefieren los catalizadores de estaño como el octilato estañoso, estearato estañoso, dioctoato de dibutilestaño, dioleilmaleato de dibutilestaño, dibutilmaleato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-dilauriloxycarbonildiestanoxano, diacetato de dibutilestaño, diacetilacetato de dibutilestaño, bis(o-fenilfenóxido) de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño, bis(trietoxisilicato) de dibutilestaño, diestearato de dibutilestaño, bis(isononil 3-mercaptopropionato) de dibutilestaño, bis(isooctil tioglicolato) de dibutilestaño, óxido de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño y diversatato de dioctilestaño. Además, es preferible el uso de catalizadores de baja actividad contra grupos sililo reticulables y, por lo tanto, por ejemplo, se prefieren particularmente catalizadores de estaño que contienen un átomo de azufre, como bis(isononil 3-mercaptopropionato) de dibutilestaño y bis(isooctil tioglicolato) de dibutilestaño.
- 20 En aquellos casos en donde la reacción de acoplamiento se realiza utilizando un ácido carboxílico polibásico, un anhídrido de ácido carboxílico polibásico, un derivado de ácido carboxílico polibásico, un compuesto de aldehído, un compuesto de carbonato o similares, también se pueden usar los catalizadores conocidos en la técnica para las reacciones respectivas.
- 25 La cantidad de adición de dicho catalizador no se restringe particularmente pero es preferiblemente de 0,0001 a 3 partes en peso, más preferiblemente de 0,001 a 0,5 partes en peso, y lo más preferiblemente de 0,003 a 0,1 partes en peso, cada 100 partes en peso del polímero de polioxialquileno sililado. En una cantidad inferior a 0,0001 partes en peso, no se puede obtener una actividad de reacción suficiente, en tanto que, en una cantidad que supera las 3 partes en peso, la resistencia al calor, la resistencia a la intemperie, la resistencia a la hidrólisis y/o las propiedades físicas similares del polioxialquileno con grupo sililo reticulable obtenido pueden verse afectadas, según
30 corresponda.
- Si bien el uso de un disolvente no es necesario en la reacción de acoplamiento anterior, se puede utilizar un disolvente para disolver uniformemente el catalizador y/o el sustrato, o para controlar la temperatura del sistema de reacción o para facilitar la adición de los componentes del catalizador. Los disolventes adecuados para tales propósitos incluyen, pero no se limitan a, compuestos de hidrocarburos, como hexano, ciclohexano, etilciclohexano, heptano, octano, dodecano, benceno, tolueno, xileno y dodecibenceno; compuestos de hidrocarburos halogenados, como cloroformo, cloruro de metileno, clorobenceno y o-diclorobenceno; y éteres, como éter etílico, tetrahidrofurano y éter dimetílico del etilenglicol, entre otros.
- 35 Los métodos de las realizaciones de la invención no requieren ninguna etapa de tratamiento ni ninguna etapa de purificación ya sea antes o después de la reacción de hidrosililación, ni antes o después de la reacción de acoplamiento que utiliza el grupo hidroxilo. Sin embargo, no se excluye la aplicación de alguna etapa de tratamiento o purificación por una razón particular.
- Dado que el método de producción de la invención no requiere ninguna etapa de purificación, la serie de etapas de reacción desde la producción de polímero de polioxialquileno por polimerización hasta la reacción de acoplamiento puede realizarse sucesivamente en un mismo reactor.
- 45 Los polímeros de polioxialquileno sililados obtenidos por el método de producción según las realizaciones de la invención pueden resultar en productos curados reticulables por reacción con agua o la humedad en la atmósfera y son útiles como materias primas o productos intermedios de materia prima para usar en composiciones selladoras, composiciones adhesivas, revestimiento y similares composiciones de uso arquitectónico o industrial.
- 50 Las realizaciones de la invención, que tienen la constitución mencionada anteriormente, permiten obtener convenientemente, a partir de un polímero de polioxialquileno que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula, un polímero de polioxialquileno sililado con al menos un grupo sililo reticulable y al menos un grupo hidroxilo en cada molécula o un polímero de polioxialquileno con grupo sililo reticulable, sin necesidad de eliminar el catalizador de complejos de cianuro metálico doble derivado del proceso o tratar el catalizador de cianuro metálico doble. En consecuencia, se puede omitir la etapa de purificación o
55 tratamiento pertinente y se puede simplificar notablemente el proceso de producción. El polímero de polioxialquileno sililado que se obtiene de esta manera muestra una elevada tasa de introducción de grupos sililo reticulables y un alto porcentaje de grupos hidroxilo remanentes y, por lo tanto, es adecuado para su uso en la introducción o el acoplamiento de grupos funcionales adicionales utilizando el grupo sililo reticulable y/o el grupo hidroxilo. El polímero de polioxialquileno reticulable obtenido proporciona propiedades físicas satisfactorias cuando se utiliza como materia
60 prima en composiciones de sellado o adhesivas. Asimismo, el polímero se puede almacenar de forma estable

durante un período prolongado. Además, puesto que no es necesaria ninguna etapa de purificación o tratamiento adicional de la materia prima, las reacciones desde la polimerización hasta el acoplamiento pueden realizarse continuamente en un único recipiente de reacción.

5 Ejemplos

Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar las realizaciones de la invención, pero no tienen por objeto limitar su alcance. Todas las partes y los porcentajes son por peso, a menos que se indique lo contrario.

Se utilizaron los siguientes materiales:

10	PGME	Un éter monoalílico de propilenglicol. El PGME tenía un contenido alílico de 13,1 % (0,998 mol de monol insat./mol de monol) y un índice de OH de 266,2 o 8,067 % de OH.
15	Catalizador DMC	Un catalizador basado en hexacianocobaltato de cinc preparado como se describe en la Patente de EE. UU. nº 5.482.908. El agente complejante es una combinación de terc-butanol y polipropilenglicol.
	Óxido de propileno	99,9 % de pureza, disponible en The Dow Chemical Company.
	Catalizador de Karstedt	Platino-divinitetrametildisiloxano y xileno como disolvente portador, la carga de Pt en el catalizador es del 2 % del peso. Disponible en Gelest, Inc.
20	Metildietoxisilano	Disponible en Gelest, Inc.
	Metildimetoxisilano	Disponible en Gelest, Inc.
25	ISONATE [*] 50-OP	Una mezcla de 50 % de 4,4'-metileno difenil isocianato, 50 % de 2,4'-metileno difenil isocianato, con una funcionalidad de 2,0 y un peso equivalente de 125 g/equivalente disponible en The Dow Chemical Company.
30	PAPI [*] 27	Un MDI (polimetileno polifenil isocianato) polimérico, disponible en The Dow Chemical Company, que tiene una funcionalidad de aproximadamente 2,7, un peso equivalente de isocianato de aproximadamente 134, y un contenido de NCO en peso de aproximadamente 31,4 %.
	DABCO T-12	Un catalizador de estaño disponible en Air Products.
	Polvo de ZnCl ₂ anhidro	Disponible en Alfa Aesar.

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

Métodos de ensayo

35 La resistencia a la tracción se midió de acuerdo con el ensayo estándar ASTM D1708. La elongación a la rotura se midió de acuerdo con el ensayo estándar ASTM D1708. El Módulo Secante 100 % se midió de acuerdo con el ensayo estándar ASTM D1708.

Alcoxilación de éter monoalílico de propilenglicol

40 Se añadió el catalizador DMC (0,3207 g) al PGME (235,68 g). La mezcla se dispersó durante un minuto con un mezclador de alta velocidad Ultra Turrax y, luego, se cargó en un reactor de presión de 9 l previamente purgado con nitrógeno. El contenido del reactor se calentó con agitación a 135° C, y, luego, se dosificó el monómero de óxido de propileno (5.390 g) a 5-7 gramos/min en el reactor a 135° C. Una vez terminada la alimentación de óxido de propileno, el reactor se agitó a la temperatura de reacción durante 1 hora más para digerir el óxido sin reaccionar. Aproximadamente, 1 kg del éter monoalílico de propilenglicol alcoxilado (APGME-1) se sacó del reactor de presión y se reservó para su uso posterior. APGME-1 tiene un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 5.000.

45 El contenido restante de los contenidos del reactor (4.688 g) se hizo reaccionar adicionalmente con una segunda alimentación de óxido de propileno (455 g) a 135° C, seguido de una solución de digestión para consumir el óxido de propileno sin reaccionar. Aproximadamente 1 kg del éter monoalílico de propilenglicol alcoxilado adicional (APGME-2) se sacó del reactor de presión y se reservó para su uso posterior. APGME-2 tiene un peso molecular promedio numérico de 5.500.

50

Luego, el contenido restante del reactor (4.256 g) se hizo reaccionar adicionalmente con una tercera alimentación de óxido de propileno (385 g) a 135° C, seguido de una digestión para consumir el óxido de propileno sin reaccionar. El éter monoalílico de propilenglicol alcoxilado adicional (APGME-3) se sacó del reactor. La concentración final de DMC en APGME-3 se determinó de manera experimental en 41 ppm de acuerdo con la espectroscopia de absorción atómica. APGME-3 tiene un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 6.000.

Se sintetizó otro lote de éter monoalílico de propilenglicol alcoxilado con poli(óxido de alquileo) (APGME-4) utilizando el mismo método de preparación descrito anteriormente para APGME-1. Se añadió el catalizador DMC (0,875 g) al PGME (1.003,62 g). La mezcla se dispersó durante un minuto con un mezclador de alta velocidad Ultra Turrax y, luego, se cargó en un reactor de presión de 9 l previamente purgado con nitrógeno. Los contenidos del reactor se calentaron con agitación a 135° C, y, luego, se dosificó el monómero de óxido de propileno (1.060 g) a 5-7 gramos/min en el reactor a 135° C. Una vez terminada la alimentación de óxido de propileno, el reactor se agitó a la temperatura de reacción durante 1 hora más para digerir el óxido sin reaccionar. La concentración de DMC en APGME-4 se determinó de manera experimental en 281 ppm. 6.000 OH.

Hidrosililación de éteres monoalílicos de propilenglicol alcoxilados

Ejemplo 1

Se cargó APGME-3 (102,28 g) en un reactor de vidrio de 250 ml, equipado con purga continua de nitrógeno, una manta eléctrica y un termopar. Después se calentó el reactor a 68° C y se añadió el catalizador de Karstedt (0,112 g). Se añadió metildietoxisilano (2,15 g) y se permitió que se produjera la reacción de hidrosililación a 70-75° C durante 15 min. Los resultados de ¹H-NMR mostraron una eficiencia de hidrosililación del 80,2 %. La eficiencia de hidrosililación se calculó integrando los picos de ¹H-NMR correspondientes al grupo metilo reactivo y no reactivo que está unido covalentemente a un átomo de Si.

Ejemplo 2

Se cargó APGME-3 (58,63 g) en un reactor de vidrio de 250 ml, equipado con purga continua de nitrógeno, una manta eléctrica y un termopar. El reactor se calentó a 50° C y la temperatura del reactor se controló cuidadosamente. Posteriormente, se añadieron metildimetoxisilano (0,96 g) y catalizador de Karstedt (0,06 g). Se siguió la conversión de la reacción utilizando ¹H-NMR durante un período de 30 minutos. La conversión a los 15 minutos fue del 95,4 %.

Ejemplos 3-15

Se cargó éter monoalílico de propilenglicol alcoxilado (100 g) en un reactor de vidrio de 250 ml, equipado con purga continua de nitrógeno, una manta eléctrica y un termopar. El éter monoalílico de propilenglicol alcoxilado utilizado se indica en la Tabla 1. El reactor se calentó a la temperatura indicada en la Tabla 1. La reacción de hidrosililación se inició inyectando metildimetoxisilano (1,8 g) y la cantidad calculada de catalizador de Karstedt; véase la Tabla 1 para obtener más detalles. Se permitió que la reacción prosiguiera durante 1 hora. La mezcla de la reacción se analizó utilizando ¹H-NMR.

Tabla 1

Ejemplo	Éter monoalílico de propilenglicol alcoxilado	Contenido de catalizador de DMC de APGME (ppm)	Temperatura (° C)	Catalizador de Karstedt (ppm)	Relación de hidrosililación (%)
3	APGME-3	41	50	550	90
4	APGME-4	281	50	550	86
5	APGME-3/APGME-4, en una relación de peso de 5,9/4,1	140	50	550	93
6	APGME-3/APGME-4, en una relación de peso de 5,9/4,1	140	50	100	82
7	APGME-3/APGME-4, en una relación de peso de 5,9/4,1	140	50	1000	75
8	APGME-3	41	25	1000	75
9 *	APGME-3	41	25	100	40
10 *	APGME-4	281	25	1000	63

Ejemplo	Éter monoalílico de propilenglicol alcoxilado	Contenido de catalizador de DMC de APGME (ppm)	Temperatura (° C)	Catalizador de Karstedt (ppm)	Relación de hidrosililación (%)
11	APGME-3/APGME-4, en una relación de peso de 5,9/4,1	140	80	550	81
12	APGME-4	281	80	100	76
13	APGME-3	41	80	100	83
14	APGME-3	41	80	1000	76
15	APGME-4	281	80	1000	72

*Comparativo

5 Como se observa en la Tabla 1, el monol alilo con 41, 140 y 281 ppm de catalizador DMC dio como resultado conversiones de hidrosililación similares. Por lo tanto, la hidrosililación de un polímero de poli(óxido de alquileo) terminalmente insaturado no depende de la concentración de DMC.

Reacción de isocianato de éteres monoalílicos de propilenglicol alcoxilados hidrosililados

Ejemplo 16

10 Se añadió ISONATE 50-OP (1,08 g) al reactor que contenía el producto hidrosililado del Ejemplo 2, junto con el catalizador de DABCO T-12 (0,05 g) para hacer la reacción de acoplamiento: reacción de hidroxilo con isocianato. El reactor se calentó a 60° C durante 1 hora y la conversión completa de isocianato se confirmó mediante FTIR. El producto final se curó en condiciones ambientales durante 10 días. Las propiedades físicas se midieron en muestras que tenían un ancho de 0,47 cm (0,187 pulgadas), una longitud de 3810 cm (1,500 pulgadas) y un espesor de 0,035 cm (0,014 pulgadas). La resistencia a la tracción fue de $2,45 \cdot 10^5$ Pa (35,5 psi), la elongación a la rotura fue de 679,7 % y el Módulo Secante 100 % fue de $2,95 \cdot 10^4$ Pa (4,278 psi).

15 Ejemplo 17

20 Se añadió PAPI (0,78 g) a un reactor que contenía el producto hidrosililado del Ejemplo 1 (53,8 g), junto con el catalizador de DABCO T-12 (0,02 g), para hacer la reacción de acoplamiento. El reactor se calentó a 60° C durante 1 hora y la conversión completa de isocianato se confirmó mediante FTIR. El producto final se curó en condiciones ambientales durante 10 días. Las propiedades físicas se midieron en muestras que tenían un ancho de 0,47 cm (0,187 pulgadas), una longitud de 3810 cm (1,500 pulgadas) y un espesor de 0,035 cm (0,014 pulgadas). La resistencia a la tracción fue de $3,8 \cdot 10^5$ (55,2 psi), la elongación a la rotura fue de 368 % y el Módulo Secante 100 % fue de $1,52 \cdot 10^5$ (22 psi).

25 Aunque el presente está dirigido a realizaciones de la presente invención, se pueden idear otras realizaciones o realizaciones adicionales de la invención sin apartarse de su alcance básico, y el alcance de la misma está determinado por las reivindicaciones que figuran a continuación.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de un polímero de polioxialquileno hidrosililado que tiene al menos un grupo sililo reticulable y al menos un grupo hidroxilo en cada molécula, el cual comprendiendo el método:
- 5 proporcionar un polímero de polioxialquileno que tenga al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula, en donde el polímero de polioxialquileno incluye un complejo de cianuro metálico doble de impureza mezclado en él y en el que el polímero de polioxialquileno no ha sido tratado con un compuesto de coordinación de metales y no se ha purificado para eliminar significativamente el complejo de cianuro metálico doble de impureza; y
- 10 agregar al polímero de polioxialquileno un compuesto que tenga un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable en cada molécula, y un catalizador de hidrosililación para y así llevar a cabo una reacción de hidrosililación, donde la reacción de hidrosililación se realiza en ausencia de un compuesto de coordinación de metales y la reacción de hidrosililación tiene una eficiencia de al menos 70 % como se determina mediante $^1\text{H-NMR}$.
- 15 2. Un método de producción de un polímero de polioxialquileno con grupo sililo reticulable, comprendiendo el método:
- (a) contemplar un polímero de polioxialquileno que tenga al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula, en donde el polímero de polioxialquileno incluye un complejo de cianuro metálico doble de impureza mezclado en él y en el que el polímero de polioxialquileno no ha sido tratado con un compuesto de coordinación de metales y no se ha purificado para eliminar significativamente el complejo de cianuro metálico doble de impureza; y
- 20 agregar después al polímero de polioxialquileno un compuesto que tenga un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable en cada molécula, y un catalizador de hidrosililación para así llevar a cabo una reacción de hidrosililación, donde la reacción de hidrosililación se realiza en ausencia de un compuesto de coordinación de metales y la reacción de hidrosililación tiene una eficiencia hidrosililación de al menos 70 % como se determina mediante $^1\text{H-NMR}$; y
- 25 (b) hacer una reacción de acoplamiento que involucre el grupo hidroxilo que se produce en el polímero.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde el complejo de cianuro metálico doble es un complejo que contiene hexacianocobaltato de cinc y está presente en una cantidad de entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 1000 ppm sobre la base del peso del polímero de polioxialquileno.
- 30 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el complejo de cianuro metálico doble incluye un agente complejante orgánico, en donde el agente complejante orgánico es al menos uno de los siguientes: etanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, 2-butanol, terc-butanol o trimetilolpropano.
- 35 5. El método de la reivindicación 4, en donde el agente complejante orgánico comprende terc-butanol.
6. El método de la reivindicación 5, en donde el agente complejante orgánico comprende, además, polipropilenglicol.
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el polímero de polioxialquileno tiene una concentración de iones de cinc libres de menos de aproximadamente 0,10 partes por cien de la cantidad de polímero de polioxialquileno.
- 40 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el catalizador de hidrosililación es un complejo que contiene platino.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el rendimiento de hidrosililación no es inferior al 70 % sobre la base del grupo insaturado, y el porcentaje de grupo hidroxilo restante después de la reacción de hidrosililación no es inferior al 80 %, en comparación con el contenido del grupo hidroxilo antes de la reacción de hidrosililación.
- 45 10. El método de la reivindicación 2, en donde la reacción de acoplamiento se hace a una temperatura no inferior a 50° C.
- 50 11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde el polímero de polioxialquileno que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula tiene un peso molecular promedio numérico no inferior a 3.000.

12. El método de la reivindicación 2, en donde la reacción de acoplamiento se hace con un polímero de polioxialquileno que tiene al menos un grupo sililo reticulable y al menos un grupo hidroxilo en cada molécula, y un compuesto que tiene al menos dos grupos isocianato en cada molécula.
- 5 13. El método de la reivindicación 2 o 12, en donde la reacción de acoplamiento se realiza utilizando un catalizador de estaño como catalizador.
- 10 14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 2, 12 o 13, en donde la reacción de acoplamiento se hace después de hacer reaccionar un polímero de polioxialquileno que tiene al menos un grupo sililo reticulable y al menos un grupo hidroxilo en cada molécula con un compuesto que tenga al menos dos grupos isocianato en cada molécula en una relación de cantidad relativa tal que el grupo isocianato esté en exceso con respecto al grupo hidroxilo, al hacer que el grupo isocianato sin reaccionar, reaccione adicionalmente con un compuesto que tenga al menos dos átomos de hidrógeno activo en cada molécula.