

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 384**

51 Int. Cl.:

C07C 217/28 (2006.01)
C07C 43/178 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/62 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 59/14 (2006.01)
C08G 59/22 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2014** **E 14184099 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018** **EP 2995609**

54 Título: **Alquenil éter polioles**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.03.2018

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE y
MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.
(50.0%)

72 Inventor/es:

TADEN, ANDREAS;
LANDFESTER, KATHARINA y
KIRSCHBAUM, STEFAN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 661 384 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

Alquenil éter polioles

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar alquenil éter polioles y, aparte de eso, se dirige a alquenil éter polioles que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, así como su uso para la síntesis de oligómeros o polímeros reticulables por radiación mediante reacciones de poliadición o policondensación, en particular para la síntesis de poliésteres, poliéteres, poliuretanos y poliureas curables por UV, así como los polímeros curables por UV obtenibles de esta manera.

10 Los procedimientos de polimerización catiónicos, en particular iniciados por radiación de alta energía como, por ejemplo, radiación electromagnética ultravioleta (UV) o radiación por haz de electrones (EB, por sus siglas en inglés), se conocen en el estado de la técnica y se emplean cada vez con más frecuencia en procesos de producción industriales para una pluralidad de productos, entre ellos adhesivos y colas, composiciones de recubrimiento y muchos otros. Además, se han conocido procedimientos de iniciación de baja energía para la polimerización catiónica, por ejemplo, a base de luz visible. Los sistemas mencionados en último lugar se usan menos actualmente y se encuentran aún parcialmente en desarrollo. Los procedimientos de polimerización catiónica están típicamente exentos de disolventes, son eficientes en cuanto a la energía, respetuosos con el medio ambiente y adecuados para desarrollos de proceso automatizados. Una visión de conjunto detallada sobre los procedimientos de polimerización catiónicos se encuentra en Matyjaszewski, K. Hrsg., *Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis, and Applications*. (In: *Plast. Eng.* (N. Y.), 1996; 35, editorial Dekker). Una visión de conjunto sobre la polimerización catiónica curable por UV se proporciona, por ejemplo, por M. Sangermano, N. Razza y J. V. Crivello (*Macromol. Mater. Eng.*, 2014, 299, p. 775-793). Entre las ventajas normalmente reconocidas de la polimerización catiónica se incluyen en particular la tolerancia de oxígeno (atmosférico) así como la posibilidad de una reacción continua tras la iniciación. En la bibliografía pertinente, este comportamiento también se denomina "dark curing" ("curado oscuro"), y determina el curado continuo del material polimerizable tras la iniciación de choque realizada, por ejemplo, por UV, EB o golpe de calor, incluso en ausencia de radiación electromagnética, haces de electrones o aporte de calor incrementado. Este comportamiento de "curado oscuro" resulta especialmente ventajoso para una pluralidad de procesos de ensamblaje técnicos.

30 Generalmente, estos procedimientos compiten con procedimientos de polimerización en cadena radicales iniciador por radiación electromagnética o EB, cuyo rendimiento, y la aplicabilidad de la que va acompañado, sufre por la naturaleza sensible al oxígeno del mecanismo de polimerización radical.

35 Con respecto a la polimerización catiónica, los alquenil éteres se conocen por su alta reactividad y, por eso, sirven como precursores monoméricos. Los precursores monoméricos funcionalizados con alquenil éteres tienen una serie de ventajas: a causa de su alta reactividad, se curan rápidamente, son más bien inodoros y presentan buenas propiedades de durabilidad y de adherencia. Aparte de eso, por la alta reactividad pueden tolerar en su mayor parte una pluralidad de grupos funcionales como, por ejemplo, grupos uretano, y se alternan menos fácilmente por reacciones secundarias en la polimerización.

45 Epóxidos y oxetanos también son precursores reactivos adecuados para procedimientos de polimerización catiónicos, pero a menudo necesitan un "empuje" térmico tras la propia inicialización para aumentar la velocidad de polimerización y la conversión. Aunque los epóxidos y oxetanos también se incluyen entre los compuestos catiónicamente polimerizables más reactivos, la reacción se altera o incluso se deja paralizada por una mayor diversidad de grupos funcionales. Así, se conoce que, en el caso de los epóxidos y oxetanos, una polimerización catiónica o la reticulación tiende a paralizarse prematuramente en presencia de grupos uretano.

50 Generalmente, es importante tener en cuenta que los compuestos (curados por radiación) de bajo peso molecular, ya sean polimerizables por radical y/o catiónicamente, no se consideran para numerosas aplicaciones o por el contrario presentan considerables desventajas. Por el bajo peso molecular, aquellos compuestos presentan a menudo ya a bajas temperaturas una presión de vapor apreciable y, por lo tanto, pueden actuar como "compuestos orgánicos volátiles" (VOC, por sus siglas en inglés). La volatilidad de las sustancias resulta problemática para la contaminación del medio ambiente (emisiones por evaporación) así como para distintas cuestiones de salud y seguridad (resorción a través de las vías respiratorias, la piel, la digestión, etc./formación de mezclas inflamables/etc.). Otra limitación esencial es la ajustabilidad insuficiente de las propiedades reológicas o mecánicas de tales materiales de bajo peso molecular antes del propio curado.

60 Por esta razón, en el estado de la técnica se utilizan habitualmente oligómeros o polímeros que pueden eludir en su mayor parte las problemáticas provocadas por presión de vapor o viscosidad de aplicación. En este contexto, están muy extendidos los poliuretanos o prepolímeros de poliuretano (PU), que se pueden ajustar a través de un amplio intervalo de propiedades, y están funcionalizados por grupos radicalmente reactivos. A este respecto, lo más corriente es una funcionalización, preferentemente terminal, mediante grupos acrilato o metacrilato. Los materiales correspondientes se denominan frecuentemente de forma abreviada PUA o PUMA. En el caso de estos compuestos, resulta desventajosa la reacción de reticulación sensible al aire o al oxígeno en principio condicionada. Como

desventaja adicional, pueden mencionarse bajos grados de reticulación, en particular durante el uso de compuestos PUA o PUMA lineales terminalmente funcionalizados.

Además, en el estado de la técnica se conocen oligómeros o polímeros funcionalizados con alqueni éter terminalmente funcionalizados que se pueden polimerizar catiónicamente y no están sujetos a ninguna inhibición de oxígeno. Los correspondientes sistemas completamente polimerizados muestran una densidad de reticulación más bien baja, puesto que típicamente reaccionan entre sí exclusivamente los grupos terminales. Por eso, las propiedades mecánicas del polímero deseado, o del producto correspondiente que contiene polímero, pueden verse influidas solo bajo ciertas condiciones y dentro de un cierto margen.

Consecuentemente, existe la necesidad de un sistema mejorado en comparación con el estado de la técnica que pueda proporcionar altas densidades de reticulación por polimerización catiónica. Además, este sistema debería presentar presión de vapor apenas apreciable, así, no estar incluido entre las directrices usuales de VOC, así como permitir, en principio, en un amplio intervalo, el ajuste de propiedades reológicas y mecánicas ya antes de la polimerización catiónica y permitir, por lo tanto, una adaptación a una pluralidad de aplicaciones.

Por una alta densidad de reticulación que va a conseguirse, las propiedades mecánicas de los correspondientes polímeros o de los productos que contienen polímeros, por ejemplo, adhesivos y colas, así como composiciones de recubrimiento, pueden verse influidas en el sentido de que, según las necesidades, pueden diferir más o menos drásticamente de las propiedades mecánicas de los prepolímeros usados.

Ahora se ha descubierto que los polioles funcionalizados con alqueni éteres representan precursores excelentes para numerosos compuestos catiónicamente polimerizables que pueden prepararse en particular a través de reacciones de policondensación y poliadición. A su vez, estos compuestos catiónicamente polimerizables permiten, según la estructura y el grado de funcionalización, un buen control sobre la densidad de reticulación en los sistemas poliméricos resultantes tras el curado catiónico.

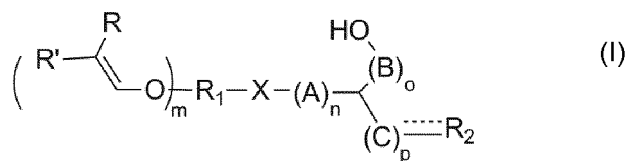
Los alqueni éter polioles preparados de acuerdo con la invención pueden servir como sustancias de partida para la síntesis de oligómeros y polímeros que son accesibles a través de procedimientos de poliadición o reacciones de policondensación. Los polímeros obtenibles de esta manera incluyen, por ejemplo, poliésteres, poliéteres, poliuretanos y poliureas. Las funcionalidades de alqueni éter posibilitan otras reacciones de funcionalización, de reticulación y de polimerización, por ejemplo, polimerización catiónica o incluso copolimerización radical, de los polioles y sus productos de reacción. Como otros ejemplos también pueden mencionarse adición de tiol-eno o incluso formación de acetal.

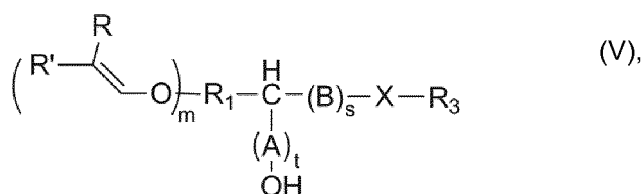
En particular, los polioles funcionalizados con alqueni éteres preparados de acuerdo con la invención posibilitan la síntesis de nuevas estructuras de poliuretano que pueden reticularse en mecanismos de polimerización catiónicos posteriores por la acción de radiación electromagnética, en particular radiación UV, o la acción de EB. En la siguiente descripción, no se sigue diferenciando explícitamente entre radiación electromagnética o radiación EB, sino que el término UV se usa como sinónimo para la radiación capacitada para iniciar. Sin embargo, resulta evidente que, en las formas de realización descritas, puede usarse otra radiación capaz de iniciar en lugar de la radiación UV. Asimismo, las formas de realización de este tipo entran dentro del alcance de la presente invención.

Por eso, un primer objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar un alqueni éter poliol que contiene al menos un grupo alqueni éter, en particular un grupo éter 1-alqueni, y al menos dos grupos hidroxilo (-OH), por

- A) reacción de un alqueni éter, que contiene al menos un grupo alqueni éter y al menos un grupo funcional seleccionado de -OH, -COOH, -SH, -NH₂ y sus derivados, con (i) un epóxido o (ii) un carbonato cíclico o derivado del mismo; o
- B) reacción de un alqueni éter, que contiene al menos un grupo alqueni éter y al menos un grupo funcional seleccionado de (i) grupos epoxi y (ii) grupos carbonato cíclicos o derivados de los mismos, con un alcohol, tiol, un ácido carboxílico o una amina o derivados de los anteriormente mencionados.

Además, la presente invención se dirige a alqueni éter polioles de la fórmula (I) o (V)



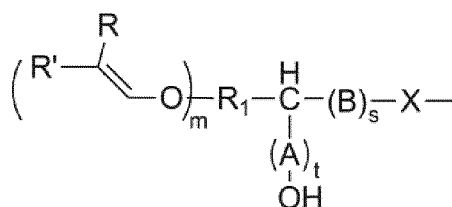


en la que

5 R_1 es un alquilo al menos divalente lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno,

10 R_2 es un alquilo opcionalmente divalente o polivalente, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno, opcionalmente con al menos un grupo -OH,

15 R_3 es un alquilo opcionalmente divalente o polivalente, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno, o un (poli)alquilenglicol de la fórmula $-\text{O}[\text{CHR}_a\text{CH}_2\text{O}]_b-\text{R}_b$, en la que R_a es H o un resto alquilo C_{1-4} , R_b es -H o



y b es de 1 a 100,

20 en la fórmula (I), X representa O, S, $\text{C}(=\text{O})\text{O}$, $\text{OC}(=\text{O})\text{O}$, $\text{C}(=\text{O})\text{OC}(=\text{O})\text{O}$, NR_x , $\text{NR}_x\text{C}(=\text{O})\text{O}$, $\text{NR}_x\text{C}(=\text{O})\text{NR}_x$ o $\text{OC}(=\text{O})\text{NR}_x$,

en la fórmula (V), X representa O, S, $\text{OC}(=\text{O})$, $\text{OC}(=\text{O})\text{O}$, $\text{OC}(=\text{O})\text{OC}(=\text{O})$, NR_z , $\text{NR}_z\text{C}(=\text{O})\text{O}$, $\text{NR}_z\text{C}(=\text{O})\text{NR}_z$ o $\text{OC}(=\text{O})\text{NR}_z$,

25 cada R y R' está seleccionado independientemente de H, alquilo C_{1-20} y alqueno C_{2-20} , siendo en particular uno de R y R' H y el otro alquilo C_{1-4} o ambos H,

cada A, B y C está seleccionada independientemente de $\text{CR}''\text{R}'''$,

30 R'' y R''' están seleccionados independientemente de H, un grupo funcional, como, por ejemplo, -OH, -NH₂, -NO₂, -CN, -OCN, -SCN, -NCO, -SCH, -SH, -SO₃H o -SO₂H, y un resto orgánico, en particular H y alquilo C_{1-20} , o R'' y R''' , juntos o con el átomo de carbono al que están unidos, son un resto orgánico, o dos de R'' y R''' que están unidos a átomos de carbono adyacentes forman juntos un enlace para conformar un enlace doble entre los átomos de carbono adyacentes,

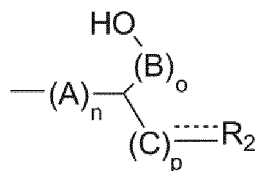
----- es un enlace simple o doble, en la que si es un enlace doble, el átomo de carbono que está unido al R_2 solo porta un sustituyente R'' o R''' ,

m es un número entero de 1 a 10, preferentemente 1,

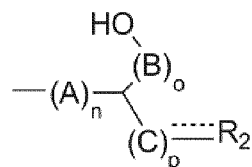
35 n, n u o son, respectivamente, 0 o un número entero de 1 a 10, en la que $n+p+o=1$ o más, en particular 1 o 2,

s y t son, respectivamente, 0 o un número entero de 1 a 10, en la que $s+t=1$ o más, en particular 1 o 2,

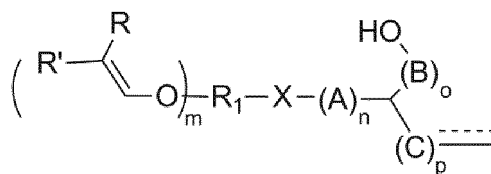
R_x es H o



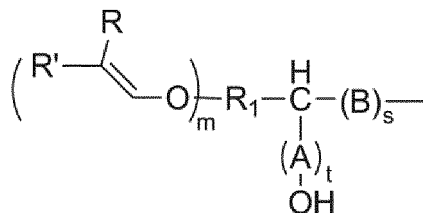
40 en la que, si X no es NR_x , con $\text{R}_x =$



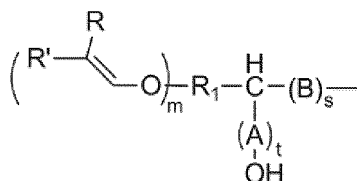
R₂ presenta al menos un sustituyente que está seleccionado de -OH y



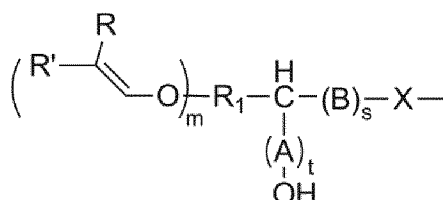
5 y
R_z es H o



10 en la que, si X no es NR_z con R_z =



15 R₃ presenta al menos un sustituyente que está seleccionado de -OH y



20 Aparte de eso, la presente invención se dirige a alqueni éter polioles, en particular aquellos de la fórmula (I) o (V) que pueden obtenerse según un procedimiento de acuerdo con la presente invención.

25 Otro aspecto de la invención se refiere al uso de los alqueni éter polioles descritos en el presente documento para la síntesis de oligómeros o polímeros reticulables por UV mediante reacciones de poliadición o policondensación, en particular para la síntesis de poliésteres, poliéteres, poliuretanos y poliureas curables por UV, más preferentemente poliuretanos curables por UV o procedimientos correspondientes.

30 Finalmente, otro aspecto de la presente invención es un polímero curable por UV obtenible de acuerdo con el uso/procedimiento descrito anteriormente, en particular un polímero de poliuretano curable por UV que puede obtenerse por la reacción de al menos un alqueni éter poliol de la presente invención con un poliisocianato.

35 "Alqueni éter poliol", como se usa en el presente documento, designa compuestos que contienen al menos un grupo de la fórmula -O-alqueni y al menos dos grupos hidroxilo. Resulta preferente que el alqueni éter poliol comprenda un resto orgánico al estén unidos tanto el grupo alqueni éter como los grupos hidroxilo, es decir, los grupos hidroxilo no están unidos al grupo alqueni. Aparte de eso, resulta preferente que el grupo alqueni éter sea un grupo 1-alqueni éter, es decir, el enlace doble C-C es adyacente al átomo de oxígeno.

El término "alquilo", como se usa en el presente documento, designa un resto hidrocarburo saturado, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, en particular restos de la fórmula C_nH_{2n+1}.

40 Ejemplos de restos alquilo incluyen, sin estar limitados a estos, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, n-hexilo y similares. "Heteroalquilo", como se usa en el presente documento, designa restos alquilo en los que al menos un átomo de carbono está sustituido por un heteroátomo como, en particular, oxígeno,

nitrógeno o azufre. Ejemplos incluyen, sin limitación, éteres y poliéteres, por ejemplo, éter dietílico, óxido de polietileno, óxido de polipropileno u óxido de politetrametileno.

5 El término "alqueno", como se usa en el presente documento, designa un resto hidrocarburo, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, que contiene al menos un enlace doble C-C.

10 "Sustituido", como se usa en el presente documento en particular en relación con grupos alquilo y heteroalquilo, hace referencia a compuestos en los que uno o varios átomos de carbono y/o de hidrógeno están sustituidos por otros átomos o grupos. Sustituyentes adecuados incluyen, sin estar limitados a estos, -OH, -NH₂, -NO₂, -CN, -OCN, -SCN, -NCO, -SCH, -SH, -SO₃H, -SO₂H, -COOH, -CHO y similares.

15 El término "resto orgánico", como se usa en el presente documento, hace referencia a cualquier resto orgánico que contiene átomos de carbono. Los restos orgánicos pueden derivarse en particular de hidrocarburos, pudiendo estar sustituido cualquier átomo de carbono o de hidrógeno por otros átomos o grupos. Los restos orgánicos en el sentido de la invención contienen, en distintas forma de realización, de 1 a 1000 átomos de carbono.

"Epóxido", como se usa en el presente documento, designa compuestos que contienen un grupo epoxi.

20 "Carbonato cíclico", como se usa en el presente documento, designa compuestos cíclicos que contienen el grupo -O-C(=O)-O- como compuesto anular.

El término "alcohol" designa un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo hidroxilo (-OH).

25 El término "amina" designa un compuesto orgánico que comprende al menos un grupo amino primario o secundario (-NH₂, -NHR).

El término "tiol" o "mercaptano" designa un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo tiol (-SH).

30 El término "ácido carboxílico" designa un compuesto que contiene al menos un grupo carboxilo (-C(=O)OH).

35 El término "derivado", como se usa en el presente documento, designa un compuesto químico que está modificado con respecto a un compuesto de referencia por una o varias reacciones químicas. En relación con los grupos funcionales -OH, -COOH, -SH y -NH₂ o las clases de compuesto de los alcoholes, ácidos carboxílicos, tioles y aminas, el término "derivado" comprende en particular los correspondientes grupos/compuestos iónicos y sus sales, es decir, alcoholatos, carboxilatos, tiolatos y compuestos (de nitrógeno cuaternario) de amonio. En relación con los carbonatos cíclicos, el término "derivado" comprende en particular los derivados de tiol, descritos de forma más detallada a continuación, de los carbonatos, es decir, compuestos en los que uno, dos o los tres átomos de oxígeno de la agrupación -O-C(=O)-O- están sustituidos por átomos de azufre.

40 "Al menos", como se usa en el presente documento en relación con un valor numérico, hace referencia precisamente a este valor numérico o superior. Por lo tanto, "al menos uno" significa 1 o más, es decir, por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más. En relación con un tipo de compuesto, el término no hace referencia a número absoluto de moléculas, sino más bien al número de los tipos de sustancias que entran en el respectivo término genérico. Por lo tanto, "al menos un epóxido" significa, por ejemplo, que puede estar contenido al menos un tipo de epóxido, pero también varios epóxidos distintos.

50 El término "curable", como se usa en el presente documento, designa una modificación del estado y/o de la estructura en un material por reacción química que normalmente, pero no obligatoriamente, se induce por al menos una variable, como el tiempo, la temperatura, la humedad, la radiación, la presencia y la cantidad de un catalizador o acelerador y similares que facilita el curado. El término hace referencia tanto al curado completo como parcial del material. "Curable por UV" o "reticulable por UV", por lo tanto, designa compuestos que reaccionan químicamente a la exposición a UV y conforman nuevos enlaces (intra- o intermolecularmente).

55 El término "divalente", como se usa en el presente documento en relación con restos o grupos, designa un resto o un grupo que tiene al menos dos sitios de conexión que producen una conexión a otras partes moleculares. Por lo tanto, en el sentido de la presente invención, un resto alquilo divalente significa un resto de la fórmula -alquilo-. En el presente documento, un tal resto alquilo divalente también se denomina resto alquilenilo. Correspondientemente, "polivalente" significa que un resto o un grupo posee más de un punto de conexión. Por ejemplo, un tal resto también puede ser tri-, tetra-, penta- o hexavalente. Por lo tanto, "al menos divalente" significa divalente o superior.

60 El término "poli-" hace referencia a una unidad que se repite de un grupo (funcional) o unidad estructural que sigue este prefijo. Así, un poliol designa un compuesto con al menos 2 grupos hidroxilo; un polialquilenglicol designa un polímero de unidades monoméricas de alquilenglicol.

65 "Poliisocianato", como se usa en el presente documento, hace referencia a compuestos orgánicos que contienen más de un grupo isocianato (-NCO).

En el caso de los éteres alqueniolo, puede tratarse de compuestos alifáticos que, aparte de el o los grupo(s) alqueniolo éter, contienen al menos un otro grupo funcional que es reactivo frente a epóxido o grupos ciclocarbonato, entre ellos -OH, -COOH, -SH, -NH₂ y sus derivados. Los grupos funcionales atacan nucleofílicamente el carbono anular del anillo epoxídico o el átomo de carbono del carbonilo del ciclocarbonato, abriéndose el anillo y produciéndose un grupo hidroxilo. A este respecto, dependiendo del grupo nucleofílico reactivo, se liga un enlace O-C-, NC, S-C, u O-/N-/S-C(=O)O.

De acuerdo con el procedimiento descrito en el presente documento, la preparación del alqueniolo éter poliol puede realizarse a través de dos rutas A) y B) alternativas.

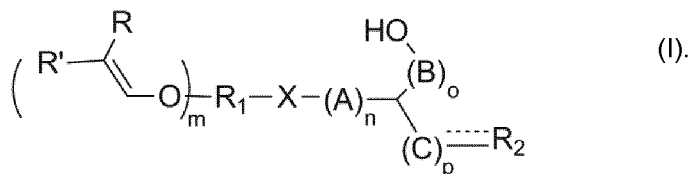
En el caso de la ruta A), se hace reaccionar un alqueniolo éter, que contiene al menos un grupo alqueniolo éter y al menos un grupo funcional seleccionado de -OH, -COOH, -SH, -NH₂ y sus derivados, con (i) un epóxido o (ii) un carbonato cíclico o derivado del mismo.

En el caso de la ruta B), se hace reaccionar un alqueniolo éter, que contiene al menos un grupo alqueniolo éter y al menos un grupo funcional seleccionado de (i) grupos epoxi y (ii) grupos carbonato cíclicos o derivados de los mismos, con un alcohol, tiol, un ácido carboxílico o una amina o derivados de los anteriormente mencionados.

Independientemente de la ruta, los alqueniolo éter polioles se producen por la reacción de los grupos hidroxilo, tiol, carboxilo o amino con un grupo epoxi o carbonato cíclico con apertura de anillo.

En todas las formas de realización de la invención, los reactivos se seleccionan de tal manera que el producto de reacción, es decir, el alqueniolo éter poliol obtenido, porta al menos dos grupos hidroxilo.

En distintas formas de realización, el alqueniolo éter poliol se prepara por la reacción de un alqueniolo éter, que contiene al menos un grupo alqueniolo éter y al menos un grupo funcional seleccionado de -OH, -COOH, -SH, -NH₂ y sus derivados, con (i) un epóxido o (ii) un carbonato cíclico o derivado del mismo, siendo el alqueniolo éter poliol preparado de esta manera un alqueniolo éter poliol de la fórmula (I)



En los compuestos de la fórmula (I),

R₁ es un alquilo al menos divalente lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 50, preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono, o un heteroalquilo al menos divalente lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 50, preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono, y al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno,

R₂ es un alquilo (opcionalmente divalente o polivalente) lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 50, preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo (opcionalmente divalente o polivalente) lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 50, preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno, opcionalmente con al menos un grupo -OH. Sin embargo, R₂ también puede ser un resto de alto peso molecular como, por ejemplo, un polialquilenoglicol. Un tal (poli)alquilenoglicol puede presentar, por ejemplo, la fórmula -O-[CHR_aCH₂O]_b-R_b, en la que R_a es H o un resto alquilo C₁₋₄, R_b es -H o un resto orgánico y b es de 1 a 100.

En los compuestos de la fórmula (I), X es O, S, C(=O)O, OC(=O)O, C(=O)OC(=O)O, NR_x, NR_xC(=O)O, NR_xC(=O)NR_x o OC(=O)NR_x. En formas de realización preferentes, X es O, OC(=O)O, NR_x o NR_xC(=O)O.

Cada R y R' está seleccionado independientemente de H, alquilo C₁₋₂₀ y alqueniolo C₂₋₂₀, siendo en particular uno de R y R' H y el otro alquilo C₁₋₄ o ambos H. Más preferentemente, R es H y R' es H o -CH₃.

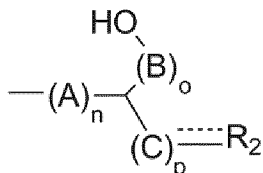
Cada A, B y C está seleccionado independientemente de CR''R''', estando seleccionados R'' y R''' independientemente de H, un grupo funcional, como, por ejemplo, -OH, -NH₂, -NO₂, -CN, -OCN, -SCN, -NCO, -SCH, -SH, -SO₃H o -SO₂H, y un resto orgánico. En particular, R'' y R''' son independientes de H o alquilo C₁₋₂₀. Sin embargo, R'' y R''' también pueden formar, en conjunto o junto al átomo de carbono al que están unidos un resto orgánico, incluyendo restos cíclicos, o un grupo funcional. Ejemplos de tales restos son =CH₂, =CH-alquilo o =C(alquilo)₂, =O, =S, -(CH₂)_{aa}- con aa = 3 a 5 o derivados de los mismos, en los que uno o varios grupos metileno están sustituidos por heteroátomos como N, O o S. Sin embargo, R'' y R''', que están unidos a los átomos de carbono adyacentes, también pueden formar en conjunto un enlace. Con ello, entre los dos átomos de carbono adyacentes se conforma un enlace doble (es decir, -C(R'')=C(R''')-).

----- representa un enlace simple o doble. Si representa un enlace doble, el átomo de carbono que está unido a R₂ solo porta un sustituyente R'' o R'''.

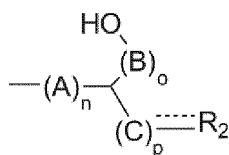
En los compuestos de la fórmula (I), m es un número entero de 1 a 10, preferentemente 1 o 2, más preferentemente 1. Es decir, los compuestos portan preferentemente solo uno o 2 grupo(s) alqueniil éter.

5 n, p u o son respectivamente 0 o un número entero de 1 a 10. A este respecto, cumplen la condición $n+p+o=1$ o más, en particular 1 o 2. Resulta especialmente preferente que n u o sea 1 y los otros sean 0. Como alternativa, resulta especialmente preferente que n u o sea 2 y los otros sean 0. Aparte de eso, resulta preferente que p sea 0 y uno de n y o sea 1 o 2 y el otro sea 0. Asimismo, resultan preferentes formas de realización en las que n y o sean 1 y p sea 0.

10 R_x es H o



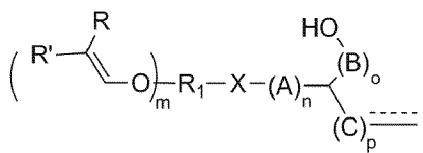
15 Para que el alqueniil éter poliol presente al menos dos grupos hidroxilo, el compuesto de la fórmula (I) cumple, aparte de eso, la condición de que, si X no es NR_x con $R_x =$



20

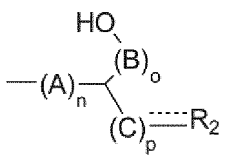
R_2 presenta al menos un sustituyente

que está seleccionado de -OH y



25

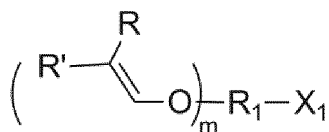
Por eso, el segundo grupo hidroxilo del compuesto de la fórmula (I) está contenido o bien como sustituyente en el resto orgánico R_2 o bien X contiene otro resto de la fórmula



30

En distintas formas de realización del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención para la representación de un alqueniil éter poliol, el alqueniil éter, que contiene al menos un grupo alqueniil éter y al menos un grupo funcional seleccionado de -OH, -COOH, -SH, -NH₂ y sus derivados, es un alqueniil éter de la fórmula (II).

35



(II).

Un tal alqueniil éter puede usarse, por ejemplo, para sintetizar un alqueniil éter poliol de la fórmula (I) al hacerse reaccionar con un epóxido o un carbonato cíclico.

40

En los compuestos de la fórmula (II), R_1 , R , R' y m están definidos como anteriormente para la fórmula (I). En particular, las formas de realización preferentes, descritas anteriormente para los compuestos de la fórmula (I), de R_1 , R , R' y m se pueden transferir de igual manera a los compuestos de la fórmula (II).

5 En los compuestos de la fórmula (II), X_1 es un grupo funcional seleccionado de $-OH$, $-COOH$, $-SH$, $-NHR_y$ y sus derivados, y R_y es H o un resto orgánico, preferentemente H.

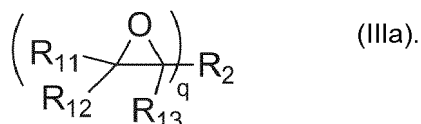
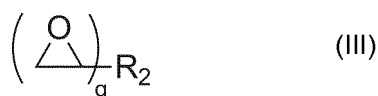
10 Los derivados de los grupos funcionales $-OH$, $-COOH$, $-SH$, $-NHR_y$ son preferentemente las variantes iónicas descritas ya anteriormente en relación con la definición del término, que se producen por la eliminación o el enlace de un protón, en este sentido, en particular los alcoholatos, tiolatos o carboxilatos, de manera incluso más preferente los alcoholatos.

15 De manera especialmente preferente, X_1 es $-OH$ o $-O^-$ o $-NH_2$.

20 Una forma de realización especialmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención está caracterizada además por que, en el alqueniil éter de la fórmula (II), m es 1, X_1 es $-OH$ o $-NH_2$, preferentemente $-OH$, R_1 es un resto alquilo C_{1-10} (resto alquilenilo) divalente, lineal o ramificado, en particular etilenilo, propilenilo, butilenilo, pentilenilo o hexilenilo, y uno de R y R' es H y el otro es H o $-CH_3$.

25 En el caso de los alqueniil éteres que pueden utilizarse en el contexto de la presente invención, en particular los cuales de la fórmula (II), puede tratarse, por ejemplo, de productos de reacción de distintos alcoholes (monoalcoholes o polioles) opcionalmente sustituidos con acetileno. Ejemplos concretos incluyen, sin estar limitados a estos, 4-hidroxibutil vinil éter (HBVE); 2-hidroxietil vinil éter; 2-(hidroxietoxi)etil vinil éter; etilenglicol monovinil éter; propilenglicol monovinil éter; 1,4-ciclohexandimetanol monovinil éter y 3-aminopropil vinil éter.

Otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención está caracterizada por que el epóxido que se hace reaccionar con el alqueniil éter es un alqueniil éter de la fórmula (III) o (IIIa)



30 En compuestos de la fórmula (III) y (IIIa), R_2 está definido como anteriormente para la fórmula (I).

35 R_{11} , R_{12} y R_{13} , independientemente entre sí, son H o un resto orgánico, opcionalmente con al menos un grupo $-OH$, en particular un alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno.

40 q es un número entero de 1 a 10, preferentemente 1 o 2.

45 Compuestos epoxi que pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención para preparar alqueniil éter polioles son, por consiguiente, preferentemente alcanos lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, con un número de átomos de carbono de 1 a 1000, preferentemente de 1 a 50 o de 1 a 20, que portan al menos un grupo epoxi. Opcionalmente, estos compuestos epoxi pueden portar adicionalmente aún uno o varios grupos hidroxilo, mediante lo cual el grado de funcionalización de hidroxilo del alqueniil éter polioliol que se produce a partir de la reacción de un alqueniil éter reactivo frente a epóxidos, como se ha descrito anteriormente, con un epóxido es alto. Con ello, a su vez, puede verificarse y controlarse, en reacciones de polimerización posteriores, la densidad de reticulación del polímero deseado.

50 Durante la reacción de un compuesto de alqueniil éter reactivo frente a epóxidos (alqueniil éter con al menos un grupo funcional seleccionado de $-OH$, $-COOH$, $-SH$, $-NH_2$ y sus derivados), se produce un alcohol por la apertura de anillo del epóxido. Por lo tanto, en el sentido de la presente invención, el grupo alcohólico se "regenera" en el transcurso de la conexión de enlaces a partir de las reacciones de un primer alcohol o de un compuesto químicamente afín en este contexto (amina, tiol, ácido carboxílico, etc.) con un epóxido.

55

En distintas formas de realización, el compuesto epoxi puede portar más de un grupo epoxi. Esto posibilita la reacción de un tal compuesto epoxi con más de un compuesto alqueniil éter reactivo frente a epóxidos, por ejemplo, un amino alqueniil éter o hidroxil alqueniil éter.

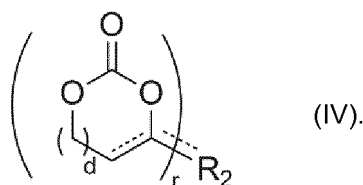
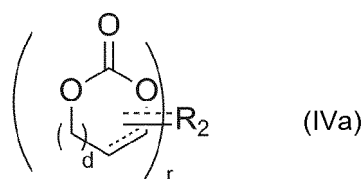
- 5 En formas de realización especialmente preferentes, el epóxido es un epóxido de la fórmula (III), en la que q es 1 o 2, y, si q es 2, R₂ es -CH₂-O-C₁₋₁₀-alquilenilo-O-CH₂-, y, si q es 1, R₂ es -CH₂-O-C₁₋₁₀-alquilo.

10 Ejemplos de compuestos epoxi que pueden emplearse en los procedimientos de preparación de acuerdo con la invención son, en particular, glicidil éter, como, por ejemplo, sin limitación, 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDDGE); neopentil diglicidil éter; ciclohexanodimetanol diglicidil éter; hexanodiol diglicidil éter; polipropilenglicol diglicidil éter; polietilenglicol diglicidil éter; mono-, di- o triglicidil éter de glicerina etoxilada o propoxilada e isopropil glicidil éter (IPGE).

15 En distintas formas de realización, el alqueniil éter polioli de la fórmula (I) puede prepararse por la reacción de un alqueniil éter de la fórmula (I) con un epóxido de la fórmula (III) o (IIIa).

20 En lugar de un epóxido, en el caso de los compuestos que se hacen reaccionar con los compuestos reactivos frente a epóxidos (compuestos alqueniil éter), también puede tratarse de carbonatos cíclicos o de sus derivados. En el sentido de la presente invención, los compuestos carbonato cíclico están sujetos a una reactividad constituida de manera simular a los epóxidos con respecto a los compuestos que sirven como reactivos, que añaden tanto epóxidos como compuestos carbonato cíclico por la apertura de anillo y "regeneración" de un grupo funcional alcohólico nucleofílicamente sobre el metileno del anillo epoxídico, en el caso de un epóxido, o sobre el átomo de carbono del carbonilo, en el caso de un carbonato cíclico, mediante lo cual, dependiendo del resto nucleofílico reactivo, se liga un enlace O-C-, N-C, S-C, u O-/N-/S-C(=O)O.

25 Los carbonatos cíclicos que, en el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden hacerse reaccionar con un alqueniil éter, en particular un alqueniil éter de la fórmula (I), son, en formas de realización preferentes, etileno carbonatos de la fórmula (IV) o (IVa)



30 En compuestos de la fórmula (IV) y (IVa), R₂ está definido como anteriormente para las fórmulas (I), (III) y (IIIa). En particular, R₂ es un hidroxialquilo C₁₋₁₀. En otras formas de realización, R₂ puede ser =CH₂.
 ----- es un enlace simple o doble, preferentemente un enlace simple. Resulta evidente que, si el anillo contiene un enlace doble, R₂ no está unido a través de un enlace exo-doble sino a través de un enlace simple y viceversa.

d es 0, 1, 2, 3, 4 o 5, preferentemente 0 o 1, más preferentemente 0, y r es un número entero de 1 a 10, preferentemente 1 o 2, de manera incluso más preferente 1.

40 Si d es 1, es decir, el ciclocarbonato es un 1,3-dioxan-2-ona, R₂ puede estar en la posición 4 o 5, pero preferentemente está en la posición 5.

45 Carbonatos cíclicos ejemplares incluyen, sin estar limitados a estos, 1,3-dioxolan-2-ona, 4,5-deshidro-1,3-dioxolan-2-ona, 4-metilen-1,3-dioxolan-2-ona, y 1,3-dioxan-2-ona, que están sustituidos en la posición 4 o 5 con R₂.

50 En distintas formas de realización de la invención, se utilizan carbonatos cíclicos que son derivados de los carbonatos de las fórmulas (IV) y (IVa). Derivados ejemplares incluyen aquellos que están sustituidos en los grupos metileno anulares que no portan el resto R₂, por ejemplo, con restos orgánicos, en particular restos alquilo o alqueniilo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, con hasta 20 átomos de carbono, en particular =CH₂ y -CH=CH₂, o restos heteroalquilo o heteroalquilenilo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, con hasta

y b es de 1 a 100.

En los compuestos de la fórmula (V), X es O, S, OC(=O), OC(=O)O, OC(=O)OC(=O), NR_z, NR_zC(=O)O, NR_zC(=O)NR_z o OC(=O)NR_z. En formas de realización preferentes, X es O, OC(=O)O, NR_z o OC(=O)NR_z.

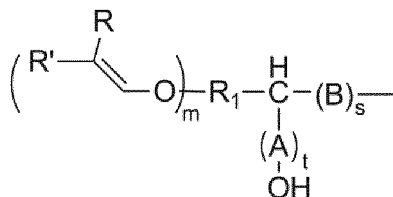
5 Cada R y R' está seleccionado independientemente de H, alquilo C₁₋₂₀ y alqueniilo C₂₋₂₀, siendo en particular uno de R y R' H y el otro alquilo C₁₋₄ o ambos H. Más preferentemente, R es H y R' es H o -CH₃.

10 Cada A y B está seleccionado independientemente de CR''R''', estando seleccionados R'' y R''' independientemente de H, un grupo funcional, como, por ejemplo, -OH, -NH₂, -NO₂, -CN, -OCN, -SCN, -NCO, -SCH, -SH, -SO₃H o -SO₂H, y un resto orgánico. En particular, R'' y R''' son independientes de H o alquilo C₁₋₂₀. Sin embargo, R'' y R''' también pueden formar, en conjunto o junto al átomo de carbono al que están unidos un resto orgánico, incluyendo restos cíclicos, o un grupo funcional. Ejemplos de tales restos son =CH₂, =CH-alquilo o =C(alquilo)₂, =O, =S, -
15 (CH₂)_{aa}- con aa = 3 a 5 o derivados de los mismos, en los que uno o varios grupos metileno están sustituidos por heteroátomos como N, O o S. Sin embargo, R'' y R''', que están unidos a los átomos de carbono adyacentes, también pueden formar en conjunto un enlace. Con ello, entre los dos átomos de carbono adyacentes se conforma un enlace doble (es decir, -C(R'')=C(R''')-).

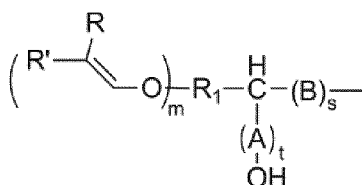
20 En los compuestos de la fórmula (V), m es un número entero de 1 a 10, preferentemente 1 o 2, más preferentemente 1. Es decir, los compuestos portan preferentemente solo uno o 2 grupo(s) alqueniil éter.

s y t son, respectivamente, 0 o un número entero de 1 a 10. A este respecto, cumplen la condición s+t=1 o más, en particular 1 o 2. Resulta especialmente preferente que s o t sea 1 y el otro sea 0.

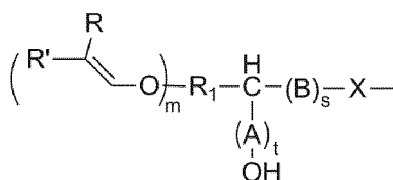
25 R_z es H o



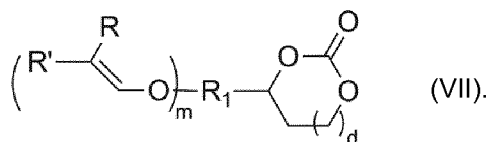
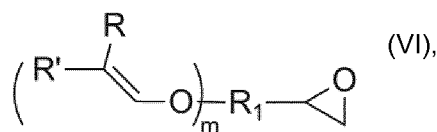
30 Para que el alqueniil éter polioli de la fórmula (V) cumpla la condición de que al menos porta dos grupos hidroxilo si X no es NR_z con R_z =



35 R₃ está sustituido con al menos un sustituyente que está seleccionado de -OH y



40 En otras formas de realización preferentes, el procedimiento de acuerdo con la invención está caracterizado por que el alqueniil éter, que contiene al menos un grupo alqueniil éter y al menos un grupo funcional seleccionado de (i) grupos epoxi y (ii) grupos carbonato cíclicos o derivados de los mismos, es un alqueniil éter de la fórmula (VI) o (VII)



En los compuestos de la fórmula (VI) o (VII), R₁, R, R' y m están definidos como anteriormente para los compuestos de las fórmulas (I) y (II).

5 d está definido como anteriormente para las fórmulas (IV) y (IVa), es decir d es 0, 1, 2, 3, 4 o 5, preferentemente 0 o 1, más preferentemente 0.

10 En formas de realización especialmente preferentes, R₁ es -C₁₋₁₀-alquenil-O-CH₂- en los alquenil éteres de la fórmula (VI) o (VIII).

Los alquenil éteres que portan grupos epoxi de la fórmula (VI) pueden estar sustituidos en el resto epoxi, es decir, los grupos metileno del anillo de oxirano pueden estar sustituidos con R₁₁-R₁₃, como se muestra en la fórmula (IIIa).

15 En distintas formas de realización, los alquenil éteres de la fórmula (VII) están sustituidos sobre el anillo de ciclocarbonato o el anillo de ciclocarbonato está reemplazado por un derivado correspondiente. Ciclocarbonatos sustituidos adecuados así como derivados de los mismos son aquellos que se han descrito anteriormente en relación con las fórmulas (IV) y (IVa). En particular, el resto ciclocarbonato es preferentemente una 1,3-dioxolan-2-ona o un resto de 1,3-dioxolan-2-ona que puede estar sustituido, dado el caso, por ejemplo, con un grupo metileno.

20 Compuestos de la fórmula (VI) adecuados incluyen, sin estar limitados a estos, vinil glicidil éter y 4-glicidil butil vinil éter (GBVE), pudiendo prepararse el último por reacción de 4-hidroxbutil vinil éter con epíclorhidrina.

25 Compuestos de la fórmula (VII) adecuados incluyen, sin estar limitados a estos, 4-(eteniloximetil)-1,3-dioxolan-2-ona, que, por ejemplo, puede prepararse por transesterificación de carbonato de glicerina con etil vinil éter.

30 En distintas formas de realización, el alquenil éter, que contiene al menos un grupo alquenil éter y al menos un grupo funcional seleccionado de (i) grupos epoxi y (ii) grupos carbonato cíclicos o derivados de los mismos, en particular uno de la fórmula (VI) o (VII), se hace reaccionar con un alcohol. En el caso del alcohol, puede tratarse de un diol o poliol o un alcoholato correspondiente. En particular, el alcohol puede ser un polialquilenglicol de la fórmula HO-[CHR_aCH₂O]_b-H, siendo R_a H o un resto alquilo C₁₋₄ y siendo b de 1 a 100, en particular de 1 a 10.

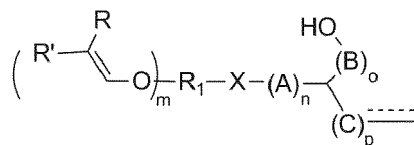
35 Por lo tanto, la ruta B) representa una forma de realización alternativa de la presente invención, en la que los compuestos epoxi o los compuestos de carbonato cíclico (por ejemplo, compuestos de carbonato de etileno o de carbonato de trimetileno) presentan al menos uno o varios grupos alquenil éter. La reacción de estos compuestos epoxi o compuestos de carbonato cíclico con compuestos reactivos frente a epóxidos o compuestos (carbonatos cíclicos) que reaccionan de manera químicamente similar en el contexto de esta invención, en particular aquellos que portan grupos -OH, -COOH, -SH, -NH₂ y similares o sus derivados (por ejemplo, (hetero)alquilos y (hetero)arilos cíclicos o lineales correspondientemente funcionalizados, preferentemente lineales o ramificados funcionalizados correspondientemente múltiples veces, saturados o parcialmente insaturados, adicionalmente sustituidos o no sustituidos) dan por resultado los alquenil éter polioles deseados.

45 Ejemplos de compuestos que presentan al menos uno de los grupos -OH, -COOH, -SH, -NH₂ y sus formas derivados pero ningún grupo alquenil éter son, por ejemplo, sin limitación, glicoles, poliglicoles, glicina, glicerol, hexametilendiamina, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol.

Los alquenil éter polioles que pueden obtenerse o prepararse mediante el procedimiento descrito son asimismo objeto de la invención. A este respecto, en distintas formas de realización, se trata de compuestos de las fórmulas (I), (Ia) y (V), como se ha definido anteriormente.

50 En distintas formas de realización de los alquenil éter polioles de la fórmula (I):

(1) $m = 1$; R y R' son H o R es H y R' es metilo; R₁ es alquilenilo C₁₋₁₀, en particular alquilenilo C₁₋₆, X es O, A y B son CH₂, n y o son 1 o 0 y p es 0, en la que $n+o=1$, y R₂ es un resto orgánico como se ha definido anteriormente, que está sustituido con -OH o porta otro resto de la fórmula

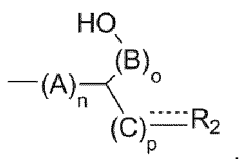


5

en la que R₁, m, R, R', A, B, C, n, o y p están definidos como anteriormente; o

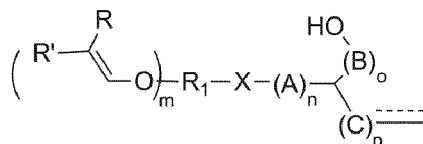
(2) $m = 1$; R y R' son H o R es H y R' es metilo; R₁ es alquilenilo C₁₋₁₀, en particular alquilenilo C₁₋₆, X es NR_x, A y B son CH₂, n y o son 1 o 0 y p es 0, en la que $n+o=1$, R_x es H o

10



en la que A, B, C, n, o y p están definidos como anteriormente; y R₂ es un resto orgánico como se ha definido anteriormente, que, si R_x es H, está sustituido con -OH o porta otro resto de la fórmula

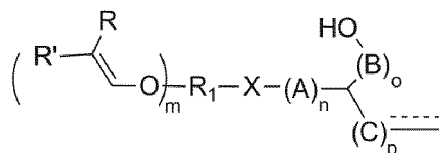
15



en la que R₁, m, R, R', A, B, C, n, o y p están definidos como anteriormente; o

(3) $m = 1$; R y R' son H o R es H y R' es metilo; R₁ es alquilenilo C₁₋₁₀, en particular alquilenilo C₁₋₆, X es OC(=O)O, A y B son CH₂, n y o son 1 o 0 y p es 0, en la que $n+o=1$, y R₂ es un resto orgánico como se ha definido anteriormente, que está sustituido con -OH o porta otro resto de la fórmula

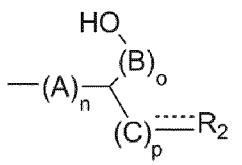
20



en la que R₁, m, R, R', A, B, C, n, o y p están definidos como anteriormente; o

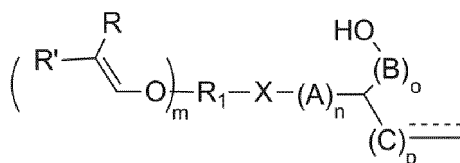
(4) $m = 1$; R y R' son H o R es H y R' es metilo; R₁ es alquilenilo C₁₋₁₀, en particular alquilenilo C₁₋₆, X es NR_xC(=O)O, A y B son CH₂, n y o son 1 o 0 y p es 0, en la que $n+o=1$, R_x es H o

25



30

en la que A, B, C, n, o y p están definidos como anteriormente; y R₂ es un resto orgánico como se ha definido anteriormente, que, si R_x es H, está sustituido con -OH o porta otro resto de la fórmula



35

en la que R₁, m, R, R', A, B, C, n, o y p están definidos como anteriormente.

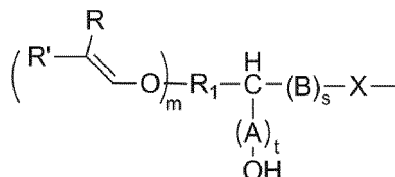
En las formas de realización mencionadas anteriormente, R₂ está unido preferentemente a través de un enlace simple y puede ser, por ejemplo, un resto heteroalquilo, en particular un resto alquil éter con 2 a 10 átomos de carbono. Resultan adecuados, por ejemplo, restos de la fórmula -CH₂-O-(CH₂)₄-O-CH₂- (en el caso de que R₂ porte dos restos alquénil éter de la fórmula anterior) o -CH₂-O-CH(CH₃)₂.

5

En distintas formas de realización de los alquénil éter polioles de la fórmula (V):

(1) m = 1; R y R' son H o R es H y R' es metilo; R₁ es -(CH₂)₁₋₁₀-O-CH₂-, en particular -(CH₂)₁₋₆-O-CH₂-, X es O, A y B son CH₂, s y t son 1 o 0, en la que s+t=1, y R₃ es un resto orgánico como se ha definido anteriormente, que está sustituido con -OH o porta otro resto de la fórmula

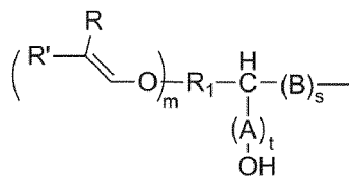
10



en la que R₁, m, R, R', A, B, s y t están definidos como anteriormente; o

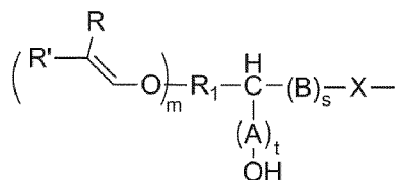
15

(2) m = 1; R y R' son H o R es H y R' es metilo; R₁ es -(CH₂)₁₋₁₀-O-CH₂-, en particular -(CH₂)₁₋₆-O-CH₂-, X es NR_Z, A y B son CH₂, s y t son 1 o 0, en la que s+t=1, R_Z es H o



20

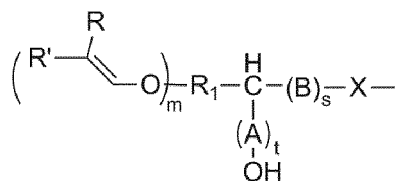
en la que A, B, m, s y t están definidos como anteriormente; y R₃ es un resto orgánico como se ha definido anteriormente, que, si R_Z es H, está sustituido con -OH o porta otro resto de la fórmula



25

en la que R₁, m, R, R', A, B, s y t están definidos como anteriormente; o

(3) m = 1; R y R' son H o R es H y R' es metilo; R₁ es -(CH₂)₁₋₁₀-O-CH₂-, en particular -(CH₂)₁₋₆-O-CH₂-, X es OC(=O)O, A y B son CH₂, s y t son 1 o 0, en la que s+t=1, y R₃ es un resto orgánico como se ha definido anteriormente, que está sustituido con -OH o porta otro resto de la fórmula

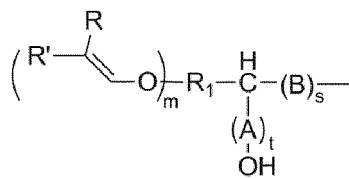


30

en la que R₁, m, R, R', A, B, s y t están definidos como anteriormente; o

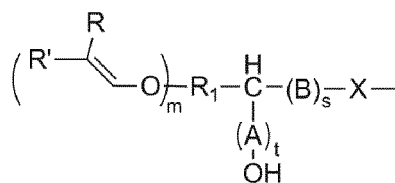
(4) m = 1; R y R' son H o R es H y R' es metilo; R₁ es -(CH₂)₁₋₁₀-O-CH₂-, en particular -(CH₂)₁₋₆-O-CH₂-, X es OC(=O)NR_Z, A y B son CH₂, s y t son 1 o 0, en la que s+t=1, R_Z es H o

35



en la que A, B, m, s y t están definidos como anteriormente; y R₃ es un resto orgánico como se ha definido anteriormente, que, si R_Z es H, está sustituido con -OH o porta otro resto de la fórmula

40



en la que R₁, m, R, R', A, B, s y t están definidos como anteriormente.

5 En las formas de realización anteriormente mencionadas de los compuestos de la fórmula (V), por ejemplo, R₃ es un resto heteroalquilo, en particular un (poli)alquilenglicol, como en particular polipropilenglicol, o un resto alquilo o alquilenilo C₁₋₁₀.

10 La realización de las etapas individuales del procedimiento de acuerdo con la invención para preparar los compuestos (I) o (V) puede realizarse según métodos habituales para tales reacciones. Para ello, los reactivos, dado el caso, tras la activación (por ejemplo, preparación de alcoholatos por reacción con sodio), se ponen en contacto entre sí y se hacen reaccionar, dado el caso, en atmósfera de gas protector y control de la temperatura.

15 Los alquencil éter polioles, que pueden prepararse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención son precursores adecuados para la síntesis de oligómeros o polímeros reticulables por UV mediante reacciones de poliadición o policondensación, en particular para la síntesis de poliésteres, poliéteres, poliuretanos y poliureas curables por UV, más preferentemente poliuretanos curables por UV. Su uso en síntesis o procedimientos de este tipo para preparar tales polímeros usando los alquencil éter polioles descritos son otros aspectos de la presente invención. En particular, los alquencil éter polioles preparados de acuerdo con la invención son adecuados para preparar polímeros de poliuretano curables por UV, que pueden obtenerse por la reacción de al menos un alquencil éter polioliol en el sentido de la presente invención con un poliisocianato.

20 En el estado de la técnica se conocen procedimientos para la preparación de polímeros de poliuretano curables por UV y se describen, por ejemplo, en el ejemplo 6 de la presente invención.

25 En lo sucesivo, se describen a modo de ejemplo procedimientos para preparar polímeros de poliuretano curables por UV. Resulta evidente que la invención no está limitada a tales formas de realización, sino que estos sirven más bien para seguir ilustrando este aspecto de la invención.

30 Usando los alquencil éter polioles descritos en el presente documento, en particular los vinil éter polioles descritos, pueden prepararse poliuretanos funcionalizados con vinil éter (VEPU) de alto grado al incorporarse cadenas laterales activas en el esqueleto polimérico a través de los polioles novedosos. En un ejemplo concreto, por ejemplo, puede desprotonarse 4-hidroxibutil vinil éter (HBVE) y hacerse reaccionar con 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDDGE) para dar como resultado el diol funcionalizado con vinil éter (VEOH). Durante la apertura de anillo a través del ataque nucleofílico del alcoholato, cada grupo epoxi genera un nuevo grupo hidroxilo. El VEOH que se produce se hace reaccionar entonces con diisocianato de isoformona para dar como resultado el prepolímero de poliuretano funcionalizado con vinil éter de cadena lateral (sc-VEPU). Los grupos isocianato terminales pueden hacerse reaccionar entonces a continuación con HBVE para funcionalizar también los grupos terminales con grupos vinil éter. Una descripción más precisa de la síntesis se encuentra en los ejemplos 6 y 7. El transcurso de reacción está mostrado esquemáticamente en la figura 1.

45 Finalmente, la invención también se refiere a los polímeros que pueden prepararse mediante los alquencil éter polioles descritos en el presente documento, en particular poliuretanos curables por UV. Estos poliuretanos también pueden utilizarse en forma de dispersiones a base de agua (PUD).

50 Los polioles funcionalizados con alquencil éter descritos en el presente documento posibilitan la síntesis de poliuretanos (PU) novedosos que pueden reticularse (curarse) mediante un mecanismo de polimerización catiónica con radiación UV. Un curado de este tipo está en oposición con procedimientos conocidos para curar poliuretanos curables por UV, que se basan en la polimerización radical (como, por ejemplo, poliuretanos funcionalizados con acrilato). Los mecanismos radicales de este tipo tienen la desventaja de que son sensibles con respecto al oxígeno, es decir, la presencia de oxígeno puede inhibir la reacción, lo cual es una desventaja grave en particular para aplicaciones de capa fina y recubrimientos.

55 Además, el curado por UV catiónico permite la puesta a disposición de propiedades de "curado oscuro", es decir, tras un breve pulso de radiación, que es necesario para la activación e inicia la polimerización o el curado, la reacción discurre sin irradiación adicional, es decir, independientemente de la fuente de radiación UV. Tras el inicio, la reacción puede continuarse así en la oscuridad (= "curado oscuro") o en una línea de producción, lo cual es una ventaja más importante en particular para aplicaciones de adhesivo, por ejemplo, en procesos completamente automatizados.

60

Por lo tanto, una ventaja de los alqueniil éter polioles descritos en el presente documento se encuentra en la capacidad de reacción química de la funcionalización de alqueniil éter. Además de la posibilidad ya descrita para el curado por UV, también son posibles otras reacciones como, por ejemplo, la adición de tioles como posibilidad de reticulación adicional.

Otra ventaja es que los alqueniil éter polioles descritos permiten la síntesis controlada de polímeros con un porcentaje determinado de grupo alqueniil éter curables por UV. Los polímeros curables por UV conocidos contienen a menudo grupos vinil éter terminales y se preparan a través de la encapsulación de los grupos terminales con vinil éteres. A causa del número limitado de grupos terminales, típicamente solo 2, tales polímeros no pueden proporcionar ningún sistema polimérico con altas densidades de reticulación o modificaciones considerables de los módulos mecánicos tras el curado. Por lo tanto, los alqueniil éter polioles descritos en el presente documento representan una alternativa a los alcoholes funcionalizados con vinil éter que pueden obtenerse comercialmente y monofuncionales utilizados hasta el momento, como, por ejemplo, 4-hidroxibutil vinil éter, ciclohexil diminetanol monovinil éter o 2-hidroxietil vinil éter, que pueden usarse como agente de encapsulación de grupos terminales. A causa de la mayor concentración y de la densidad de reticulación más ajustada consiguiente, el curado está unido a una modificación más considerable de las propiedades mecánicas en comparación con poliuretanos de vinil éter terminalmente funcionalizados. Así, pueden obtenerse películas exentas de adhesivo con mayores módulos de cizallamiento en magnitudes.

Los alqueniil éter polioles, en particular los vinil éter polioles que se describen en el presente documento, pueden utilizarse, por lo tanto, de manera adicional o alternativa respecto a polioles conocidos para la síntesis de polímeros, en particular poliuretanos. Los polioles conocidos que se usan para la síntesis de PU incluyen, por ejemplo, polioles de poliéter y poliéster, pero no están limitados a estos. Para la síntesis de poliuretano, se hacen reaccionar los polioles o mezclas de polioles que contienen los alqueniil éter polioles descritos con poliisocianatos, típicamente en exceso molar. En este sentido, la reacción se realiza en condiciones conocidas en sí, es decir, a temperatura elevada y, dado el caso, en presencia de un catalizador. Dependiendo de la cantidad de alqueniil éter polioli utilizado, los (pre)polímeros de poliuretano obtenidos presentan la densidad deseada de grupos alqueniil éter reticulables. Ejemplos de poliuretanos sintetizados de esta manera ya se han descrito anteriormente en relación con los procedimientos reclamados.

Todas las formas de realización reveladas en el presente documento en relación con los procedimientos de acuerdo con la invención para la preparación de los alqueniil éter polioles pueden transferirse igualmente a los alqueniil éter polioles descritos como tales, así como su uso, procedimientos para su uso, los polímeros sintetizados para ello y sus usos, y viceversa.

La invención se ilustra con más detalle a continuación mediante ejemplos, no debiendo entenderse estos como limitación.

Ejemplos

Materiales usados:

Se almacenaron 4-hidroxibutil vinil éter (HBVE) (empresa BASF) y 3-aminopropil vinil éter (APVE) (empresa BASF) a través de tamiz molecular de 4 Å.

El sodio (empresa Merck) se lavó en dietil éter seco y se cortó en piezas. 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDDGE, empresa Sigma-Aldrich, 95 %), 2,3-epoxipropanol (glididol, glicido; empresa Evonik), isopropil glicidil éter (IPGE, empresa Raschig), epiclorhidrina (empresa Solvay, 99,8 %), diisocianato de isofornona (IPDI) (empresa Merck, 99%), polipropilenglicol (PPG) (empresa Dow Chemical, Voranol 2000 L, 2000 g/mol), 1-heptanol (empresa Acros Organics, 98%), dodecanoato de dimetilestano (empresa Momentive, catalizador Fomrez UL-28), hexafluorofosfato de 4,4'-dimetil difenilyodonio (Omnicat 440, IGM 98 %), hexametildiamina (99 %, empresa Merck), bromuro de tetrabutilamonio (TBAB, 99 %, empresa Acros Organics) e hidróxido de sodio (empresa Riedel-de-Häen, 99 %) se usaron como se recibieron.

Ejemplo 1: Síntesis de un vinil éter polioli (VEOH)

Se dispusieron 139,51 g (1,2 mol) de HBVE en un matraz de fondo redondo de 250 ml. Se conectó un embudo de goteo con compensación de presión y se dispusieron en esto 24,78 g (0,12 mol) de BDDGE. Todo el conjunto de aparatos se secó al vacío y se inundó con nitrógeno. Se añadieron 7,00 g (0,3 mol) de sodio. Después de que el sodio se hubiera disuelto completamente, se agregó lentamente BDDGE. La temperatura se controló de manera que no sobrepasara 50 °C. Tras la adición completa de BDDGE, se agitó a 50 °C durante un período de 30 minutos. Se agregaron 50 ml de agua para hidrolizar el alcoholato restante. El producto se lavó varias veces con solución de cloruro de sodio saturada y agua y se concentró al vacío para eliminar, dado el caso, residuos de educto y de agua. Rendimiento: 76 %. ¹H-NMR (CDCl₃, xy MHz): δ (pp) = 1,6-1,8 (12 H, mid-CH₂ butilo), 2,69 (2 H, OH, H/D intercambiable), 3,4-3,55 (16 H, CH₂-O-CH₂), 3,70 (4 H, CH₂-O-vinilo), 3,94 (2 H, CH-O), 3,98 (1 H, CH₂=CH-O trans), 4,17 (1 H, CH₂=CH-O cis), 6,46 (1 H, CH₂=CH-O gemi).

Ejemplo 2:

Se dispusieron 50,58 g (0,5 mol) de APVE y 139,44 g (81,2 mol) de IPGE en un matraz de fondo redondo de 250 ml y se calentaron a reflujo. La reacción exotérmica progresiva se controló de manera que no se sobrepasó una temperatura de 175 °C. La reacción se refrigeró a temperatura ambiente y, después de que la espectroscopia por IR indicara la conversión de la cantidad de epóxido deseada, se añadieron 20 ml de hidróxido de sodio (1 mol/l) y la emulsión se calentó a 100 °C durante un período de 30 minutos para hidrolizar los residuos de epóxido restantes. La fase orgánica se lavó varias veces con agua y se secó a presión reducida. Rendimiento: 54 %. ¹H-NMR (CDCl₃, xy MHz): δ (pp) = 1,15 (12 H, CH₃), 1,82 (2 H, mid-CH₂ propilo), 2,45-2,80 (6 H, CH₂-N), 3,05-3,30 (2 H, OH), 3,40 (4 H, CH₂-O-isopropilo), 3,59 (2 H, CH isopropilo), 3,73 (2 H, CH₂-O-vinilo), 3,81 (2 H, CH-OH), 3,99 (1 H, CH₂=CH-O trans), 4,18 (1 H, CH₂=CH-O cis), 6,45 (1 H, CH₂=CH-O gemi).

Ejemplo 3:

Se dispusieron 58,08 g (0,5 mol) de HBVE en un matraz de fondo redondo de 250 ml. Se conectó un embudo de goteo con compensación de presión y se dispusieron en esto 7,41 g (0,13 mol) de glicidol. El conjunto de aparatos se secó al vacío y se inundó con nitrógeno. Se añadieron 3,00 g (0,13 mol) de sodio. Después de que el sodio se hubiera disuelto completamente, se agregó lentamente glicidol. La temperatura se controló de manera que no sobrepasara 50 °C. La mezcla se agitó a 50 °C durante un período de 30 minutos después de que se hubiera agregado completamente el glicidol. Se agregaron 50 ml de agua para hidrolizar los alcoholatos restantes. El producto se lavó varias veces con solución de cloruro de sodio saturada y se concentró al vacío para eliminar residuos de educto y de agua eventualmente restantes. Rendimiento: 77 %. ¹H-NMR (CDCl₃, xy MHz): δ (pp) = 1,6-1,8 (4 H, mid-CH₂ butilo), 3,40-3,75 (2 H, CH₂-O-vinilo + 2 H, CH₂-O-glicerilo + 1 H, CH-OH + 1 H, CH₂-OH + O-CH₂-CHOH + 2x 1 H, OH), 3,85 (1 H, CH₂-OH), 3,99 (1 H, CH₂=CH-O trans), 4,19 (1 H, CH₂=CH-O cis), 6,47 (1 H, CH₂=CH-O gemi), no se observó ningún pico de epóxido restante.

Ejemplo 4a: Síntesis de 4-glicidil butil vinil éter (GBVE)

Se dispusieron 116,16 g (1 mol) de HBVE y 10,51 (0,05 mmol) de bromuro de tetrabutilamonio en un matraz de fondo redondo de 1 litro con un embudo de goteo con compensación de presión. Se añadió una mezcla de 300 ml de tolueno y 300 ml de solución de hidróxido de sodio acuosa al 50 %. La mezcla de reacción se refrigeró con un baño de hielo y se agitó rápidamente. Se agregaron lentamente 148,16 g (2 mol) de epíclorhidrina y la emulsión resultante se agita a temperatura ambiente durante un periodo de 16 horas. La fase orgánica se lavó varias veces con solución de cloruro de sodio saturado y agua. Se eliminó el disolvente a presión reducida y el producto se purificó mediante destilación al vacío para obtener un líquido incoloro. Rendimiento: 66 %. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 1,6-1,8 (4 H, mid-CH₂ butilo), 2,60 (1 H, CH₂ epóxido), 2,79 (1 H, CH₂ epóxido), 3,14 (1 H, CH epoxi), 3,38 (1 H, CH₂ éter de glicidilo), 3,53 (2 H, CH₂-O-glicidilo), 3,65-3,75 (2 H, CH₂-O-vinilo + 1 H, CH₂ éter de glicidilo), 3,97 (1 H, CH₂=CH-O trans), 4,17 (1 H, CH₂=CH-O cis), 6,47 (1 H, CH₂=CH-O gemi).

Ejemplo 4b: Síntesis de 4-glicidil carbonatobutil vinil éter (GCBVE)

Se sintetizó 4-glicidil carbonatobutil vinil éter (GCBVE) a través de inserción de CO₂ en 17,22 g (0,1 mol) de 4-glicidil butil vinil éter en un procedimiento como se describe en la bibliografía (Poly. Chem., 2013, 4, p. 4545-4561). Rendimiento: 87 %. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 1,6-1,8 (4 H, mid-CH₂ butilo), 3,55 (2 H, CH₂-O-carbonato de glicidilo), 3,62 (1 H, CH₂-carbonato), 3,70 (2 H, CH₂-O-vinilo + 1 H, CH₂-carbonato), 3,99 (1 H, CH₂=CH-O trans), 4,19 (1 H, CH₂=CH-O cis), 4,39 (1 H, CH₂ carbonato), 4,50 (1 H, CH₂ carbonato), 4,82 (1 H, CH carbonato), 6,46 (1 H, CH₂=CH-O gemi), 2,5-3,5 (CH₂/CH epoxi). La integración muestra <2 % de epóxido restante.

Ejemplo 5: Síntesis de polioli por apertura de anillo de GCBVE con hexametildiamina

Se dispusieron 10,81 g (50 mmol) de GCBVE y 2,95 g (25 mmol) de hexametildiamina en un matraz de fondo redondo y se calentaron a 80 °C durante 9 horas. Se observó la conversión a través de la desaparición de las bandas de vibración de valencia de carbonato C = O en el espectro IR. Rendimiento: cuantitativo.

Ejemplo 6: Síntesis de poliuretanos funcionalizados con vinil éter

Los poliuretanos se sintetizaron en lotes de respectivamente 15-40 g. La estequiometría se calculó de manera que se obtuvo un prepolímero terminado en NCO con un peso molecular promedio de M_n = 5000 g/mol. Los poliols se secaron al vacío a 75 °C en un matraz de fondo redondo pequeño. A continuación, se añadieron los compuestos isocianato a 40 °C. Se tomó una muestra de la mezcla para investigaciones espectroscópicas IR. Se integraron las bandas correspondientes a la vibración de valencia N=C=O a aproximadamente 2550 cm⁻¹ y se correlacionaron con la concentración original de los grupos isocianato. A continuación, se añadió el catalizador (50 mg/100 g de producto, como solución al 50 % en acetona seca) y la mezcla se calentó cuidadosamente a 80 °C. Tras una hora de tiempo de reacción, se tomó una alícuota para confirmar la concentración de isocianato deseada a través de la espectroscopia IR. Se añadió el 90 % de la cantidad estequiométrica del agente químico de recubrimiento para evitar un exceso de grupos hidroxilo en el producto y, tras 30 minutos, se tomó otra muestra para confirmar una conversión

casi completa del isocianato mediante espectroscopia IR. Finalmente, el producto se diluyó con acetona seca para dar el 50 % en peso de contenido de poliuretano. Rendimiento: 95 %.

Ejemplo 7: Síntesis de un poliuretano funcionalizado con vinil éter

5 Se desgasificaron a 75 °C 10,00 g del vinil éter polioli sintetizado en el ejemplo 1 a presión reducida. Se agregaron entonces a 40 °C 5,82 g de diisocianato de isoforona (empresa Merck, 99 %) y 0,0162 g de catalizador Fomrez UL-28 (empresa Momentive) y la mezcla se calentó lentamente a 80 °C. Se obtuvo un prepolímero de poliuretano funcionalizado con vinil éter de cadena lateral (sc-VEPU). Tras 1 hora, se agregaron 0,62 g de 4-hidroxibutil vinil éter
10 y la mezcla de reacción se agitó durante otros 30 minutos para hacer reaccionar los grupos isocianato terminales asimismo con HBVE y, con ello, generar adicionalmente grupos vinil éter terminales. La síntesis está representada esquemáticamente en la figura 1. En el caso de un Mn = 5000 g/mol, se obtuvo una funcionalidad de vinil éter promedia de aproximadamente 16,5.

15 Para fines de comparación, se sintetizaron un poliuretano terminado en vinil éter (t-VEPU) y un poliuretano terminado en alquilo inactivo (i-PU) a partir de IPDI y polipropilenglicol (PPG) (empresa Dow Chemical, Voranol 2000 L, 2000 g/mol) usando 1-heptanol o HVBE como agente de encapsulación de grupos terminales. Para t-VEPU, se obtuvo con ello una funcionalidad de vinil éter de 2.

20 El curado se realizó como sigue: Se mezclaron 1,98 g del prepolímero de poliuretano funcionalizado con vinil éter de cadena lateral (sc-VEPU) con 0,02 g de Omnicat 440 (empresa IGM) y 2 g de acetona (disolvente), habiéndose eliminado el último a continuación a presión reducida. La formulación se aplicó como película fina sobre una superficie y se curó bajo irradiación UV (Omniculture S2000SC, 10 s) para producir una película exenta de adhesivo. La película de sc-VEPU aplicada sobre una superficie de vidrio y curada está mostrada en la figura 2b. La imagen
25 muestra que se pueden generar películas incoloras y de alta transparencia.

Ejemplo 8: Síntesis de un vinil éter polioli hidrogenado (hsc-VEPU)

30 Se hidrogenó una solución del VEOH del ejemplo 1 (0,02 mol/l) en metanol usando un dispositivo H-Cube HC-2.SS para la hidrogenación continua (empresa ThalesNano). La cantidad necesaria de hidrógeno se generó por la electrólisis de agua y a continuación se secó. La solución del reactivo se cargó entonces con hidrógeno a una presión de 20 bar a 25 °C en una cámara de mezcla y se condujo con un caudal constante de 1,2 ml/min por la cámara de reacción que contenía un 10 % de Pd/C (CatCart 30) de cartucho de catalizador. El metanol se eliminó a presión reducida. Rendimiento: 98 %. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 1.2 (6H, CH₃), 1.6-1.8 (12H, mid-CH₂ butilo), 3.4-3.55 (24H, CH₂-O-CH₂), 3.93 (2H, CH-O), 4.19 y 6.46 (vinil éter restante, la integración máxima mostró el 1-2 % de residuo). La síntesis está representada esquemáticamente en la figura 1.

Después, se agregó 4-hidroxibutil vinil éter y la mezcla de reacción se agitó durante otros 30 minutos para hacer reaccionar los grupos isocianato terminales con HBVE y, con ello, generar grupos vinil éter terminales. Para hsc-VEPU, se obtuvo con ello una funcionalidad de vinil éter de 2.
40

Ejemplo 9: Reometría UV-NIR

45 La medición simultánea de las propiedades viscoelásticas y la absorción de espectros del infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés) tras la iniciación de UV se llevó a cabo con un reómetro y una configuración experimental como describe Scherzer (Scherzer, T.; Schröder, M. W. Proc. RadTech Europe 2009 Conferencia de 2009). Se usó un reómetro Anton Paar MCR 302 junto con un espectrómetro Bruker MPA FT-NIR y una fuente de luz Omnicure S 2000 SC, habiéndose activado ambos por el *software* de reómetro. La configuración experimental está representada esquemáticamente en la figura 2a. La muestra se colocó en el centro de la placa de base de cuarzo y se usó una
50 placa de aluminio con 20 mm de diámetro como husillo móvil con una separación inicial de 0,3 mm. Para el control automático de separación durante la contracción de la muestra, se usó una fuerza normal de cero para evitar la delaminación. Los datos mecánicos se obtuvieron a través de la oscilación del husillo. Se usó un perfil de medición creciente para asegurar comportamientos viscoelásticos lineales y para permanecer dentro de las limitaciones de instrumentos, puesto que las muestras de módulos aumentan en varias magnitudes durante el curado. Antes de la irradiación UV, se aplicó una tensión de tracción sinusoidal del 10 % durante 30 segundos con una frecuencia de 10 Hz. Durante la irradiación UV, que se llevó a cabo por la placa de fondo transparente, la tensión de tracción se redujo linealmente del 10 % al 0,1 % en el plazo de 10 segundos y se grabaron datos mecánicos a una velocidad de 1 s⁻¹ (sobre el poliuretano encapsulado con heptanol inactivo no se usó ningún perfil de medición creciente). La fuente de luz UV se ajustó de manera que irradió la muestra durante 10 segundos. La intensidad de 2 mW cm⁻² de UVC (189 mW cm⁻² de UVA-C) sobre la superficie de la placa de cuarzo se controló regularmente mediante un
60 espectrorradiómetro (empresa OpSyTec Dr. Göbel).

Tras la irradiación UV, el transcurso de curado posterior se registró durante 200 segundos con una tensión de tracción del 0,1 %. Algunas muestras se irradiaron entonces durante otros 10 segundos y se registró de nuevo el curado posterior. No se realizó ningún intento de eliminar gases disueltos de las muestras y las mediciones se registraron en atmósfera de aire instrumental (H₂O: 1,1 mg/m³). Para fines de comparación, se llevó a cabo un
65

experimento en atmósfera de nitrógeno (N_2 : <99,9996 %, O_2 : <0,5 ppm, H_2O : <1 ppm). Los espectros de NIR se registraron con una resolución de 16 cm^{-1} a una velocidad de registro constante de aproximadamente 2 espectros s^{-1} . La concentración relativa de vinil éter se calculó de la superficie de pico integrada de la vibración de alargamiento C=C a aproximadamente 6200 cm^{-1} . El valor medio de este pico en los espectros antes de la irradiación se estableció en el 100 %.

La figura 2c muestra las parcelas reométricas para los poliuretanos sintetizados i-PU, t-VEPU, sc-VEPU y hsc-VEPU (véase ejemplos 6-8). El periodo de irradiación de 10 segundos está caracterizado por el área sombreada en gris en el diagrama. Como se esperaba, el i-PU no mostró ningún aumento del módulo de almacenamiento. La ligera disminución del módulo de almacenamiento durante la irradiación en todas las muestras es presumiblemente un efecto térmico a causa de la absorción de luz o de la degradación del fotoiniciador, pudiendo actuar los fragmentos de iniciador disociados como plastificantes. El t-VEPU muestra un retraso de aproximadamente 10 segundos entre la irradiación y el rápido aumento inicial del módulo de almacenamiento. En el caso del curado del PU terminalmente funcionalizado bajo nitrógeno seco para descartar cualquier influencia del oxígeno o humedad ambiental, no se observó ninguna mejora. El retraso debe atribuirse presumiblemente a una reacción inicial relativamente lenta, y se observó un comportamiento similar para las muestras funcionalizadas con cadenas laterales. A causa de su estructura química, el t-VEPU posee un módulo de almacenamiento inicial relativamente bajo, puesto que presenta una cantidad escasa de enlaces de uretano y aproximadamente el 82 % en peso de segmentos de PPG. Por eso, durante la irradiación UV, el módulo de almacenamiento puede aumentar en varias magnitudes, pero no sobrepasa el criterio de Dahlquist, que indica el valor límite a través del que se obtienen películas exentas de adhesivo (Dahlquist, C. A., Tack. In *Adhesion Fundamentals and Practice*, 1969; p. 143-151). La adhesividad del t-VEPU curado muestra que las cadenas poliméricas flexibles no pueden reticularse lo suficiente a través de los grupos reactivos terminales. La primera oscilación armónica de la oscilación de alargamiento del enlace doble C=C de vinil éter puede encontrarse en el espectro NIR como banda de absorción relativamente aguda a 6200 cm^{-1} (Workman, J.; Weyer, L., Alkenes and Alkynes. In *Practical Guide and Spectral Atlas for Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*, segunda edición, editorial CRC Press: 2012; p. 33-38.; Scherzer, T.; Buchmeiser, M. R. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2007, 208, (9), 946-954). El análisis de la superficie de pico integrada muestra el consumo del vinil éter. No obstante, a causa de la baja concentración de los grupos terminales, la relación de fondo/señal era demasiado baja para calcular de manera fiable la conversión.

El hsc-VEPU, que porta asimismo solo grupos vinil éter terminales, se preparó para investigar la influencia del esqueleto de poliuretano. La breve estructura de polioliol del VEOH hidrogenado desplaza la composición en dirección de un mayor contenido de segmentos duros de uretano, lo cual da como resultado interacciones intermoleculares más fuertes y mayor viscosidad inicial.

Correspondientemente, el módulo de almacenamiento es significativamente mayor en el inicio y se desarrolla a una velocidad menor tras el inicio de UV. Esto debe atribuirse a una movilidad reducida de los grupos funcionales y a cinéticas de difusión más lentas. En particular, los macromonómeros se ven muy influidos por viscosidades aumentadas. Por otro lado, la reacción más lenta muestra considerablemente el curado posterior. Aunque el hsc-VEPU curado muestra un mayor módulo de almacenamiento que el t-VEPU, todavía es ligeramente pegajoso.

A diferencia, el sc-VEPU funcionalizado con vinil éter de alto grado se cura con una estructura de esqueleto comparable a una película exenta de adhesivo y, como consecuencia directa de las altas velocidades de reticulación que pueden obtenerse, muestra un módulo de almacenamiento sobresaliente, lo cual resulta importante en particular para la idoneidad como material de construcción.

La figura 3 muestra el curado de poliuretano funcionalizado con cadenas laterales (sc-VEPU) a través del desarrollo de los módulos de memoria y relativos contenidos de vinil éter mediante la medición de NIR *in situ* a distintas temperaturas ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $40\text{ }^\circ\text{C}$ y $60\text{ }^\circ\text{C}$), acelerándose esta a mayores temperaturas. A $25\text{ }^\circ\text{C}$ y $40\text{ }^\circ\text{C}$, tras una primera iniciación, se consiguen velocidades de conversión de aproximadamente el 45 % o el 75 %. Una segunda iniciación puede aumentar la conversión a aproximadamente el 70 % o el 90 %. Se supone que los extremos de cadena activos se encierran en regiones reticuladas y, con ello, se vuelven inaccesibles para grupos vinil éter restantes. La segunda iniciación genera nuevos grupos polimerizables que entonces hasta este momento están menos reticulados y son más móviles. Una observación destacada y mecánicamente importante es que, a $60\text{ }^\circ\text{C}$, la polimerización de sc-VEOH transcurre muy rápidamente hasta la conversión casi completa. Por lo tanto, puede descartarse una gran influencia por la terminación, puesto que las reacciones de terminación correspondientes poseen mayores energías de activación que la reacción progresiva y, por lo tanto, se acelerarían más a mayores temperaturas.

Valores ligeramente negativos para la concentración de restos de vinil éter en la figura 3 provienen de la desaparición completa del pico en un área convexa de los espectros (véase la figura 4). La figura 4 muestra los espectros NIR del sc-VEPU (ejemplo 7) en el caso del curado iniciado por UV a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Los espectros NIR se registraron con la estructura del reómetro UV-NIR descrita, habiéndose irradiado la muestra durante 30 - 40 segundos. La intensidad total creciente en este momento se correlaciona con la contracción de la muestra un 3,7 %. El pico a 6200 cm^{-1} se asigna a la primera oscilación armónica de la oscilación de alargamiento C-H y disminuye durante la polimerización tras la iniciación UV.

Los resultados de las mediciones están mostrados en las figuras 5-8. A este respecto, la figura 5 muestra el espectro IR de la síntesis de i-PU (poliuretano terminado en alquilo inactivo). Este poliuretano se sintetizó a partir de diisocianato de isofofrona (IPDI) y polipropilenglicol (PPG) según la prescripción en el ejemplo 6 y se terminó con 1-heptanol (figura 1). Los espectros se registraron tras la adición del isocianato (educto), tras una hora de tiempo de reacción (prepolímero) y tras 30 minutos después de la adición del agente de terminación (terminado). Están asignados algunos picos estructuralmente relevantes. Las superficies de pico integradas que corresponden a la vibración de valencia N=C=O a 2550 cm^{-1} , así como las cantidades molares pertenecientes que se calcularon de la estequiometría, son como sigue:

	n(NCO)		A(NCO)	
	[mmol]	%	[Recuentos]	%
Educto	45,0	100	9567	100
Prepolímero	14,3	32	3005	31
Terminado	1,4	3	276	3

La figura 6 muestra el espectro IR de la síntesis de t-VEPU (poliuretano terminado en vinil éter). El poliuretano se sintetizó a partir de IPDI y PPG según la prescripción en el ejemplo 6 y se terminó con 4-hidroxibutil vinil éter (figura 1). Los espectros se registraron tras la adición del isocianato (educto), tras una hora de tiempo de reacción (prepolímero) y tras 30 minutos después de la adición del agente de terminación (terminado). Están asignados algunos picos estructuralmente relevantes. Las superficies de pico integradas que corresponden a la vibración de valencia N=C=O a 2550 cm^{-1} , así como las cantidades molares pertenecientes que se calcularon de la estequiometría, son como sigue:

	n(NCO)		A(NCO)	
	[mmol]	%	[Recuentos]	%
Educto	45,0	100	9839	100
Prepolímero	14,3	32	3022	31
Terminado	1,4	3	358	4

La figura 7 muestra el espectro IR de la síntesis de sc-VEPU (poliuretano funcionalizado con vinil éter de cadenas laterales). El poliuretano se sintetizó a partir de IPDI y VEOH según la prescripción en el ejemplo 7 y se terminó con 4-hidroxibutil vinil éter (figura 1). Los espectros se registraron tras la adición del isocianato (educto), tras una hora de tiempo de reacción (prepolímero) y tras 30 minutos después de la adición del agente de terminación (terminado). Están asignados algunos picos estructuralmente relevantes. La banda de oscilación de alargamiento C=C del vinil éter a 1615 cm^{-1} muestra inequívocamente una concentración de vinil éter comparativamente alta y certifica que, en condiciones de síntesis, no tiene lugar ningún consumo del vinil éter. Las superficies de pico integradas que corresponden a la vibración de valencia N=C=O a 2550 cm^{-1} , así como las cantidades molares pertenecientes que se calcularon de la estequiometría, son como sigue:

	n(NCO)		A(NCO)	
	[mmol]	%	[Recuentos]	%
Educto	52,4	100	26020	100
Prepolímero	6,3	12	4600	18
Terminado	0,6	1	294	1

Se demuestra que la reacción podría controlarse bien en las condiciones dadas.

La figura 8 muestra el espectro IR de la síntesis de hsc-VEPU (poliuretano funcionalizado con vinil éter de cadenas laterales hidrogenado). El poliuretano se sintetizó a partir de IPDI y VEOH según la prescripción en el ejemplo 7 y se terminó con 4-hidroxibutil vinil éter. A continuación, se hidrogenó (figura 1). Los espectros se registraron tras la adición del isocianato (educto), tras una hora de tiempo de reacción (prepolímero) y tras 30 minutos después de la adición del agente de terminación (terminado). Están asignados algunos picos estructuralmente relevantes. La banda de oscilación de alargamiento C=C del vinil éter a 1615 cm^{-1} muestra que el hsc-VEPU solo presenta pequeñas trazas de grupos vinil éter restantes. Las superficies de pico integradas que corresponden a la vibración de valencia N=C=O a 2550 cm^{-1} , así como las cantidades molares pertenecientes que se calcularon de la estequiometría, son como sigue:

	n(NCO)		A(NCO)	
	[mmol]	%	[Recuentos]	%
Educto	52,4	100	25601	100
Prepolímero	6,3	12	3277	13
Terminado	0,6	1	201	1

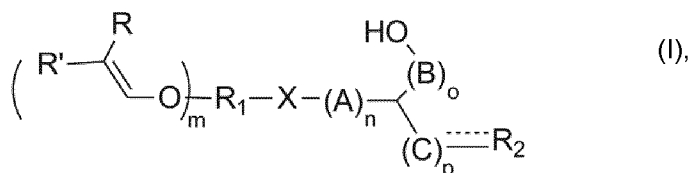
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un alqueniil éter poliol que contiene al menos un grupo alqueniil éter, en particular un grupo éter 1-alqueniilo, y al menos dos grupos hidroxilo (-OH), por

A) reacción de un alqueniil éter, que contiene al menos un grupo alqueniil éter y al menos un grupo funcional seleccionado de -OH, -COOH, -SH, -NH₂ y sus derivados, con (i) un epóxido o (ii) un carbonato cíclico o derivado del mismo; o

B) reacción de un alqueniil éter, que contiene al menos un grupo alqueniil éter y al menos un grupo funcional seleccionado de (i) grupos epoxi y (ii) grupos carbonato cíclicos o derivados de los mismos, con un alcohol, tiol, un ácido carboxílico o una amina o derivados de los anteriormente mencionados.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, preparándose el alqueniil éter poliol por la reacción de un alqueniil éter, que contiene al menos un grupo alqueniil éter y al menos un grupo funcional seleccionado de -OH, -COOH, -SH, -NH₂ y sus derivados, con (i) un epóxido o (ii) un carbonato cíclico o derivado del mismo, caracterizado por que el alqueniil éter poliol es un alqueniil éter poliol de la fórmula (I), en la que



R₁ es un alquilo al menos divalente lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno,

R₂ es un alquilo opcionalmente divalente o polivalente, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno, en cada caso opcionalmente con al menos un grupo -OH, o un (poli)alquilenglicol, en particular un (poli)alquilenglicol de la fórmula -O-[CHR_aCH₂O]_b-R_b, en la que R_a es H o un resto alquilo C₁₋₄, R_b es -H y b es de 1 a 100,

X es O, S, C(=O)O, OC(=O)O, C(=O)OC(=O)O, NR_x, NR_xC(=O)O, NR_xC(=O)NR_x o OC(=O)NR_x, cada R y R' está seleccionado independientemente de H, alquilo C₁₋₂₀ y alqueniilo C₂₋₂₀, siendo en particular uno de R y R' H y el otro alquilo C₁₋₄ o ambos H,

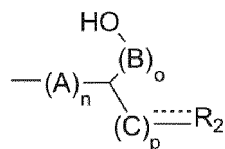
cada A, B y C está seleccionada independientemente de CR''R''',

R'' y R''' están seleccionados independientemente de H, un grupo funcional, y un resto orgánico, en particular H y alquilo C₁₋₂₀, o R'' y R''', juntos o con el átomo de carbono al que están unidos, son un resto orgánico, o dos de R'' y R''' que están unidos a átomos de carbono adyacentes forman juntos un enlace para conformar un enlace doble entre los átomos de carbono adyacentes,

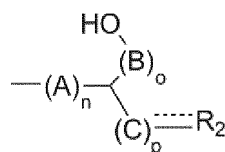
----- es un enlace simple o doble, en la que si es un enlace doble, el átomo de carbono que está unido al R₂ solo porta un sustituyente R'' o R''',

m es un número entero de 1 a 10, preferentemente 1,

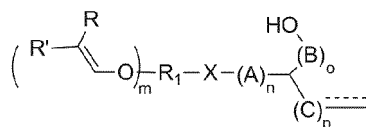
n, n u o son, respectivamente, 0 o un número entero de 1 a 10, en la que n+p+o=1 o más, en particular 1 o 2, y R_x es H, o



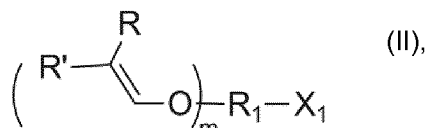
en la que, si X no es NR_x, con R_x =



R₂ presenta al menos un sustituyente que está seleccionado de -OH y



- 5 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que el alquenil éter que contiene al menos un grupo alquenil éter y al menos un grupo funcional seleccionado de -OH, -COOH, -SH, -NH₂ y sus derivados, es un alquenil éter de la fórmula (II)



10 en la que

- 15 R₁ es un alquilo al menos divalente lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno,
 X₁ es un grupo funcional seleccionado de -OH, -COOH, -SH, -NHR_y y sus derivados,
 R_y es H o un resto orgánico,
 cada R y R' está seleccionado independientemente de H, alquilo C₁₋₂₀ y alquenilo C₂₋₂₀, siendo en particular uno de R y R' H y el otro alquilo C₁₋₄ o ambos H, y
 20 m es un número entero de 1 a 10, preferentemente 1.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que, en el alquenil éter de la fórmula (II), m es 1, X₁ es -OH o -NH₂, preferentemente -OH, R₁ es un resto alquilo C₁₋₁₀ divalente, lineal o ramificado, en particular etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, y uno de R y R' es H y el otro es H o -CH₃.

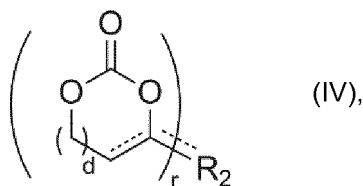
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el epóxido es un epóxido de la fórmula (III),



- 30 en la que R₂ es un alquilo opcionalmente divalente o polivalente, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno, opcionalmente con al menos un grupo -OH, o un (poli)alquilenglicol, en particular un (poli)alquilenglicol de la fórmula -O-[CHR_aCH₂O]_b-R_b, en la que R_a es H o un resto alquilo C₁₋₄, R_b es -H y b es de 1 a 100, y q es un número entero de 1 a 10, preferentemente 1 o 2.

- 40 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que, en el epóxido de la fórmula (III), q es 1 o 2, y si q es 2, R₂ es -CH₂-O-C₁₋₁₀-alquilenilo-O-CH₂-, y si q es 1, R₂ es -CH₂-O-C₁₋₁₀-alquilo.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el carbonato cíclico es un carbonato de etileno de la fórmula (IV)



- 45 en la que R₂ es un alquilo opcionalmente divalente o polivalente, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos

de carbono y al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno, opcionalmente con al menos un grupo -OH, o un (poli)alquilenglicol, en particular un (poli)alquilenglicol de la fórmula -O-[CHR_aCH₂O]_b-R_b, en la que R_a es H o un resto alquilo C₁₋₄, R_b es -H y b es de 1 a 100, aún más preferentemente un hidroxialquilo C₁₋₁₀,

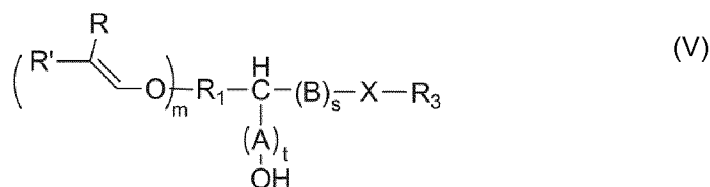
5 ----- es un enlace simple o doble, preferentemente un enlace simple,
d es 0 o 1, preferentemente 0, y
r es un número entero de 1 a 10, preferentemente 1 o 2.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 7, caracterizado por que

10 (i) X₁ es -NH₂ o un derivado del mismo, y
q o r es 1;
(ii) X₁ es -OH o un derivado del mismo, y
q o r es 2.

15 9. Procedimiento según la reivindicación 1, preparándose el alqueni éter poliol por la reacción de un alqueni éter, que contiene al menos un grupo alqueni éter y al menos un grupo funcional seleccionado de (i) grupos epoxi y (ii) grupos carbonato cíclicos o derivados de los mismos, con un alcohol, tiol, un ácido carboxílico o una amina o derivados de los anteriormente mencionados, caracterizado por que el alqueni éter poliol es un alqueni éter poliol de la fórmula (V)

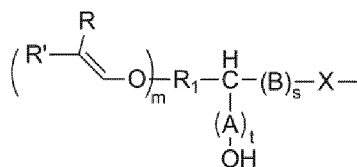
20



en la que

25 R₁ es un alquilo al menos divalente lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno,

30 R₃ es un alquilo opcionalmente divalente o polivalente, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno, o un (poli)alquilenglicol de la fórmula -O-[CHR_aCH₂O]_b-R_b, en la que R_a es H o un resto alquilo C₁₋₄, R_b es H o



y b es de 1 a 100;

35 X es O, S, OC(=O), OC(=O)O, OC(=O)OC(=O), NR_z, NR_zC(=O)O, NR_zC(=O)NR_z o OC(=O)NR_z,

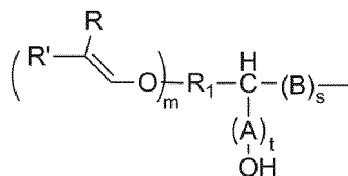
cada R y R' está seleccionado independientemente de H, alquilo C₁₋₂₀ y alqueni lo C₂₋₂₀, siendo en particular uno de R y R' H y el otro alquilo C₁₋₄ o ambos H,

cada A y B está seleccionado independientemente de CR''R''',

40 R'' y R''' están seleccionados independientemente de H, un grupo funcional, y un resto orgánico, en particular H y alquilo C₁₋₂₀, o R'' y R''', juntos o con el átomo de carbono al que están unidos, son un resto orgánico, o dos de R'' y R''' que están unidos a átomos de carbono adyacentes forman juntos un enlace para conformar un enlace doble entre los átomos de carbono adyacentes,

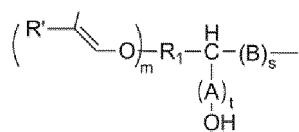
m es un número entero de 1 a 10, preferentemente 1,

45 s y t son, respectivamente, 0 o un número entero de 1 a 10, en la que s+t=1 o más, en particular 1 o 2, y R_z es H o



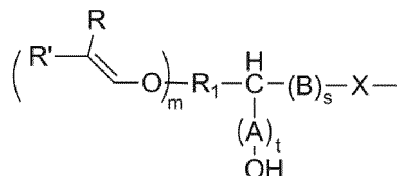
en la que, si X no es NR_z con R_z =

50



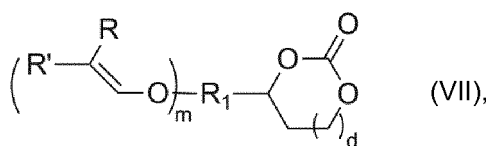
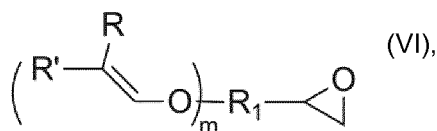
R₃ presenta al menos un sustituyente que está seleccionado de -OH y

5



10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que el alqueniil éter que contiene al menos un grupo alqueniil éter y al menos un grupo funcional seleccionado de (i) grupos epoxi y (ii) grupos carbonato cíclicos o derivados de los mismos, es un alqueniil éter de la fórmula (VI) o (VII)

10



en la que R₁ es un alquilo al menos divalente lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno, cada R y R' está seleccionado independientemente de H, alquilo C₁₋₂₀ y alqueniilo C₂₋₂₀, siendo en particular uno de R y R' H y el otro alquilo C₁₋₄ o ambos H, d es 0 o 1, preferentemente 0, y

15

20

m es un número entero de 1 a 10, preferentemente 1.

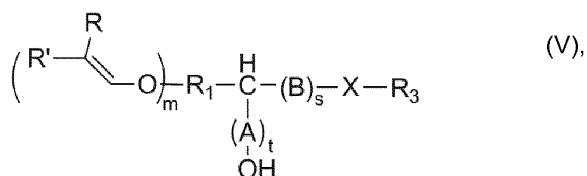
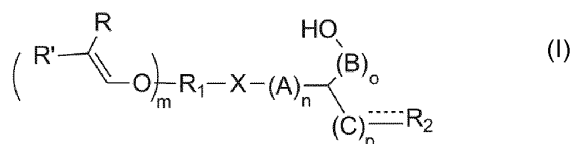
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que, en el alqueniil éter de la fórmula (VI) o (VII), R₁ es -C₁₋₁₀-alquilenilo-O-CH₂-.

25

12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, caracterizado por que el alqueniil éter se hace reaccionar con un alcohol, tratándose, en el caso del alcohol, de un diol o poliol o de un alcoholato correspondiente, en particular un polialquilenglicol de la fórmula HO-[CHR_aCH₂O]_b-H, siendo R_a H o un resto alquilo C₁₋₄ y siendo b de 1 a 100, en particular de 1 a 10.

30

13. Alqueniil éter poliol de la fórmula (I) o (V)

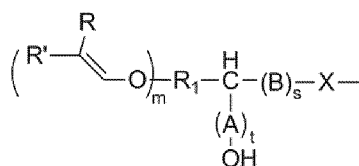


en la que

R₁ es un alquilo al menos divalente lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno,

5 R₂ es un alquilo opcionalmente divalente o polivalente, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno, opcionalmente con al menos un grupo -OH, o un (poli)alquilenglicol, en particular un (poli)alquilenglicol de la fórmula -O-[CHR_aCH₂O]_b-R_b, en la que R_a es H o un resto alquilo C₁₋₄, R_b es -H y b es de 1 a 100,

10 R₃ es un alquilo opcionalmente divalente o polivalente, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno, o un (poli)alquilenglicol de la fórmula -O-[CHR_aCH₂O]_b-R_b, en la que R_a es H o un resto alquilo C₁₋₄, R_b es -H o



15

y b es de 1 a 100,

en la fórmula (I), X es O, S, C(=O)O, OC(=O)O, C(=O)OC(=O)O, NR_x, NR_xC(=O)O, NR_xC(=O)NR_x o OC(=O)NR_x,

en la fórmula (V), X es O, S, OC(=O), OC(=O)O, OC(=O)OC(=O), NR_z, NR_zC(=O)O, NR_zC(=O)NR_z o OC(=O)NR_z,

20 cada R y R' está seleccionado independientemente de H, alquilo C₁₋₂₀ y alqueno C₂₋₂₀, siendo en particular uno de R y R' H y el otro alquilo C₁₋₄ o ambos H,

cada A, B y C está seleccionada independientemente de CR''R'''

R'' y R''' están seleccionados independientemente de H, un grupo funcional, y un resto orgánico, en particular H y alquilo C₁₋₂₀, o R'' y R''', juntos o con el átomo de carbono al que están unidos, son un resto orgánico, o dos de R'' y

25 R''' que están unidos a átomos de carbono adyacentes forman juntos un enlace para conformar un enlace doble entre los átomos de carbono adyacentes,

----- es un enlace simple o doble, en la que si es un enlace doble,

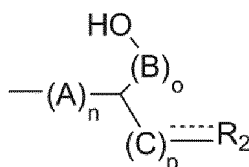
el C que está unido al R₂ solo porta un sustituyente R'' o R''',

m es un número entero de 1 a 10, preferentemente 1,

30 n, n u o son, respectivamente, 0 o un número entero de 1 a 10, en la que n+p+o=1 o más, en particular 1 o 2,

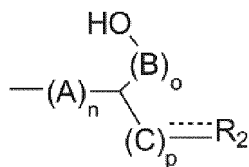
s y t son, respectivamente, 0 o un número entero de 1 a 10, en la que s+t=1 o más, en particular 1 o 2,

R_x es H o

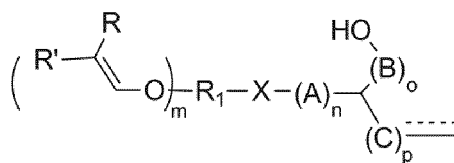


35

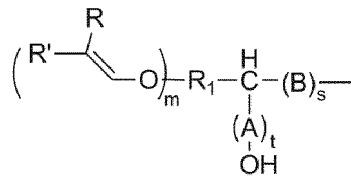
en la que, si X no es NR_x, con R_x =



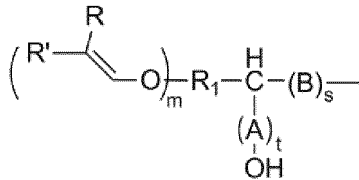
40 R₂ presenta al menos un sustituyente que está seleccionado de



45 y
R_z es H o

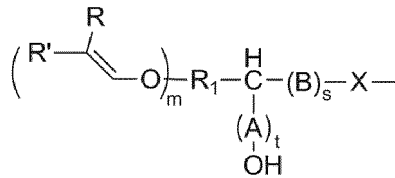


en la que, si X no es NR_z con R_z =



5

R₃ presenta al menos un sustituyente que está seleccionado de -OH y



10

14. Alquenil éter polioliol según la reivindicación 13, caracterizado por que puede obtenerse según un procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 12.

15. Uso de un alquenil éter polioliol según la reivindicación 13 o 14 para la síntesis de oligómeros o polímeros reticulables por radiación mediante reacciones de poliadición o policondensación, en particular para la síntesis de poliésteres, poliéteres, poliuretanos y poliureas curables por UV y haz de electrones, más preferentemente poliuretanos curables por UV.

20. 16. Polímero de poliuretano curable por UV obtenible por la reacción de al menos un alquenil éter polioliol según la reivindicación 13 o 14 con un poliisocianato.

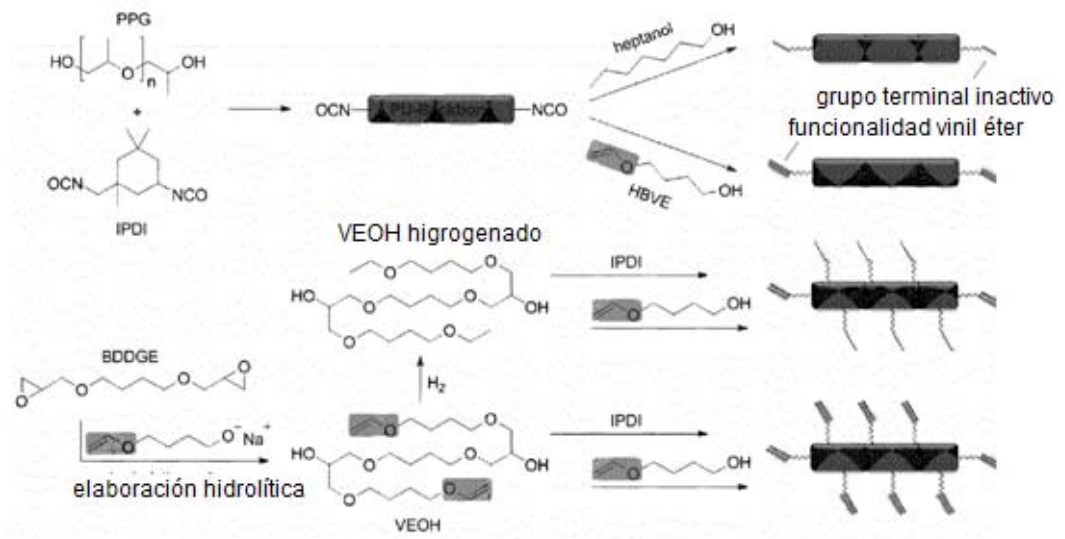


Figura 1

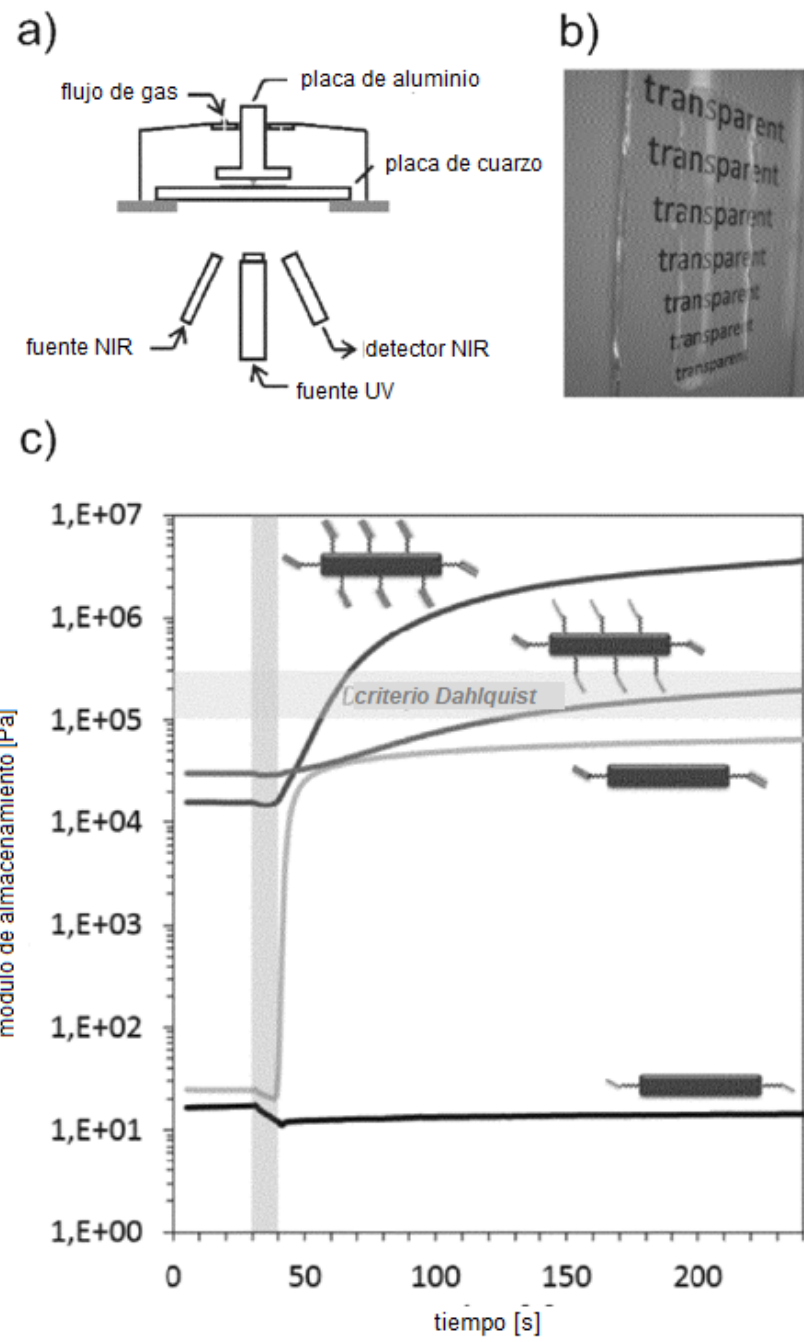


Figura 2

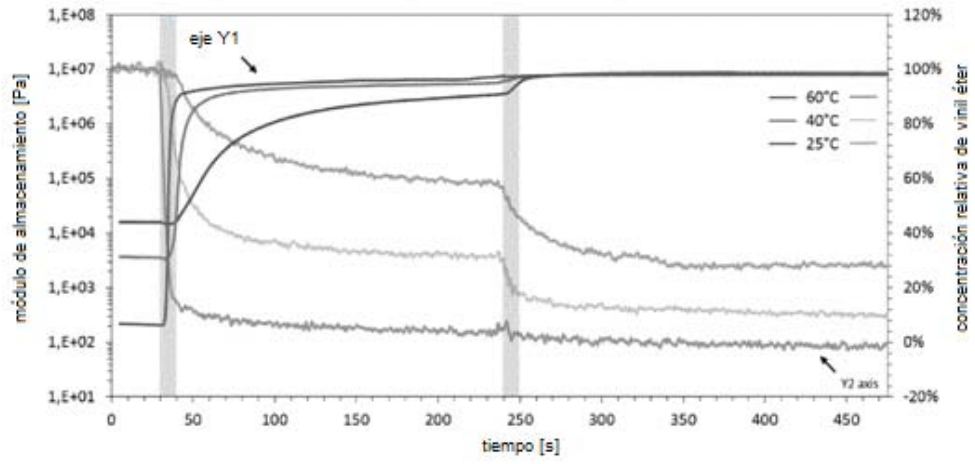


Figura 3

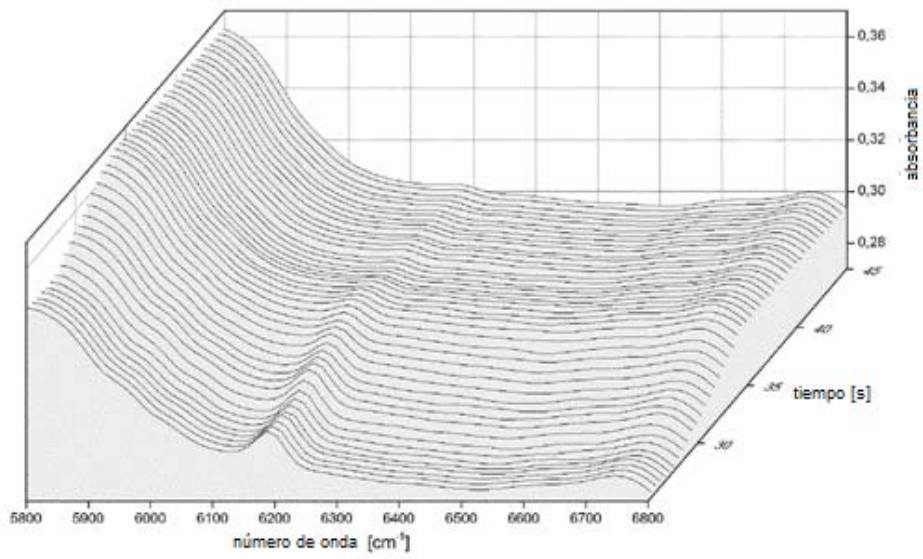


Figura 4

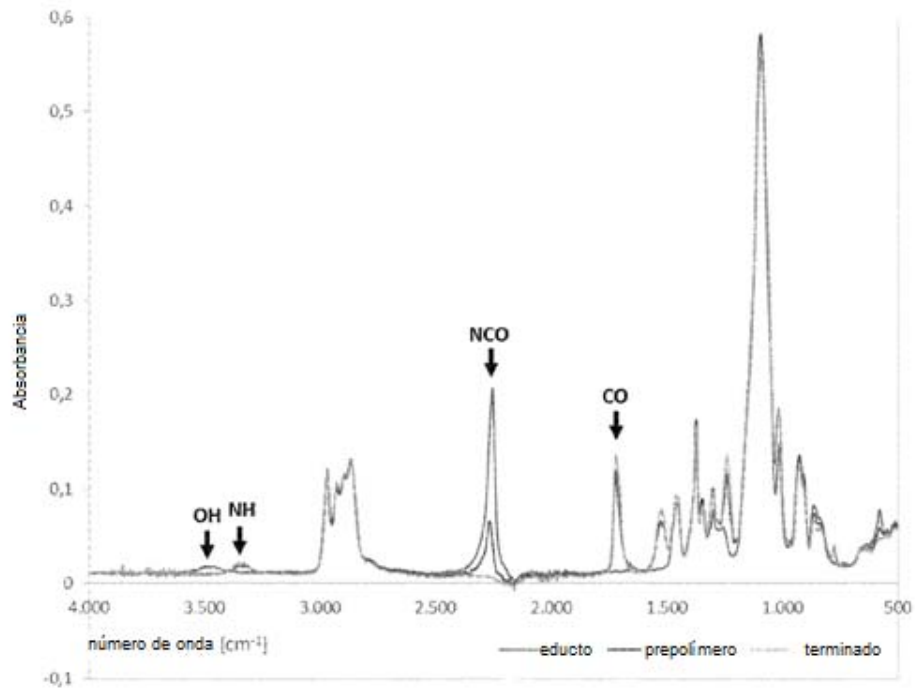


Figura 5

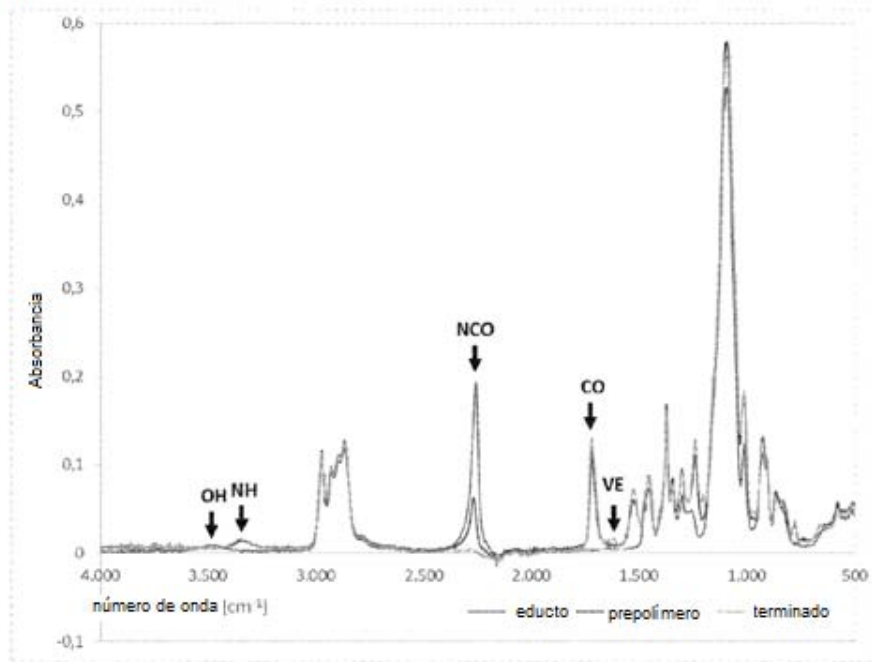


Figura 6

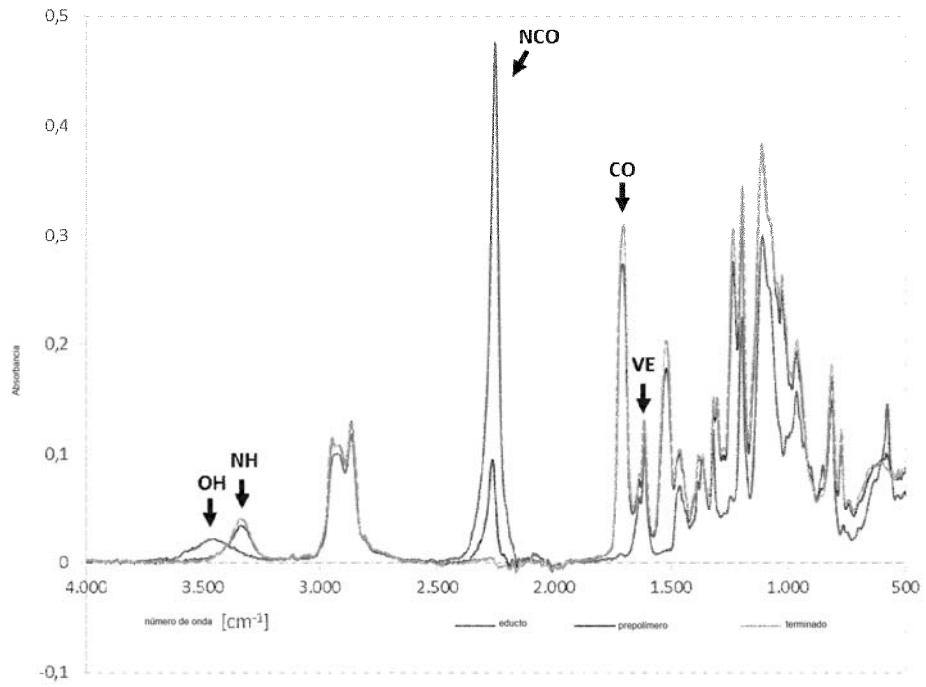


Figura 7

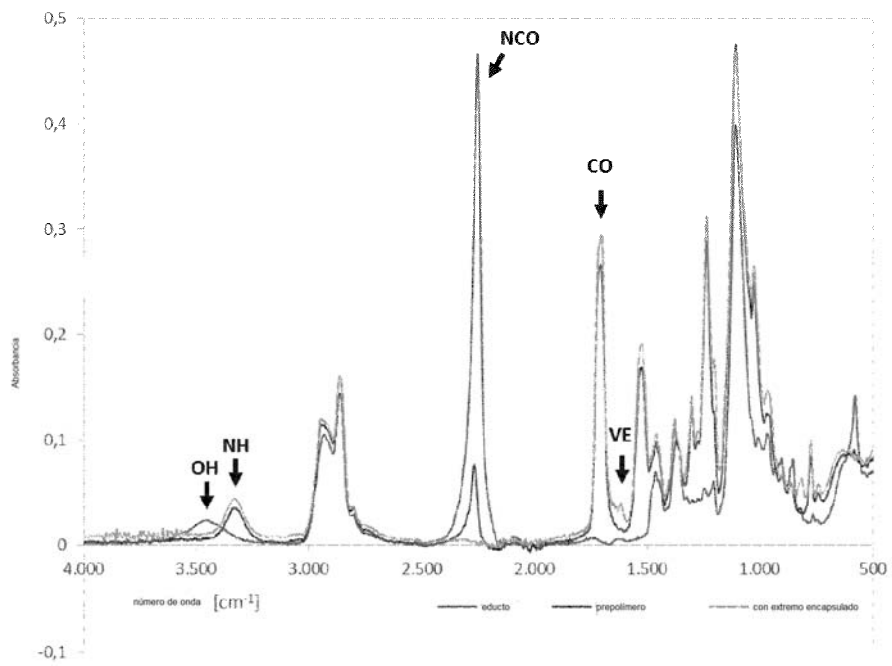


Figura 8