

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 430**

51 Int. Cl.:

C09D 183/06 (2006.01)

C08G 77/08 (2006.01)

C08G 77/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2015** **E 15194027 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018** **EP 3168273**

54 Título: **Polímeros curables**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

AMAJJAHE, SADIK;
HENNING, FRAUKE;
KNOTT, WILFRIED;
DUDZIK, HORST;
PLATTE, GABRIELE;
GABER, FLORIAN y
DOEHLER, HARDI

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 676 430 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

Polímeros curables

La invención se encuentra en el sector de los polímeros, preferiblemente de los polisiloxanos. Particularmente, se refiere a la preparación de polisiloxanos portadores de (met)acrilato y su aplicación para revestimientos curables por radiación.

Los epóxidos son componentes de la síntesis muy diversos en la Química Orgánica y Macromolecular. La gran tensión anular de los epóxidos (> 20 kcal/mol) es la responsable de su buena reactividad frente a nucleófilos (apertura del anillo) y, de esta forma, permite el acceso a una serie de estructuras interesantes. Junto a aminas, mercaptanos y alcoholes, los ácidos carboxílicos encuentran particularmente aplicación como nucleófilos, dado que esta clase de sustancias se distingue en gran parte por un acceso favorable. Sin embargo, en este caso es necesario con mucha frecuencia el empleo de catalizadores, dado que los ácidos carboxílicos presentan una nucleofilia menor que, por ejemplo, las correspondientes aminas.

Junto a epóxidos monoméricos tales como, por ejemplo, acrilato de glicidilo o butilglicidiléter, epóxidos poliméricos tales como, entre otros, compuestos de poliglicidilo del tipo bisfenol-A, son productos de la polimerización epoxi-funcionales de monómeros vinílicos, pero también epoxisiloxanos indispensables para la ciencia de los materiales y la industria.

Polisiloxanos que contienen grupos éster del ácido acrílico (grupos acrilato) se han acreditado hasta ahora como aditivos curables bajo radiación rica en energía, p. ej., para tintas de imprenta y para la producción de aglutinantes para pintura o para agentes de revestimiento para superficies de material sintético, papel, madera y metal. El curado tiene lugar preferiblemente a bajas temperaturas y es inducido por radiación de electrones o por radiación UV en presencia de fotoiniciadores del estado de la técnica tales como, p. ej., benzofenona y sus derivados (documento EP 1897917).

Para la apertura del anillo del epóxido por parte de ácidos se adecuan una serie de catalizadores. Así, a partir de la tecnología de revestimiento se conocen los más diversos catalizadores para la reacción de compuestos de glicidilo con ácidos carboxílicos. Esta reacción se utiliza, por ejemplo, a menudo como reacción de reticulación para el curado de barnices. Junto a sales de amonio y fosfonio o bien aminas y fosfinas se describen, además, determinados compuestos metálicos. Estos catalizadores conocidos en el estado de la técnica se manifiestan a menudo como no selectivos y, con ello, como desventajosos, dado que están en condiciones de disociar enlaces en, cadenas de silicona y, con ello, determinan reacciones secundarias indeseadas tales como la degradación de la masa molar o la transposición de la estructura. Además, estos catalizadores pueden desencadenar también reacciones secundarias indeseadas en los grupos orgánicos unidos a silicona tales como, por ejemplo, la homopolimerización de grupos epoxi, la reacción de ácidos carboxílicos en amidas o adiciones de Michael de aminas en grupos acrilato o también la homopolimerización en los radicales de acrilatos que puede ser desencadenada por reacción redox con una pluralidad de compuestos metálicos.

En Mol Divers (2013) 17; 9 - 18 se describe el empleo de líquidos iónicos tales como bromuro de butilmetilimidazolio como catalizador para la apertura del anillo de epóxidos con ácidos alifáticos y aromáticos. Durante la reacción, este catalizador libera el ácido fuerte HBr, de modo que no se puede hacer reaccionar polímeros lábiles frente a ácidos tales como siloxanos.

El documento EP 1693359 describe la catálisis con determinados compuestos de borano de ácidos de Lewis débiles tales como, por ejemplo, trisdimetilaminoborano. Con un punto de inflamación de -20°C se dificulta la manipulación, de modo que la reacción se lleva a cabo a 70°C y conduce a largos tiempos de reacción.

El documento WO 0177240 describe el empleo de sales de cromo para la apertura del anillo de siloxanos epoxidados con ácido acrílico y subsiguiente empleo de estos materiales en revestimientos de separación curables por UV. En este caso, pasan a emplearse diferentes disolventes que deben garantizar una mejor mezcladura a fondo del catalizador con el epoxisiloxano.

Misión de la presente invención era posibilitar la provisión de un procedimiento de preparación económico para polímeros, en particular polímeros portadores de grupos (met)acrilato.

Este problema se resuelve por el objeto de la invención. En este caso, se trata de un procedimiento para la preparación de masas poliméricas (P), preferiblemente polisiloxanos, con al menos un grupo éster de ácido carboxílico, en particular polisiloxanos portadores de (met)acrilato, llevándose a cabo el procedimiento en presencia de productos de reacción (U) a base de (A) y (B), siendo (A) sales de metales que comprenden sales de cromo y

siendo (B) un producto de reacción a base de aldehídos y aminas primarias. Tanto la formación del producto de reacción (U) como la formación del producto de reacción a base de aldehídos y aminas primarias para dar el componente (B) pueden tener lugar en caso deseado in situ. Por lo tanto, la reacción global puede llevarse a cabo de modo que en su transcurso resultan uno o varios reactivos que se continúan haciendo reaccionar en la misma mezcla, p. ej., primero se puede formar el componente (B) que se hace reaccionar adicionalmente en la misma mezcla con (A) para dar (U), en cuya presencia puede tener lugar entonces la preparación de (P).

El término "(met)acrilato" comprende los derivados, en particular, ésteres del ácido metacrílico y/o del ácido acrílico.

Este procedimiento posibilita una preparación particularmente económica de polímeros. Una ventaja particular del procedimiento de acuerdo con la invención estriba en que se ha de emplear menos o incluso ningún disolvente. Esto conduce a un aumento del rendimiento espacio-tiempo. Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en que se puede reducir el tiempo de destilación. Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en que se puede reducir la cantidad empleada de sal de metal, en particular la cantidad de sal de cromo. Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en que se puede alcanzar una reducción del tiempo de filtración. En conjunto, en cualquier caso resulta una preparación económica de polímeros.

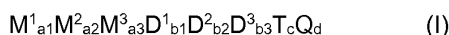
El procedimiento de acuerdo con la invención, los polímeros de acuerdo con la invención y los preparados obtenibles con estos, así como su uso se describen a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención deba limitarse a estas formas de realización a modo de ejemplo.

Si en lo que sigue se proporcionan datos en %, entonces se trata, si no se indica de otro modo, de datos en % en peso. En el caso de composiciones, los datos en %, si no se indica lo contrario, se refieren a la composición total. Si en lo que sigue se indican valores medios, entonces se trata, si no se indica de otro modo, de medias numéricas. Si se utilizan masas molares, se trata, si no se indica expresamente otra cosa, de masas molares medias ponderales M_w . Si en el marco de esta invención se indican valores de viscosidades, entonces se trata, si no se indica de otro modo, de viscosidades dinámicas que pueden ser determinadas con métodos habituales para el experto en la materia. Si en lo que sigue se indican valores de medición, estos valores de medición se determinaron, si no se indica de otro modo, a una presión de 101325 Pa y una temperatura de 23°C.

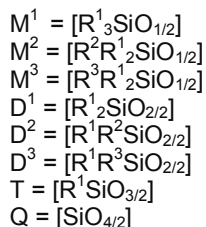
Conforme a la invención, el procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza porque al menos un polímero portador de grupos epoxi, preferiblemente polisiloxano, se hace reaccionar con uno o varios ácidos carboxílicos que comprenden, en particular, ácido acrílico y/o metacrílico y/u otros ácidos monocarboxílicos que están preferiblemente exentos de dobles enlaces capacitados para la polimerización.

Los polímeros preparables a través del procedimiento de acuerdo con la invención se caracterizan, por lo tanto, porque contienen al menos un grupo éster de ácido carboxílico. Preferiblemente, los polímeros que resultan de acuerdo con la invención son (poli)siloxanos.

En particular, el procedimiento de acuerdo con la invención posibilita la provisión de (poli)siloxanos portadores de (met)acrilato de acuerdo con la fórmula (I)



con



en donde

a1 0 a 50, preferiblemente < 10, en particular 2;

a2 0 a 50, preferiblemente < 10, en particular 0;

- a3 0 a 50, preferiblemente 1-30, en particular > 0;
 b1 10 a 5000, preferiblemente 10 a 1000, en particular 10 a 500;
 b2 0 a 50, preferiblemente 0 a 25, en particular 0;
 b3 0 a 50, preferiblemente 0 a 25, en particular > 0;
 5 c 0 a 50, preferiblemente 0 a 10, en particular 0;
 d 0 a 50, preferiblemente 0 a 10, en particular 0;

con la condición de que al menos uno de los índices a3 y b3 sea mayor que 0, preferiblemente mayor que 1;

10 $R^1 =$ independientemente uno de otro, radicales hidrocarbonados con 1 a 30 átomos de carbono, iguales o diferentes, lineales o ramificados, saturados o insaturados, o radicales hidrocarbonados aromáticos con 6 a 30 átomos de carbono, preferiblemente radicales alquilo con 1 a 14 átomos de carbono o compuestos aromáticos monocíclicos, más preferiblemente metilo, etilo, propilo o fenilo, en particular metilo;

$R^2 =$ independientemente uno de otro, radicales hidrocarbonados iguales o diferentes, lineales o ramificados, saturados o insaturados, que pueden estar sustituidos con átomos de nitrógeno u oxígeno, radicales hidrocarbonados preferidos son radicales alquilo con 1 a 30 átomos de carbono,

15 que pueden estar sustituidos con una o varias funciones hidroxi y/o grupos portadores de nitrógeno,

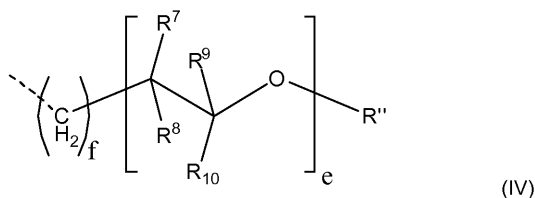
en donde los grupos portadores de nitrógeno pueden presentarse en forma cuaternaria como grupos amonio,

que pueden estar sustituidos con un grupo epóxido,

20 y/o que pueden estar sustituidos con uno o varios grupos carboxilo, aminoácido y/o betaína,

o R^2 es un radical arilo con 6 a 30 átomos de carbono

o R^2 es un radical polioxialquilenos de la fórmula (IV),



en donde

25 e es igual a 1 a 150, preferiblemente 2 a 100, más preferiblemente mayor que 2, en particular 3 a 20,

f es igual a 0 o 1,

R^7 o R^8 , así como R^9 o R^{10} son iguales o, también, independientemente uno de otro, hidrógeno, radicales monovalentes con 1 a 12 átomos de carbono y/o radicales arilo con 6 a 12 átomos de carbono,

30 en donde eventualmente también pueden estar sustituidos, además, con grupos hidroxi, metoxi, etoxi, metilo y/o etilo,

o R^7 y R^9 , así como, independientemente de ellos, R^8 y R^{10} pueden formar en común un anillo que incluye los átomos a los que están unidos los R^7 y R^9 , así como R^8 y R^{10} ,

o R^7 y R^8 , así como independientemente de ellos, R^9 y R^{10} pueden formar en común un anillo que incluye los átomos a los que están unidos los R^7 y R^8 , así como R^9 y R^{10} ,

en donde estos anillos pueden estar sustituidos, eventualmente, también, además, con grupos hidroxí, metoxi, etoxi, metilo y/o etilo y/o pueden ser saturados y/o insaturados,

en donde los distintos fragmentos con el índice e dentro de los radicales de polioxialquileo de la fórmula (IV) pueden presentarse diferentes entre sí y estar en este caso distribuidos estadísticamente,

5 preferiblemente, R^2 es

-CH₂-CH₂-CH₂-O-(CH₂-CH₂O-)_x-(CH₂-CH(R^I)O-)_y-R^{II},
 -CH₂-CH₂-O-(CH₂-CH₂O-)_x-(CH₂-CH(R^I)O-)_y-R^{II},
 -CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH(OH)-CH₂OH,
 -CH₂-CH₂-(O)_x-CH₂-R^{IV}, -CH₂-R^{IV}, o
 10 -CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-C(CH₂OH)₂-CH₂-CH₃,

en donde

x es 0 a 100, preferiblemente > 0, en particular 1 a 50,

x' es 0 o 1,

y es 0 a 100 preferiblemente > 0, en particular 1 a 50,

15 preferiblemente x + y son iguales a 1 a 50, más preferiblemente mayores que 1, en particular 2 a 20,

R^{II} independientemente uno de otro, significa radical hidrógeno, alquilo C₁-C₄, sustituido o no sustituido, -C(O)NH-R^I, -C(O)O-R^I, -C(O)-R^{III}, con

R^{III} significa alquilo C₁-C₁₂ -CH₂-O-R^I sustituido o no sustituido, grupo arilo C₆-C₁₂, sustituido o no sustituido,

20 preferiblemente un grupo bencilo,

R^I independientemente uno de otro, alquilo C₁-C₁₂ sustituido o no sustituido, grupo arilo C₆-C₁₂ sustituido o no sustituido, alcarilo C₆-C₃₀ sustituido o no sustituido,

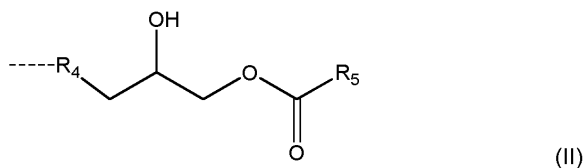
y

R^{IV} alquilo C₁-C₅₀, alquilo C₃-C₅₀ cíclico,

25 preferiblemente alquilo C₉-C₄₅, alquilo C₉-C₄₅,

preferiblemente alquilo C₁₃-C₃₇ cíclico, alquilo C₁₃-C₃₇ cíclico,

R³ = independientemente uno de otro, radicales, iguales o diferentes, de la fórmula (II)



en donde

30 R⁴ un radical orgánico arbitrario, unido al siloxano, bivalente,

preferiblemente alquileo C₁-C₃₀ sustituido o no sustituido, que también puede estar interrumpido por heteroátomos y, en el caso de la interrupción por nitrógeno, éste puede estar también cuaternizado, alquileo C₃-C₃₀ cíclico, alquilen C₁-C₃₀oxi sustituido o no sustituido, arileno C₆-C₃₀ sustituido o no sustituido, arilen C₆-C₃₀oxi sustituido o no sustituido, alquen C₁-C₁₂-arileno C₆-C₁₂ sustituido o no sustituido, que también puede estar interrumpido por heteroátomos, y en el caso de

35

la interrupción por nitrógeno, éste puede estar también cuaternizado, y portan sulfatos, cloruros y carboxilatos, en particular citratos, lactatos, estearatos y acetatos como contraiones,

5 R^5 hidrógeno, alquilo C_1-C_{30} sustituido o no sustituido, alquilo C_1-C_{30} sustituido o no sustituido con uno y/o varios triples enlaces, alquilo C_1-C_{30} sustituido o no sustituido con uno y/o varios dobles enlaces, arilo C_6-C_{30} sustituido o no sustituido, heteroarilo C_6-C_{30} sustituido o no sustituido, alq C_1-C_{12} -arilo C_6-C_{12} sustituido o no sustituido, alquil C_1-C_{30} xi sustituido o no sustituido, alquilo C_3-C_{30} cíclico sustituido o no sustituido,

preferiblemente metilo, vinilo y/o 1-metilvinilo.

10 Puede ser ventajoso que en los polímeros de acuerdo con la fórmula (I), a preparar conforme a la invención, $a_3 = 2$ y $b_3 = 0$.

En otra forma de realización preferida de la invención, los índices de la fórmula (I) están establecidos como sigue: $a_1 = 2$, $a_2 = 0$, $a_3 = 0$, $b_1 = 10 - 500$, $b_2 = 0$, $b_3 = 3 - 25$, $c = 0$ y $d = 0$.

15 Como polímeros de la fórmula (I) de acuerdo con la invención se prefieren particularmente polisiloxanos lineales (c y $d = 0$) y, a saber, preferiblemente aquellos que están sustituidos con (met)acrilo en posición terminal. Corresponden a la fórmula (I) con los índices $a_1 = 0$, $a_2 = 0$, $a_3 = 2$, $b_1 = 10 - 500$, $b_2 = 0$, $b_3 = 0$, $c = 0$ y $d = 0$.

Polímeros de acuerdo con la invención particularmente preferidos son aquellos de la fórmula (I), en los que $a_3 = 0$, $b_3 = 2 - 10$, c y $d = 0$, R^4 un radical propiloxi, R^5 un radical vinilo.

20 Los distintos fragmentos de las cadenas de siloxano indicadas en la fórmula (I) pueden estar distribuidos estadísticamente o dispuestos a modo de bloques. Distribuciones estadísticas pueden estar constituidas a modo de bloque con un número arbitrario de bloques y una secuencia arbitraria, o estar sometidos a una distribución al azar, también pueden estar constituidos de forma alternante o formar a través de la cadena un gradiente, en particular pueden formar también todas las formas mixtas. Los índices utilizados en las fórmulas (I) y (IV) se han de considerar como valores medios numéricos de las distribuciones estadísticas mencionadas.

25 Donde quiera que moléculas o bien fragmentos de moléculas presenten uno o varios estereocentros o que, en virtud de simetrías, se puedan diferenciar en isómeros o que, en virtud de otros efectos, p. ej., rotación limitada, se puedan diferenciar en isómeros, están incluidos por la presente invención todos los isómeros posibles.

30 Los isómeros son conocidos por el experto en la materia. Si en el alcance de esta invención se hace referencia a sustancias naturales, p. ej., lactato, con ello se quieren dar básicamente a entender todos los isómeros, preferiblemente son los isómeros que se presentan en cada caso en la naturaleza, en el caso aquí mencionado, por lo tanto, el L-lactato.

Para la definición de sustancias naturales se remite al alcance del "Dictionary of Natural Products", Chapman y Hall/CRC Press, Grupo de Taylor y Francis, p. ej., en la edición en línea de 2011: <http://dnp.chemnetbase.com/>.

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

40 Los números de índice aquí indicados y los intervalos de valores de los índices indicados pueden entenderse como valores medios de la posible distribución estadística de las estructuras realmente presentes y/o de sus mezclas. Esto es válido también para fórmulas estructurales reproducidas en sí exactamente tales como, por ejemplo, para la fórmula (I) y la fórmula (IV).

45 El procedimiento de acuerdo con la invención prevé, en particular, que un polímero portador de grupos epoxi, preferiblemente polisiloxano, se haga reaccionar con uno o varios ácidos carboxílicos, en particular que comprenden ácido acrílico y/o metacrílico y/u otros ácidos monocarboxílicos que están preferiblemente exentos de dobles enlaces capacitados para la polimerización.

Compuestos poliepóxido particularmente adecuados son compuestos de poliglicidilo del tipo bisfenol-A o bisfenol-F, así como sus derivados perhidrogenados o glicidiléteres de alcoholes multifuncionales tales como butanodiol, hexanodiol, ciclohexanodimetanol, glicerol, trimetilolpropano o pentaeritrita.

5 Asimismo es posible emplear productos de polimerización epoxi-funcionales de monómeros vinílicos tales como, p. ej., acrilatos monofuncionales, metacrilatos o estireno con el uso proporcional de, p. ej., metacrilato de glicidilo.

Sin embargo, particularmente adecuados son epoxisilanos, ante todo aquellos tal como se describen en el documento DE 3820294, al que se hace con ello referencia y que está incluido como referencia. Están abarcados también epoxisilanos en forma de anillo y/o ciclos con contenido en epoxi con las longitudes de cadena 3-8.

10 Como ácidos carboxílicos son adecuados ácidos carboxílicos monofuncionales como también difuncionales o de mayor funcionalidad. Como ácidos monocarboxílicos entran en consideración ácidos carboxílicos saturados y preferiblemente insaturados tales como ácido benzoico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido caprílico, ácido láurico, ácidos grasos naturales y sintéticos, en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acrílico dimérico o ácido crotonico. Ácidos dicarboxílicos adecuados son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidrofálico, ácido hexahidrofálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido maleico, 15 ácido fumárico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico, así como ácidos grasos diméricos hidrogenados. Un ácido monocarboxílico particularmente preferido es el ácido acético.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención está previsto, en el sentido de una forma de realización preferida, para la preparación de polímeros portadores de (met)acrilato, en particular polisiloxanos portadores de (met)acrilato, que contienen al menos un grupo éster del ácido (met)acrílico y que se caracterizan, en particular, porque al menos un polisiloxano que contiene uno o varios grupos epoxi, preferiblemente contiene varios grupos epoxi, se hace reaccionar con uno o varios ácidos carboxílicos. La reacción tiene lugar preferiblemente como reacción de adición.

25 En el procedimiento de acuerdo con la invención se cumple, en el sentido de una forma de realización preferida, una relación de grupos epoxi a ácidos carboxílicos de 1:0,5-2, preferiblemente 1:0,6-1,8, de manera particularmente preferida 1:0,8-1,5.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo, en el sentido de una forma de realización preferida, a una temperatura de 10 a 200 °C, preferiblemente de 40 a 150 °C, de preferencia de 80 a 140 °C.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo, en una forma de realización preferida preferiblemente a una presión de 0,5 a 20 bares, preferiblemente de 1 a 5 bares, de manera particularmente preferida a la presión normal.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede tener lugar en presencia o en ausencia de un disolvente. Como disolventes entran en consideración, entre otros, propanol, butanol, glicol, glicoles modificados, metilisobutilcetona, acetato de etilo, acetato de butilo, tolueno, xileno y sus isómeros.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza, en el sentido de una forma de realización preferida, porque solo se han de emplear pequeñas porciones de disolvente. Se pueden emplear < 20% en peso, de preferencia < 10% en peso, de manera particularmente preferida < 5% en peso de disolvente, referido a la mezcla de reacción total. En particular, también se puede trabajar en ausencia de un disolvente.

40 Eventualmente, en el caso de la adición con apertura del anillo para evitar una polimerización prematura se pueden añadir en cantidades eficaces inhibidores de la polimerización en sí conocidos tales como, p. ej., hidroquinona, *terc.*-butilcatecol, di-*terc.*-butilcresol.

La reacción de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo tanto a la luz del día como también bajo la exclusión de la luz, preferiblemente a la luz del día.

45 La reacción de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo tanto en condiciones inertes (nitrógeno, argón) como bajo una atmósfera de oxígeno y/o del aire, preferiblemente bajo una atmósfera del aire. Particularmente preferida es la reacción bajo una atmósfera empobrecida en oxígeno, por ejemplo una atmósfera de oxígeno que contiene < 10% en vol. de oxígeno.

Además, se cumple que el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de productos de reacción (U) a base de (A) y (B), siendo (A) sales de metales y (B) un producto de reacción a base de aldehídos y aminas primarias.

La expresión producto de reacción (U) comprende el resultado de las interacciones entre (A) y (B) que conducen a transformaciones de las sustancias. El producto de reacción (U) puede formarse también in situ, es decir, el procedimiento para la preparación de masas poliméricas (P) tiene lugar en presencia de (A) y (B), en donde estos tienen la posibilidad de interacción y, con ello, pueden formar un producto de reacción.

- 5 El producto de reacción (U) se emplea en el sentido de una forma de realización preferida en cantidades de 0,001 a 5 %, preferiblemente de 0,01 a 1 %, de manera particularmente preferida de 0,01 a 0,5 %.

Como sales de metales pueden emplearse sales de cromo tales como, por ejemplo, bromuro de cromo(III), cloruro de cromo(II), cloruro de de cromo(III), fluoruro de cromo(III), nitrato de cromo(III), perclorato de cromo(III), fosfato de cromo(III), sulfato de cromo(III), cloruro de cromilo, óxido de cromo, oxalato de potasio - cromo(III), acetato de cromo(III). Además, corresponde a una forma de realización preferida que las sales de metales comprendan preferiblemente sales de cromo(III), en particular acetato de cromo(III). En este caso, las sales de cromo pueden presentarse en la forma hidrato y/o ser anhidras.

15 (B) es un producto de reacción a base de aldehído y amina primaria, en particular una denominada base de Schiff. El producto de reacción a base de aldehído y amina primaria puede formarse también in situ, es decir, el procedimiento para la preparación de masas poliméricas (P) tiene lugar en presencia de (A) y (B), que también se puede formar in situ, teniendo (A) y (B) la posibilidad de una interacción y, con ello, pudiendo formar un producto de reacción.

20 Como aldehídos pueden emplearse ventajosamente aldehídos alifáticos y/o aromáticos, preferiblemente aldehídos aromáticos, de preferencia aldehídos portadores de grupos hidroxilo, de manera particularmente preferida portadores de grupos fenol, en particular aldehído salicílico.

25 Como aminas primarias pueden emplearse monoaminas o poliaminas primarias tales como, por ejemplo, alquil C₁-C₃₀amina sustituida o no sustituida, alquil C₁-C₃₀amina sustituida o no sustituida con uno y/o varios triples enlaces, alquil C₁-C₃₀amina sustituida o no sustituida con uno y/o varios dobles enlaces, aril C₆-C₃₀amina sustituida o no sustituida, heteroaril C₆-C₃₀amina sustituida o no sustituida, alq C₁-C₁₂-aril C₆-C₁₂amina sustituida o no sustituida, alquil C₁-C₃₀oxiamina sustituida o no sustituida, alquil C₃-C₃₀amina cíclica sustituida o no sustituida, preferiblemente aminas grasas y alcoholaminas grasas, en particular de manera preferida alcoholaminas grasas primarias a las que se puede acceder a partir de alcoholes grasos saturados (preferiblemente de cadena lineal) o insaturados (preferiblemente de cadena lineal) y adición a acrilonitrilo y subsiguiente hidrogenación.

30 La expresión amina grasa es conocida por el experto en la materia. Una amina grasa es una amina de cadena larga derivada del ácido graso respectivo, con al menos una cadena de carbonos con ≥ 8 átomos de C tal como, p. ej., 8-24 átomos de C. Los nombres de aminas grasas se derivan a menudo de la grasa utilizada p. ej.: amina de los cocos (amina grasa de los cocos), amina de sebo (amina grasa de sebo), etc.

35 El experto en la materia conoce que en el caso de la reacción de aldehído y amina se trata de una reacción de condensación en la que se forma agua como producto de reacción. Aldehído y amina pueden mezclarse ventajosamente juntos en la relación 1:2, preferiblemente 1:1,5, de manera particularmente preferida 1:1, eventualmente bajo la ayuda de un agente de arrastre y/o secado que separa el agua de la mezcla de reacción. Agentes de secado posibles son sulfato de magnesio, sulfato sódico, zeolitas, tamiz molecular, etc., como agentes de arrastre pueden emplearse todos los disolventes orgánicos que forman con agua un azeótropo. A ellos pertenecen, entre otros, alcanos alifáticos así como aromáticos tales como, por ejemplo, hexano, ciclohexano, tolueno, etc. Subsidiariamente, puede emplearse un disolvente tal como, por ejemplo, etanol, propanol, butanol, tetrahidrofurano, dioxano, metiltetrahidrofurano, metiletilcetona, metilisobutilcetona, acetato de etilo.

40 Los productos de reacción (B) a base de aldehído y amina, preparados de esta manera, en particular bases de Schiff o sus soluciones en disolventes orgánicos pueden contener, además, radicales de los aldehídos utilizados y/o amina. Referido a (B), puede estar contenido hasta 10% en peso, preferiblemente menos de 8% en peso, más preferiblemente menos de 5% en peso y, en particular, menos de 5% en peso de aldehído y/o amina.

Eventualmente, puede ser ventajoso un contenido residual en los límites arriba mencionados o bien una adición de amina en la reacción con los polisiloxanos epoxi-funcionales.

50 La preparación de acuerdo con la invención del producto de reacción (U) a base de (A) y (B) se lleva a cabo ventajosamente de modo que existe una relación molar de 1:5 de (A) a (B), preferiblemente de 1:3, de manera particularmente preferida de 1:2.

La reacción de acuerdo con la invención para la preparación del producto de reacción (U) puede llevarse a cabo a una temperatura de 10 a 200 °C, preferiblemente de 20 a 150 °C, de preferencia de 25 a 100 °C.

5 La reacción de acuerdo con la invención para la preparación del producto de reacción (U) puede llevarse a cabo, preferiblemente, a una presión de 0,5 a 20 bares, preferiblemente de 1 a 5 bares, de manera particularmente preferida a la presión normal.

La reacción de acuerdo con la invención para la preparación del producto de reacción (U) puede llevarse a cabo a un valor del pH de 2 a 12, preferiblemente de 4 a 10, de manera particularmente preferida de 5 a 8.

10 La reacción de acuerdo con la invención para la preparación del producto de reacción (U) puede tener lugar en presencia o en ausencia de un disolvente. Preferiblemente, la reacción tiene lugar en presencia de disolventes polares y próticos tales como metanol, etanol, propanol, butanol, glicol, glicoles modificados.

La reacción de acuerdo con la invención para la preparación del producto de reacción (U) puede llevarse a cabo tanto a la luz del día como bajo la exclusión de la luz, preferiblemente a la luz del día.

15 La reacción de acuerdo con la invención para la preparación del producto de reacción (U) puede llevarse a cabo tanto bajo condiciones inertes (nitrógeno, argón) como bajo una atmósfera de oxígeno y/o del aire, preferiblemente bajo una atmósfera del aire.

20 Como una etapa parcial adicional para la preparación del producto de reacción (U) puede ser ventajosa una subsiguiente destilación o bien purificación de los productos de reacción. La destilación o bien purificación puede tener lugar, p. ej., con ayuda de un evaporador rotatorio, preferiblemente a una temperatura de 20 a 250 °C, preferiblemente de 40 a 180 °C y de manera particularmente preferida de 50 a 150 °C. La presión asciende en este caso preferiblemente a 0 hasta 0,02 bares, preferiblemente a mayor que 0 hasta 0,1 bares y de manera particularmente preferida de 0,000001 a 0,001 bares. La destilación o bien el tratamiento puede ser ventajoso, en particular, para la separación de disolventes.

25 Los productos de reacción (U) obtenidos a base de (A) y (B) pueden utilizarse directamente o tratarse. El tratamiento puede tener lugar, p. ej., mediante extracción y subsiguiente filtración, eventualmente utilizando adyuvantes de filtración. Disolventes adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención, adecuados para la extracción, son agua o disolventes orgánicos o una mezcla multifase de los mismos. Como disolventes orgánicos se adecúan, p. ej., acetato de etilo, acetato de butilo, etilmetilcetona, xileno, tolueno, cloroformo, diclorometano, hexano, éter de petróleo, dietiléter, poliéter o líquidos iónicos.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de masas poliméricas (P) puede realizarse preferiblemente de manera que comprenda tres etapas de procedimiento, a saber 1. preparación de un producto de reacción B, en particular de una base de Schiff (1ª etapa de procedimiento) y 2. reacción del producto de reacción B, en particular de la base de Schiff, con una sal de metal, con el fin de obtener el producto de reacción (U) (2ª etapa de procedimiento) y 3. preparación de un polímero con contenido en éster de ácido carboxílico en presencia del producto de reacción (U) (3ª etapa de procedimiento). Esto corresponde a una forma de realización preferida de la invención.

35 Las tres etapas de procedimiento de la forma de realización preferida de la invención antes mencionada (preparación de un producto de reacción (B), en particular de una base de Schiff (1ª etapa de procedimiento) y reacción del producto de reacción B, en particular de la base de Schiff con una sal de metal (2ª etapa de procedimiento) y preparación de un polímero con contenido en éster de ácido carboxílico (3ª etapa de procedimiento) pueden llevarse a cabo en el procedimiento de acuerdo con la invención tanto como reacción en un solo recipiente, como etapas llevadas a cabo por separado sucesivas o también de forma controlada en la dosificación, pero preferiblemente como reacción en un solo recipiente. La reacción puede llevarse a cabo en un procedimiento discontinuo, semi-discontinuo o continuo. Se prefiere particularmente la reacción en un solo recipiente de las etapas 2 y 3 de procedimiento. En este caso, el producto de reacción U se prepara "in situ" y, a continuación, se proporciona directamente para la etapa 3 de procedimiento. A este respecto "in situ" quiere dar a entender la preparación de un compuesto de partida y su inmediata utilización posterior en el mismo recipiente de reacción.

40 En particular, los polímeros con contenido en éster de ácido carboxílico obtenibles de acuerdo con la invención, que contienen al menos un grupo éster de ácido carboxílico, pueden utilizarse, p. ej., para la preparación de preparados de acuerdo con la invención. Los preparados de acuerdo con la invención se caracterizan porque contienen los polímeros con contenido en éster de ácido carboxílico de acuerdo con la invención que contienen al menos un grupo éster de ácido carboxílico. Los preparados de acuerdo con la invención pueden contener otros aditivos tales como, p. ej., desecantes, agentes de igualación, pinturas y/o pigmentos de color, agentes humectantes, aglutinantes,

5 diluyentes reactivos, tensioactivos, iniciadores térmicamente activables, fotoiniciadores, catalizadores, emolientes, emulsionantes, antioxidantes, hidrótrofos (o polioles), sólidos y cargas, aditivos de brillo perlado, repelentes de insectos, agentes anti-incrustaciones, agentes nucleantes, sustancias conservantes, blanqueadores ópticos, ignífugos, antiestáticos, agentes propulsores, plastificantes, perfumes, sustancias activas, aditivos para la conservación, superengrasantes, disolventes y/o moduladores de la viscosidad. Aditivos preferidos son pinturas y/o pigmentos de color.

10 Otro objeto de la presente invención es un polímero, preferiblemente un polímero curable, en particular polisiloxano portador de (met)acrilato curable, preparado según un procedimiento tal como se describe precedentemente. En particular, se remite a las formas de realización preferidas que anteceden, que también son aplicables de manera ventajosa al polímero de acuerdo con la invención. Preferiblemente, en el sentido de la presente invención, el polímero curable es un polímero que cura por radiación, en particular un polímero que cura por UV. Curable por UV significa que mediante la acción de la radiación UV, materiales reactivos se transfieren de un estado de bajo peso molecular a un estado de alto peso molecular.

15 Otro objeto de la presente invención es un producto de reacción que se forma mediante reacción de sales de cromo, preferiblemente sales de cromo(III), en particular acetato de cromo(III) y un producto de reacción a base de aldehídos y aminas grasas. En particular, se remite a las formas de realización preferidas que anteceden.

20 Otro objeto de la presente invención es el uso del producto de reacción antes mencionado como catalizador en la preparación de polímero, preferiblemente polímero curable, en particular polisiloxano portador de (met)acrilato curable, ventajosamente en la preparación de polímero tal como se describe precedentemente. En particular, se remite a las formas de realización preferidas que anteceden.

25 Otro objeto de la presente invención es el uso del polímero de acuerdo con la invención, preferiblemente polímero curable, en particular polisiloxano portador de (met)acrilato curable, en particular preparable tal como se describe precedentemente, como revestimiento de separación solo o en mezcla con otros aditivos tales como, preferiblemente, iniciadores del curado, cargas, pigmentos, otros siloxanos y/o sistemas de acrilatos y/u otros aditivos, en particular en mezcla con otras siliconas acriladas.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para el revestimiento de soportes planos mediante la aplicación de polímero curable de acuerdo con la invención, en particular polisiloxano portador de (met)acrilato curable tal como se describe precedentemente o se puede preparar tal como se describe arriba.

30 Otro objeto de la invención consiste en el uso de los polisiloxanos portadores de (met)acrilato de acuerdo con la invención como agentes de revestimiento antiadhesivos curables por radiación para soportes planos. Los productos de acuerdo con la invención pueden utilizarse directamente como tales. Únicamente en el caso del curado por UV es necesario añadir a los polisiloxanos portadores de (met)acrilato un iniciador de los radicales. La adición tiene lugar, p. ej., en cantidades de 2 a 5 % en peso, referido a siloxano.

35 La elección del iniciador de los radicales debería orientarse en este caso al espectro de longitudes de onda de la fuente de radiación utilizada para el curado. Iniciadores en los radicales de este tipo son conocidos. Ejemplos de iniciadores en los radicales de este tipo son benzofenona, sus oximas o benzoína-éter.

40 Es posible modificar las masas de revestimiento, obtenidas de este modo, de manera en sí conocida, además, mediante la adición de otros productos. Agentes de modificación conocidos de este tipo son siloxanos con grupos que se incorporan químicamente en estos durante el curado de la masa de revestimiento. Agentes de modificación particularmente adecuados son siloxanos con átomos de hidrógeno unidos a átomos de Si. Estos pueden determinar, entre otros, una reducción de la viscosidad de la masa de revestimiento, con lo cual se mejora su capacidad de aplicación sobre soportes planos.

45 Además, es posible añadir aditivos a los agentes de revestimiento, que están abarcados como sustancias inertes de la masa de revestimiento en el caso del curado. Ejemplos de sustancias distribuidas en la masa de revestimiento de este tipo son ácido silícico muy disperso o productos de polimerización a base de fluorocarbonos.

Otro objeto de la invención son masas de revestimiento que curan por radiación, que comprenden

- (i) polímero de acuerdo con la invención, preferiblemente polímero curable, en particular polisiloxano portador de (met)acrilato curable, en particular preparable tal como se describe precedentemente,
 - (ii) así como aditivos,
- 50 eligiéndose los aditivos de fotoiniciadores, fotosensibilizadores, cargas, pigmentos, disolventes, compuestos con contenido en fósforo que se polimerizan bajo luz UV, estabilizadores, p. ej., fosfitos o aminas

estéricamente impedidas (estabilizadores de luz de aminas estéricamente impedidas, HALS), aditivos anti-nebulización y sinérgicas de amina, en particular, en mezcla con otras siliconas acriladas.

Ejemplos de realización:

5 Métodos generales y materiales

RMN:

El registro y la interpretación de los espectros de RMN son conocidos por el experto en la materia ("NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives" de A. Brandolini y D. Hills, 2000, Marcel Dekker, Inc.).

10 Los espectros se registraron con un espectrómetro Bruker Spectrospin a la temperatura ambiente, la frecuencia de medición ascendió en el caso del registro de los espectros de protones a 400 MHz.

Viscosidad:

Las viscosidades se determinaron con un viscosímetro de rotación Brookfield Synchro-Lectric de la razón social Brookfield (tipo de aparato LVT) y el husillo LV 2, basándose en la norma DIN 5391.

Materiales:

15 Adogen® 163 D es una laurilamina destilada primaria, Adogen® 172 D es una oleilamina primaria destilada de origen vegetal. Adogen® 160 D es una amina primaria destilada del ácido graso de coco, TEGO® RC 711 es un acrilato de silicona modificado. Se trata de productos de Evonik Industries AG.

Ejemplo de síntesis 1

20 En 200 ml de tolueno se disolvieron 71,4 g de aldehído salicílico (Aldrich). A continuación, se añadieron 100 g de Adogen 163 D (Evonik Industries, índice de oxígeno: 7,5 %) y se calentó a la temperatura de reflujo. Al cabo de 1 hora, se conectó un separador de agua y se agitó durante otras 3 horas. Después de la separación del agua de reacción tuvo lugar la destilación en el evaporador rotatorio a 70 °C y < 1 mbar. A partir del espectro de ¹H-RMN se podía detectar una conversión completa de los grupos aldehído en las correspondientes bases de Schiff.

Ejemplo de síntesis 2:

25 En 200 ml de tolueno se disolvieron 43,6 g de aldehído salicílico (Aldrich). A continuación, se añadieron 100 g de Adogen 172 D (Evonik Industries, índice de oxígeno: 5,0 %) y se calentó a 90 °C. Al cabo de 2,5 horas, se conectó un separador de agua y se agitó durante otras 3 horas. Después de la separación del agua de reacción tuvo lugar la destilación en el evaporador rotatorio a 70 °C y < 1 mbar. A partir del espectro de ¹H-RMN se podía detectar una conversión completa de los grupos aldehído en las correspondientes bases de Schiff.

30 Ejemplo de síntesis 3:

35 En 200 ml de tolueno se disolvieron 61,1 g de aldehído salicílico (Aldrich). A continuación, se añadieron 100 g de Adogen 160 D (Evonik Industries, índice de oxígeno: 7,0 %) y se calentó a 90 °C. Al cabo de 2,5 horas, se conectó un separador de agua y se agitó durante otras 3 horas. Después de la separación del agua de reacción tuvo lugar la destilación en el evaporador rotatorio a 70 °C y < 1 mbar. A partir del espectro de ¹H-RMN se podía detectar una conversión completa de los grupos aldehído en las correspondientes bases de Schiff.

Ejemplo de síntesis 4:

40 20 g de la base de Schiff del Ejemplo de síntesis 1 se dispusieron en 200 ml de etanol. A temperatura ambiente se añadieron 16,4 g de solución acuosa de acetato de Cr(III) (al 50% en agua). La solución transparente verde oscura se calentó durante 6 horas a la temperatura de reflujo (aprox. 80 °C). A continuación, el disolvente se separó a través de una destilación a 100 °C en el evaporador rotatorio (< 1 mbar). Se forma un líquido verde/parduzco y pastoso. El contenido en cromo asciende a 6,7 %.

Ejemplo de síntesis 5:

20 g de la base de Schiff del Ejemplo de síntesis 2 se dispusieron en 200 ml de etanol. A temperatura ambiente se añadieron 11,8 g de solución acuosa de acetato de Cr(III) (al 50 % en agua). La solución transparente verde oscura se calentó durante 6 horas a la temperatura de reflujo (aprox. 80 °C). A continuación, el disolvente se separó a través de una destilación a 100 °C en el evaporador rotatorio (< 1 mbar). Se forma un líquido verde/parduzco y pastoso. El contenido en cromo asciende a 5,5 %.

Ejemplo de síntesis 6:

20 g de la base de Schiff del Ejemplo de síntesis 3 se dispusieron en 200 ml de etanol. A temperatura ambiente se añadieron 14,9 g de solución acuosa de acetato de Cr(III) (al 50 % en agua). La solución transparente verde oscura se calentó durante 6 horas a la temperatura de reflujo (aprox. 80 °C). A continuación, el disolvente se separó a través de una destilación a 100 °C en el evaporador rotatorio (< 1 mbar). Se forma un líquido verde/parduzco y pastoso. El contenido en cromo asciende a 6,7 %.

Ejemplo de síntesis 7:

En un matraz de vidrio caldeable con agitador mecánico, termómetro y tubería de introducción de gas se dispusieron 227,7 g de epoxisiloxano lateral (Evonik Industries AG, índice de epóxidos: 1,37 %), 0,05 g de metilhidroquinona, 0,05 g de para-metoxifenol, 0,12 g del producto de reacción del Ejemplo de síntesis 4 y finalmente 15,2 g de ácido acrílico (Aldrich) con 0,8 g de ácido acético (Baker) y se calentó bajo agitación e introducción de gas (aire) hasta 120 °C. A continuación, mediante una muestra tomada se determinó el índice de acidez y, por consiguiente, la conversión. En el caso de un tiempo de reacción de 4 horas y de una conversión de > 99 %, la tanda se enfrió, se filtró y se liberó de restos en exceso de ácido acrílico a 120 °C en el evaporador rotatorio (< 1 mbar). A partir del espectro de ¹H- y ²⁹Si-RMN se podía detectar una conversión casi completa de los grupos epoxi en los correspondientes ésteres de ácido carboxílico; viscosidad: 745 mPa*s.

Ejemplo de síntesis 8:

En un matraz de vidrio caldeable con agitador mecánico, termómetro y tubería de introducción de gas se dispusieron 228,6 g de epoxisiloxano lateral (Evonik Industries AG, índice de epóxidos: 1,47 %), 0,03 g de metilhidroquinona, 0,03 g de para-metoxifenol, 0,12 g del producto de reacción del Ejemplo de síntesis 5 y finalmente 17,4 g de ácido acrílico (Aldrich) y se calentó bajo agitación e introducción de gas (aire) hasta 115 °C. A continuación, mediante una muestra tomada se determinó el índice de acidez y, por consiguiente, la conversión. En el caso de un tiempo de reacción de 5 horas y de una conversión de > 99 %, la tanda se enfrió, se filtró y se liberó de restos en exceso de ácido acrílico a 120 °C en el evaporador rotatorio (< 1 mbar). A partir del espectro de ¹H- y ²⁹Si-RMN se podía detectar una conversión casi completa de los grupos epoxi en los correspondientes ésteres de ácido carboxílico; viscosidad: 99 mPa*s.

Ejemplo de síntesis 9:

En un matraz de vidrio caldeable con agitador mecánico, termómetro y tubería de introducción de gas se dispusieron 227,7 g de epoxisiloxano del ejemplo de síntesis 7, 0,05 g de metilhidroquinona, 0,05 g de para-metoxifenol, 0,12 g del producto de reacción del Ejemplo de síntesis 6 y finalmente 12,7 g de ácido acrílico (Aldrich) y se calentó bajo agitación e introducción de gas (aire) hasta 120 °C. A continuación, mediante una muestra tomada se determinó el índice de acidez y, por consiguiente, la conversión. En el caso de un tiempo de reacción de 4 horas y de una conversión de > 85 %, la tanda se enfrió y se filtró. A partir del espectro de ¹H- y ²⁹Si-RMN se podía detectar una conversión de los grupos epoxi de 87 % en los correspondientes ésteres de ácido carboxílico (mediante la cantidad reducida de ácido, esto corresponde a una conversión de aproximadamente 97 %); viscosidad: 581 mPa*s.

Ejemplo de síntesis 10:

En un matraz de vidrio caldeable con agitador mecánico, termómetro y tubería de introducción de gas se dispusieron 227,7 g de epoxisiloxano del Ejemplo de síntesis 7, 0,05 g de metilhidroquinona, 0,05 g de para-metoxifenol, 0,06 g de solución acuosa de acetato de Cr(III) (al 50 % en agua), 0,26 g de la base de Schiff del Ejemplo de síntesis 1 y, finalmente, 15,2 g de ácido acrílico (Aldrich) con 0,8 g de ácido acético (Baker) y se calentó bajo agitación e introducción de gas hasta 120 °C. A continuación, mediante una muestra tomada se determinó el índice de acidez y, por consiguiente, la conversión. En el caso de un tiempo de reacción de 6 horas y de una conversión de > 99 %, la tanda se enfrió, se filtró y se destiló a 120 °C. A partir del espectro de ¹H- y ²⁹Si-RMN se podía detectar una conversión casi completa de los grupos epoxi en los correspondientes ésteres de ácido carboxílico; viscosidad: 768 mPa*s.

Ejemplo de síntesis 11:

- En un matraz de vidrio caldeable con agitador mecánico, termómetro y tubería de introducción de gas se dispusieron 228,6 g de epoxisiloxano del Ejemplo de síntesis 8, 0,02 g de metilhidroquinona, 0,02 g de para-metoxifenol, 0,06 g de solución acuosa de acetato de Cr(III) (al 50 % en agua), 0,24 g de la base de Schiff del Ejemplo de síntesis 2 y, finalmente, 17,4 g de ácido acrílico (Aldrich) y se calentó bajo agitación e introducción de gas hasta 115 °C. A continuación, mediante una muestra tomada se determinó el índice de acidez y, por consiguiente, la conversión. En el caso de un tiempo de reacción de 4 horas y de una conversión de > 99 %, la tanda se enfrió, se filtró y se destiló a 120 °C. A partir del espectro de ^1H - y ^{29}Si -RMN se podía detectar una conversión casi completa de los grupos epoxi en los correspondientes ésteres de ácido carboxílico; viscosidad: 98 mPa*s.

Ejemplo de síntesis 12:

- En un matraz de vidrio caldeable con agitador mecánico, termómetro y tubería de introducción de gas se dispusieron 227,7 g de epoxisiloxano del Ejemplo de síntesis 7, 0,05 g de metilhidroquinona, 0,05 g de para-metoxifenol, 0,06 g de solución acuosa de acetato de Cr(III) (al 50 % en agua), 0,19 g de la base de Schiff del Ejemplo de síntesis 3 y, finalmente, 15,2 g de ácido acrílico (Aldrich) y se calentó bajo agitación e introducción de gas (aire) hasta 120 °C. A continuación, mediante una muestra tomada se determinó el índice de acidez y, por consiguiente, la conversión. En el caso de un tiempo de reacción de 5 horas y de una conversión de > 85 %, la tanda se enfrió y se filtró. A partir del espectro de ^1H - y ^{29}Si -RMN se podía detectar una conversión de los grupos epoxi de 87 % en los correspondientes ésteres de ácido carboxílico (mediante la cantidad reducida de ácido, esto corresponde a una conversión de aproximadamente 97 %); viscosidad: 600 mPa*s.

Ejemplo Comparativo 1:

- En un matraz de vidrio caldeable con agitador mecánico, termómetro y tubería de introducción de gas se dispusieron 227,7 g de epoxisiloxano del Ejemplo de síntesis 7, 0,02 g de metilhidroquinona, 0,02 g de para-metoxifenol, 0,49 g de solución acuosa de acetato de Cr(III) (al 50 % en agua) y, finalmente, 15,2 g de ácido acrílico (Aldrich) con 0,8 g de ácido acético (Baker) y se calentó bajo agitación e introducción de gas (aire) hasta 120 °C. A continuación, mediante una muestra tomada se determinó el índice de acidez y, por consiguiente, la conversión. Después de un tiempo de reacción de 16 horas, la tanda se interrumpió a una conversión de 93 %, se filtró y se destiló a 120 °C. A partir del espectro de ^1H - y ^{29}Si -RMN se podía detectar una conversión de 91 % de los grupos epoxi en los correspondientes ésteres de ácido carboxílico; viscosidad: 1026 mPa*s.

Ejemplo Comparativo 2:

- En un matraz de vidrio caldeable con agitador mecánico, termómetro y tubería de introducción de gas se dispusieron 227,7 g de epoxisiloxano del Ejemplo de síntesis 7, 0,05 g de metilhidroquinona, 0,05 g de para-metoxifenol, 0,26 g de la base de Schiff del Ejemplo de síntesis 2 y, finalmente, 15,2 g de ácido acrílico (Aldrich) con 0,8 g de ácido acético (Baker) y se calentó bajo agitación e introducción de gas hasta 120 °C. A continuación, mediante una muestra tomada se determinó el índice de acidez y, por consiguiente, la conversión. Después de un tiempo de reacción de 12 horas, la tanda se interrumpió a una conversión de 70 %, se enfrió, se filtró y se destiló a 120 °C. A partir del espectro de ^1H - y ^{29}Si -RMN se podía detectar una conversión de 57 % de los grupos epoxi en los correspondientes ésteres de ácido carboxílico; viscosidad: 2679 mPa*s.

Ejemplo Comparativo 3:

- En un matraz de vidrio caldeable con agitador mecánico, termómetro y tubería de introducción de gas se dispusieron 227,7 g de epoxisiloxano del Ejemplo de síntesis 7, 0,05 g de metilhidroquinona, 0,05 g de para-metoxifenol, 0,15 g de Adogen 163 D y, finalmente, 15,2 g de ácido acrílico (Aldrich) con 0,8 g de ácido acético (Baker) y se calentó bajo agitación e introducción de gas hasta 120 °C. A continuación, mediante una muestra tomada se determinó el índice de acidez y, por consiguiente, la conversión. Después de un tiempo de reacción de 12 horas, la tanda se interrumpió a una conversión de 67 %, se enfrió, se filtró y se destiló a 120 °C. A partir del espectro de ^1H - y ^{29}Si -RMN se podía detectar una conversión de 55 % de los grupos epoxi en los correspondientes ésteres de ácido carboxílico; viscosidad: 3390 mPa*s.

Ejemplo Comparativo 4:

- En un matraz de vidrio caldeable con agitador mecánico, termómetro y tubería de introducción de gas se dispusieron 227,7 g de epoxisiloxano del Ejemplo de síntesis 8, 0,02 g de metilhidroquinona, 0,02 g de para-metoxifenol, 0,49 g de solución acuosa de acetato de Cr(III) (al 50 % en agua) y, finalmente, 17,4 g de ácido acrílico (Aldrich) y se calentó bajo agitación e introducción de gas (aire) hasta 120 °C. A continuación, mediante una muestra tomada se determinó el índice de acidez y, por consiguiente, la conversión. Después de un tiempo de reacción de 15 horas, la tanda se interrumpió a una conversión de 70 %, se enfrió, se filtró y se destiló a 120 °C. A partir del espectro de ^1H - y

²⁹Si-RMN se podía detectar una conversión de 68 % de los grupos epoxi en los correspondientes ésteres de ácido carboxílico; viscosidad: 324 mPa*s.

Examen técnico de aplicación:

5 El examen técnico de aplicación de los Ejemplos de síntesis 7 a 12 y de los Ejemplos Comparativos 1 a 3 tuvo lugar como revestimiento de separación. Los revestimientos de separación son conocidos en el estado de la técnica, preferiblemente revestimientos antiadhesivos sobre soportes planos, para la aplicación en cintas adhesivas o laminados de etiquetas.

10 Para la preparación de los revestimientos de separación se mezclaron en cada caso 68 g de los Ejemplos de síntesis 7 a 12 y de los Ejemplos Comparativos 1 a 3 con 30 g de TEGO® RC 711 y 2 g de fotoiniciador TEGO® A18 de Evonik Industries AG. TEGO® RC 711 se aconseja en general como componente de adherencia. Las masas de revestimiento se agitaron mediante agitación a mano con una espátula hasta que ya no era visible no homogeneidad alguna.

15 Las masas de revestimiento se aplicaron sobre un soporte plano. Éste era en todos los Ejemplos una película de BOPP (polipropileno orientado) de 50 cm de anchura que previamente había sido sometida a un pre-tratamiento corona con una potencia del generador de 1 kW. Las masas de revestimiento se aplicaron mediante un mecanismo de revestimiento por 5 rodillos de la razón social COATEMA® Coating Machinery GmbH, Dormagen, Alemania, con un peso por unidad de superficie de aprox. 1 g/m² y se curaron mediante la acción de luz UV de una lámpara de vapor de mercurio a presión media de la razón social IST® Metz GmbH, Nürtingen, Alemania con 60 W/cm a una velocidad de la banda de 100 m/min bajo una atmósfera de nitrógeno con un contenido en oxígeno residual inferior a 50 ppm.

Los revestimientos de separación se sometieron a un ensayo de frotamiento, valor de separación y fuerza adhesiva residual.

25 Frotamiento: La verificación de la adherencia del revestimiento curado al material de soporte tiene lugar mediante frotamiento intenso con el pulgar sobre el revestimiento. En el caso de una adherencia defectuosa se forman gránulos a modo de caucho vulcanizado Gránulos de este tipo no deben formarse tampoco en el caso de un frotamiento intenso. El examen se lleva a cabo con un panel configurado. La evaluación se categoriza en notas escolares de 1 a 3, correspondiendo el 3 a insuficiente.

Nota 1 = muy buena resistencia al rayado y anclaje al sustrato. Con movimiento lineal y circular subsiguiente en el mismo punto no se pueden comprobar gránulos.

30 Nota 2 = resistencia al rayado y adherencia al sustrato suficientes. Con un movimiento lineal no se generan gránulos, pero con un subsiguiente movimiento circular en el mismo punto se forman gránulos.

Nota 3 = resistencia al rayado y adherencia insuficientes. Ya con un movimiento lineal se crean gránulos.

35 Valores de separación: Los valores de separación se llevan a cabo conforme a la prescripción de ensayo de FINAT Handbook 8ª edición, La Haya/Ni, 2009, bajo la denominación FTM 10, con la modificación de que el almacenamiento se lleva a cabo bajo presión a 40°C. Se utilizaron las cintas adhesivas TESA®7475 y TESA®7476, marcas registradas de la razón social tesa SE, Alemania, Hamburg. Los valores de separación dependen de la cinta adhesiva de ensayo, de la silicona y del curado de la silicona. Un revestimiento de separación de silicona malamente reticulado genera, en comparación con una estructura equiparable de silicona bien reticulada, valores de separación claramente más bajos.

40 Fuerza adhesiva residual: La fuerza adhesiva residual se lleva a cabo conforme a la prescripción de ensayo de FINAT Handbook 8ª edición, La Haya/Ni, 2009, bajo la denominación FTM 11, con la modificación de que el almacenamiento de la tira adhesiva de ensayo en el contacto con silicona se lleva a cabo durante un minuto y la superficie estándar es una superficie BoPP no tratada. Se utilizó la cinta adhesiva TESA®7475, marca registrada de la razón social tesa SE, Alemania, Hamburg. La fuerza adhesiva residual es una medida de la reticulación de las siliconas. Si no hay componentes de silicona polimerizados y, por lo tanto, susceptibles de migración, con una proporción creciente de componentes de este tipo, se alcanzan valores de fuerza adhesiva residual crecientemente más bajos. Valores por encima de 80% se consideran justificables.

50 Los resultados de la conversión de la síntesis (determinados mediante el índice de acidez), de la viscosidad, del ensayo de frotamiento, de los valores de separación así como de la fuerza adhesiva residual están representados en la Tabla 1:

Tabla 1: Resultados

Ejemplo de síntesis	Tiempo de reacción [h]	Conversión [%]	Viscosidad [mPas]	Frotamiento	TW (TESA 7475) [cN/2,5 cm]	TW (TESA 7476) [cN/2,5 cm]	KUR [%]
7	4	>99	754	1	7	52	91
8	5	>99	99	1	13	98	99
9	4	87	851	1	7	40	84
10	6	>99	768	1	7	48	91
11	4	>99	98	1	14	96	94
12	5	87	600	1	6	40	85
Comparativo 1	16	92	1026	2	7	41	80
Comparativo 2	12	70	2679	3	3	30	61
Comparativo 3	12	67	3390	3	3	25	56
Comparativo 4	15	70	324	3	7	70	68

Conversión según RMN en %; viscosidad en mPas; frotamiento (notas 1 a 3); valores de separación (TW) con dos adhesivos en cN/2,5 cm después de 24 horas de almacenamiento a 40 °C; fuerza adhesiva residual (KUR) en %.

- 5 A partir de la Tabla 1 se pueden observar claramente las ventajas de la invención. Así, los Ejemplos Comparativos 1 a 4 no de acuerdo con la invención presentan una viscosidad incrementada con respecto a los Ejemplos de síntesis. Esto se puede confirmar claramente en los Ejemplos de síntesis 8 y 11 con en cada caso una viscosidad de 99 o bien 98 mPa*s y el correspondiente Ejemplo Comparativo con una viscosidad de 324 mPa*s. Junto a la viscosidad incrementada de forma desventajosa, el producto del Ejemplo Comparativo 4 presenta una duración de la reacción esencialmente incrementada y una conversión incompleta, lo cual conduce a malos valores de separación y fuerzas adhesivas residuales. Los Ejemplos de síntesis 7, 9, 10 y 12 con los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 3 correspondientes, describen una imagen similar. Mientras que los Ejemplos de síntesis presentan una viscosidad de aproximadamente 600 a 900 mPa*s y una conversión completa después de aproximadamente 4 a 6 horas, en el caso de los Ejemplos Comparativos son de 1000 a aproximadamente 3400 mPa*s con tiempos de reacción de 12 a 16 horas con malas conversiones que conducen a malos valores de separación y fuerzas adhesivas residuales. También los valores de frotamiento reproducen las malas conversiones de los Ejemplos Comparativos. Las conversiones de los Ejemplos de síntesis 9 y 12 se han de entender como valores absolutos. Referido a la cantidad de partida reducida de ácido, los valores corresponden a una conversión de aproximadamente 97 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de masas poliméricas (P), preferiblemente polisiloxanos, con al menos un grupo éster de ácido carboxílico, en particular polisiloxanos portadores de (met)acrilato, en el que se hace reaccionar al menos un polímero portador de grupos epoxi con uno o varios ácidos carboxílicos, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo el procedimiento en presencia de productos de reacción (U) a base de (A) y (B), siendo (A) sales de metales y siendo (B) un producto de reacción a base de aldehídos y aminas primarias, comprendiendo las sales de metales (A) sales de cromo.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que para la preparación de masas poliméricas (P) al menos un polímero portador de grupos epoxi, preferiblemente polisiloxano, se hace reaccionar con uno o varios ácidos carboxílicos que comprenden ácido acrílico y/o metacrílico y/u otros ácidos monocarboxílicos que están exentos de dobles enlaces capacitados para la polimerización.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que está presente una relación de grupos epoxi a ácidos carboxílicos de 1:0,5-2, preferiblemente 1:0,6-1,8, de manera particularmente preferida 1:0,8-1,5.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las sales de metales (A) comprenden acetato de Cromo (III).
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que como aldehídos se emplean aldehídos alifáticos y/o aromáticos, preferiblemente aldehídos aromáticos, de preferencia aldehídos portadores de grupos fenol, en particular aldehído salicílico.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que como aminas primarias se emplean alquil C₁-C₃₀amina sustituida o no sustituida, alquil C₁-C₃₀amina sustituida o no sustituida con uno y/o varios triples enlaces, alquil C₁-C₃₀amina sustituida o no sustituida con uno y/o varios dobles enlaces, aril C₆-C₃₀amina sustituida o no sustituida, heteroaril C₆-C₃₀amina sustituida o no sustituida, alquil C₁-C₁₂-aril C₆-C₁₂amina sustituida o no sustituida, alquil C₁-C₃₀oxiamina sustituida o no sustituida, alquil C₃-C₃₀amina cíclica sustituida o no sustituida, preferiblemente aminas grasas y alcoholaminas grasas, en particular de manera preferida alcoholaminas grasas primarias a las que se puede acceder a partir de alcoholes grasos saturados o insaturados y adición a acrilonitrilo y subsiguiente hidrogenación.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el producto de reacción (U) se emplea en cantidades de 0,0001 % en peso a 5 % en peso, preferiblemente de 0,001 a 1 % en peso, en particular de 0,01 a 0,5 % en peso, referido a la masa polimérica (P) total.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que se lleva a cabo a una temperatura de 10 a 200 °C, preferiblemente de 40 a 150 °C, de preferencia de 80 a 140 °C, y/o a una presión de 0,5 a 20 bares, preferiblemente de 1 a 5 bares, de manera particularmente preferida a la presión normal.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que se lleva a cabo en presencia o en ausencia de un disolvente tal como, preferiblemente, propanol, butanol, glicol, glicoles modificados, metilisobutilcetona, acetato de etilo, acetato de butilo, tolueno, xileno e isómeros, en donde ventajosamente solo se emplean pequeñas cantidades de disolvente, tales como preferiblemente < 20% en peso, de preferencia < 10% en peso, de manera particularmente preferida < 5% en peso de disolvente, referido a la mezcla de reacción total.
10. Polímero, preferiblemente polímero curable, en particular polisiloxano portador de (met)acrilato curable, preparado según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Producto de reacción, caracterizado por que se forma mediante reacción de sales de cromo, preferiblemente sales de cromo(III), en particular acetato de cromo(III) y un producto de reacción a base de aldehídos y aminas grasas.
12. Uso de un producto de reacción según la reivindicación 11 como catalizador en la preparación de polímero, preferiblemente polímero curable, en particular siloxano portador de (met)acrilato curable, en un procedimiento para la preparación de polímero según una de las reivindicaciones 1 a 9.
13. Uso de los polímeros, preferiblemente polímero curable, en particular polisiloxano portador de (met)acrilato curable según la reivindicación 10 o preparable según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, como revestimiento

de separación solo o en mezcla con otros aditivos tales como, preferiblemente, iniciadores del curado, cargas, pigmentos, otros siloxanos y/o sistemas de acrilatos y/u otros aditivos, en particular en mezcla con otras siliconas acriladas.

5 14. Procedimiento para el revestimiento de soportes planos mediante la aplicación de polímero curable, en particular polisiloxano portador de (met)acrilato curable según la reivindicación 10 o preparable según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9.

15. Masas de revestimiento que curan por radiación, caracterizadas por que comprenden

- 10 (i) polímero, en particular polisiloxano portador de (met)acrilato curable según la reivindicación 10 o preparable según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9,
- (ii) así como aditivos,
- 15 eligiéndose los aditivos de fotoiniciadores, fotosensibilizadores, cargas, pigmentos, disolventes, compuestos con contenido en fósforo que se polimerizan bajo luz UV, estabilizadores, p. ej., fosfitos o aminas estéricamente impedidas (estabilizadores de luz de aminas estéricamente impedidas, HALS), aditivos anti-nebulización y sinérgidas de amina,
- en particular, en mezcla con otras siliconas acriladas.