

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 985**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/10** (2006.01)

**C09D 175/14** (2006.01)

**C09J 175/14** (2006.01)

**C08L 75/14** (2006.01)

**C08L 75/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2015** **E 15194065 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018** **EP 3168248**

54 Título: **Procedimiento de curado para poliuretanos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.04.2019**

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;**

**KIRSCHBAUM, STEFAN;**

**DAMKE, JAN-ERIK y**

**LANDFESTER, KATHARINA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 707 985 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

Procedimiento de curado para poliuretanos

5 La presente invención se refiere a procedimientos para el curado de poliuretanos que contienen grupos éter de alqueno con grupos terminales reactivos con humedad (rVEPU) mediante un proceso de curado de dos pasos. Además, la invención se refiere a poliuretanos que contienen grupos éter de alqueno con grupos terminales que contienen silicio, así como los polímeros curados que se pueden obtener mediante el procedimiento de acuerdo con la invención o productos que contienen los mismos.

10 Los procedimientos conocidos para el curado de poliuretanos que se pueden curar por UV se basan predominantemente en la polimerización por radicales (tales como por ejemplo poliuretanos funcionalizados con acrilato). Tales mecanismos por radicales tienen la desventaja de que son sensibles frente a oxígeno, es decir, la presencia de oxígeno puede inhibir la reacción, lo que es una grave desventaja en particular para aplicaciones de capa fina y revestimientos.

15 Como alternativa se conocen poliuretanos que contienen grupos éter de alqueno que se pueden curar mediante polimerización catiónica (Kirschbaum et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 5789-5792). El curado por UV catiónico a este respecto permite facilitar propiedades de "dark cure" (curado oscuro), es decir, después de un breve impulso de radiación, que es necesario para la activación y que inicie la polimerización o el curado, la reacción transcurre sin irradiación adicional, es decir, independientemente de la fuente de radiación UV. La reacción, por tanto, después del inicio puede proseguir en la oscuridad (= dark cure) o en una línea de producción, lo que es una ventaja importante en particular para aplicaciones de adhesivos como por ejemplo en procesos completamente automatizados. No obstante, es desventajoso que incluso pequeñas cantidades de compuestos nucleófilos pueden alterar el desarrollo de la reacción. Estos compuestos nucleófilos, tales como por ejemplo agua, pueden llegar a través del entorno a las composiciones o facilitarse también a través de las superficies de sustratos que se van a revestir o que se van a adherir.

20 El documento US 2014/0242322 desvela una composición de adhesivo de un componente que presenta grupos que se pueden curar por humedad y grupos que se pueden curar por irradiación.

25 A diferencia de la polimerización catiónica, el curado dependiente de la humedad habitualmente es muy lento y necesita, en función de la velocidad de la difusión de las moléculas de agua, que se determinan por una serie de factores, tales como por ejemplo la hidrofilia y la morfología del material, las condiciones ambientales, el espesor del material y la superficie accesible, periodos de tiempo de varias horas o incluso días. Esto es desventajoso desde el punto de vista de que las correspondientes composiciones presentan una resistencia inicial reducida y requiere mucho tiempo hasta que las mismas gelifiquen o se solidifiquen, lo que es desventajoso en particular en caso de composiciones inicialmente de baja viscosidad que tienden a fluir.

30 Por consiguiente, existe una necesidad de procedimientos mejorados con respecto al estado de la técnica para el curado de poliuretanos que superen las desventajas que se han mencionado anteriormente, así como poliuretanos que se puedan emplear en tales procedimientos.

35 Ahora se ha encontrado que se pueden superar estas desventajas mediante un proceso de curado de dos etapas y el uso de poliuretanos que contienen grupos éter de alqueno con grupos terminales reactivos con humedad (rVEPU). En el procedimiento de curado en una primera etapa se lleva a cabo una reacción de poliadición catiónica iniciada por radiación de los grupos éter de alqueno y, en una segunda etapa posterior, una reacción de policondensación de los grupos terminales, que depende de la humedad.

40 Por tanto, un primer objeto de la presente invención es un procedimiento para la refrigeración o el curado de un polímero de poliuretano que contiene grupos éter de alqueno con grupos terminales reactivos con humedad, siendo los grupos terminales reactivos con humedad grupos isocianato (-NCO) o grupos silano de la fórmula -  $[(CH_2)_p-Si(R^1)_{3-q}(OR^2)_q]_r$  con p, q y r = 1, 2 o 3,  $R^1$  = alquilo  $C_{1-4}$  o  $-(CH_2)_p-Si(R^1)_{3-q}(OR^2)_q$  y  $R^2$  = alquilo  $C_{1-4}$ , pudiendo obtenerse el poliuretano mediante la reacción de al menos un poliéter de alqueno que contiene al menos un grupo éter de alqueno, en particular un grupo éter 1-alqueno y al menos dos grupos hidroxilo (-OH), con al menos un poliisocianato que contiene al menos dos grupos isocianato (-NCO), empleándose el poliisocianato con respecto a los grupos isocianato en relación con los grupos hidroxilo en un exceso molar para obtener un poliuretano terminado con NCO y opcionalmente la posterior reacción del poliuretano terminado con NCO con un silano, en particular con un silano de la fórmula  $X-[(CH_2)_p-Si(R^1)_{3-q}(OR^2)_q]_r$ , en la que X es un grupo reactivo con NCO, reticulándose en una primera etapa los grupos éter de alqueno mediante exposición a radiación catiónicamente y polimerizándose en una segunda etapa los grupos reactivos con humedad dependiendo de la humedad.

45 Otro objeto de la invención son polímeros de poliuretano con cadenas laterales que contienen grupos éter de alqueno y grupos terminales que contienen silicio de la fórmula -  $[(CH_2)_p-Si(R^1)_{3-q}(OR^2)_q]_r$  con p, q y r = 1, 2 o 3,  $R^1$  = alquilo  $C_{1-4}$  o  $-(CH_2)_p-Si(R^1)_{3-q}(OR^2)_q$  y  $R^2$  = alquilo  $C_{1-4}$ , pudiendo obtenerse los poliuretanos mediante la reacción de al menos un poliéter de alqueno que contiene al menos un grupo éter de alqueno, en particular un grupo éter

de 1-alqueno, y al menos dos grupos hidroxilo (-OH), con al menos un poliisocianato que contiene al menos dos grupos isocianato (-NCO), empleándose el poliisocianato con respecto a los grupos isocianato en relación con los grupos hidroxilo en un exceso molar para obtener un poliuretano terminado con NCO y la posterior reacción del poliuretano terminado con NCO con un silano, en particular un silano de la fórmula  $X-[(CH_2)_p-Si(R^1)_{3-q}(OR^2)_q]_r$ , en la que X es un grupo reactivo con NCO, preferentemente un grupo amino o hidroxilo, en particular un grupo amino.

Además, la presente invención se refiere a los polímeros curados o reticulados que se pueden obtener según un procedimiento de acuerdo con la presente invención.

“Poliol de éter de alqueno”, tal como se usa en el presente documento, indica compuestos que contienen al menos un grupo de la fórmula -O-alqueno, que está unido a un átomo de carbono, y al menos dos grupos hidroxilo (-OH). Se prefiere que el poliol de éter de alqueno comprenda un resto orgánico al que está unido tanto el grupo éter de alqueno como los grupos hidroxilo, es decir, los grupos hidroxilo no están unidos al grupo alqueno. Además se prefiere que el grupo éter de alqueno sea un grupo éter de 1-alqueno, es decir, que el doble enlace C-C se encuentra adyacente al átomo de oxígeno. Se prefieren muy en particular grupos éter de vinilo, es decir, grupos de la fórmula -O-CH=CH<sub>2</sub>.

El término “alquilo”, tal como se usa en el presente documento, indica un resto hidrocarburo lineal o ramificado, no sustituido o sustituido saturado, en particular restos de la fórmula C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>. Los ejemplos de restos alquilo incluyen, sin limitación, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, *terc*-butilo, n-pentilo, n-hexilo y similares. “Heteroalquilo”, tal como se usa en el presente documento, indica restos alquilo en los que al menos un átomo de carbono está sustituido por un heteroátomo, tal como en particular, oxígeno, nitrógeno o azufre. Los ejemplos incluyen, sin limitación, éter y poliéter, por ejemplo éter de dietilo o poli(óxido de etileno).

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

“Sustituido”, tal como se usa en el presente documento, en particular en relación con grupos alquilo y heteroalquilo, se refiere a compuestos en los que uno o varios átomos de carbono y/o hidrógeno están sustituidos por otros átomos o grupos. Los sustituyentes adecuados incluyen, sin limitación, -OH, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CN, -OCN, -SCN, -NCO, -NCS, -SH, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>2</sub>H, -COOH, -CHO y similares.

El término “resto orgánico”, tal como se usa en el presente documento, se refiere a cualquier resto orgánico que contenga átomos de carbono. Los restos orgánicos pueden estar derivados en particular de hidrocarburos, pudiendo estar sustituidos átomos de carbono e hidrógeno discrecionales por otros átomos o grupos. Los restos orgánicos en el sentido de la invención contienen en distintas formas de realización de 1 a 1000 átomos de carbono.

“Epóxido”, tal como se usa en el presente documento, indica compuestos que contienen un grupo epóxido.

“Carbonato cíclico”, tal como se usa en el presente documento, indica compuestos en forma de anillo que contienen como constituyente del anillo el grupo -O-C(=O)-O-.

El término “alcohol” indica un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo hidroxilo (-OH).

El término “amino” indica un compuesto orgánico que comprende al menos un grupo amino primario y secundario (-NH<sub>2</sub>, -NHR).

El término “tiol” o “mercaptano” indica un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo tiol (-SH).

El término “ácido carboxílico” indica un compuesto que contiene al menos un grupo carboxilo (-C(=O)OH).

El término “derivado”, tal como se usa en el presente documento, indica 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 -NH<sub>2</sub> o las clases de compuestos de los alcoholes, ácidos carboxílicos, tioles y aminas, el término “derivado” comprende en particular los correspondientes compuestos/grupos iónicos y sus sales, es decir, alcoholatos, carboxilatos, tiolatos y compuestos de amonio (nitrógeno cuaternario). En relación con los carbonatos cíclicos, el término derivado comprende en particular los derivados tio descritos con más detalle más adelante 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.

“Al menos”, tal como se usa en el presente documento en relación con un valor numérico, se refiere exactamente a este valor numérico o más. “Al menos un” significa por lo tanto 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 se refiere a la cantidad absoluta de las moléculas, sino más bien a la cantidad de los tipos de sustancias que se incluyen en el respectivo término en general. “Al menos un epóxido” significa por lo tanto por ejemplo que puede estar contenido al menos un tipo de epóxido, pero también varios epóxidos distintos.

El término “curable”, tal como se usa en el presente documento, indica un cambio del estado y/o de la estructura en un material por reacción química que se induce habitualmente, pero no de forma obligada, por al menos una variable, tal como el tiempo, la temperatura, la humedad, la radiación, la presencia y la cantidad de un catalizador promotor del curado o acelerador y similares. El término se refiere al curado tanto completo como parcial del material.

Por tanto, “curable por radiación” o “reticulable por radiación” indica compuestos que reaccionan químicamente con exposición a radiación configuran nuevos enlaces (intra- o intermoleculares).

“Radiación”, tal como se usa en el presente documento, se refiere a radiación electromagnética, en particular luz UV y luz visible, así como haces de electrones. Preferentemente, el curado tiene lugar mediante exposición a luz, por ejemplo, UV o luz visible.

El término “bivalente” o “2-valente”, tal como se usa en el presente documento en relación con restos o grupos, indica un resto o un grupo que tiene al menos dos puntos de enlace que establecen una unión con otras partes de la molécula. Por tanto, un resto alquilo bivalente en el sentido de la presente invención significa un resto de la fórmula -alquilo-. En el presente documento, un resto alquilo bivalente de este tipo se denomina también resto alquilenilo. “Polivalente” por consiguiente significa que un resto o un grupo poseen más de un punto de enlace. Por ejemplo, un resto de este tipo también puede ser tri-, tetra-, penta- o hexavalente. Por tanto, “al menos 2-valente” significa divalente o de valencia superior.

El término “poli-” se refiere a una unidad de repetición de un grupo (funcional) o una unidad estructural pospuesto a este prefijo. Así como un polioliol indica un compuesto con al menos 2 grupos hidroxilo, un polialquilenglicol indica un polímero de unidades de monómeros de alquilenglicol.

“Poliisocianato”, tal como se usa en el presente documento, se refiere a compuestos orgánicos que contienen más de un grupo isocianato (-NCO).

Los pesos moleculares indicados en el presente texto se refieren, a menos que se indique otra cosa, a la media en número del peso molecular ( $M_n$ ). Se puede determinar el peso molecular promedio en número basándose en un análisis de grupos terminales (número de OH de acuerdo con la norma DIN 53240; contenido de NCO tal como se determina mediante titulación según Spiegelberger de acuerdo con la norma EN ISO 11909) o mediante cromatografía de permeación en gel de acuerdo con la norma DIN 55672-1:2007-08 con THF como eluyente. Cuando no se indica otra cosa, todos los pesos moleculares indicados son los que se han determinado mediante análisis de grupo terminal.

En el caso de los éteres de alquilenilo se puede tratar de compuestos alifáticos que aparte del o de los grupos éter de alquilenilo contienen al menos otro grupo funcional que es reactivo frente a grupos epoxi o ciclocarbonato, entre ellos -OH, -COOH, -SH, -NH<sub>2</sub> y sus derivados. Los grupos funcionales actúan de forma nucleófila en el carbono de anillo del anillo de epóxido o en el átomo de carbono de carbonilo del ciclocarbonato, abriéndose el anillo y produciéndose un grupo hidroxilo. Dependiendo del grupo nucleófilo reactivo se enlaza a este respecto un enlace O-C-, NC, S-C, o O-/N-/S-C(=O)O.

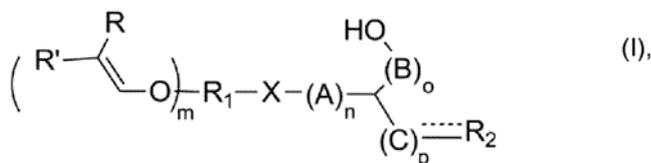
La preparación del polioliol de éter de alquilenilo se puede realizar por ejemplo a través de dos rutas alternativas A) y B).

En la ruta A) se hace reaccionar un éter de alquilenilo que contiene al menos un grupo éter de alquilenilo y al menos un grupo funcional seleccionado de ellos -OH, -COOH, -SH, -NH<sub>2</sub> y sus derivados con (i) un epóxido o (ii) un carbonato cíclico o derivado del mismo.

En la ruta B) se hace reaccionar un éter de alquilenilo que contiene al menos un grupo éter de alquilenilo y al menos un grupo funcional seleccionado de (i) grupos epóxido y (ii) grupos carbonato cíclicos o derivados del mismo con un alcohol, tiol, un ácido carboxílico o una amina o derivados de los que se han mencionado anteriormente.

Independientemente de la ruta, los polioliol de éter de alquilenilo se producen mediante reacción de los grupos hidroxilo, tiol, carboxilo o amino con un grupo carbonato cíclico o epóxido con apertura de anillo.

En todas las formas de realización se seleccionan los equivalentes de la reacción de tal modo que el producto de reacción, es decir, el polioliol de éter de alquilenilo obtenido, lleva al menos dos grupos hidroxilo. Por ejemplo, el polioliol de éter de alquilenilo se prepara mediante reacción de un éter de alquilenilo, que contiene al menos un grupo éter de alquilenilo y al menos un grupo funcional seleccionado de -OH, -COOH, -SH, -NH<sub>2</sub> y sus derivados, con (i) un epóxido o (ii) un carbonato cíclico o un derivado del mismo, siendo el polioliol de éter de alquilenilo preparado de este modo un polioliol de éter de alquilenilo de la Fórmula (I)



En los compuestos de la Fórmula (I)

R<sup>1</sup> es al menos un resto orgánico bivalente, opcionalmente con 1 a 1000 átomos de carbono, en particular un alquilo sustituido o no sustituido, lineal o ramificado al menos bivalente con 1 a 50, preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, o un heteroalquilo sustituido o no sustituido, lineal o ramificado al menos bivalente, con 1 a 50, preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, y al menos un átomo de oxígeno o nitrógeno, R<sup>2</sup> es un resto orgánico, opcionalmente con al menos un grupo -OH y/o 1 a 1000 átomos de carbono, en particular un alquilo sustituido o no sustituido, lineal o ramificado (opcionalmente bi- o polivalente) con 1 a 50, preferentemente 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo sustituido o no sustituido, lineal o ramificado (opcionalmente bi- o polivalente) con 1 a 50, preferentemente 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno. Pero R<sup>2</sup> puede ser también un resto de alto peso molecular, tal como por ejemplo un resto polialquilenglicol. Un resto (poli)alquilenglicol puede presentar por ejemplo la fórmula -O-[CHR<sub>a</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>b</sub>-R<sub>b</sub>, en la que R<sub>a</sub> es H o un resto alquilo C<sub>1-4</sub>, R<sub>b</sub> 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<sub>x</sub>, NR<sub>x</sub>C(=O)O, NR<sub>x</sub>C(=O)NR<sub>x</sub> o OC(=O)NR<sub>x</sub>. En formas de realización preferentes X es O, OC(=O)O, NR<sub>x</sub> o NR<sub>x</sub>C(=O)O.

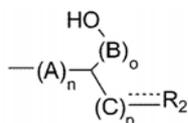
Cada R y R' está seleccionado independientemente de H, alquilo C<sub>1-20</sub> y alqueno C<sub>2-20</sub>, siendo en particular uno de R y R' H y el otro alquilo C<sub>1-4</sub> o siendo ambos H. De forma particularmente preferente, R es hidrógeno (H) y R' es H o -CH<sub>3</sub>.

Cada A, B y C está seleccionado independientemente de CR''R''', estando seleccionados R'' y R''' independientemente entre sí de H, un grupo funcional, tal como por ejemplo -OH, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CN, -OCN, -SCN, -NCO, -NCS, -SH, -SO<sub>3</sub>H o -SO<sub>2</sub>H y un resto orgánico. En particular, R'' y R''' son independientemente H o alquilo C<sub>1-20</sub>. R'' y R''' pueden formar no obstante también conjuntamente o junto con el átomo de carbono al que están unidos un resto orgánico, inclusive restos cíclicos, o un grupo funcional. Son ejemplos de tales restos =CH<sub>2</sub>, =CH-alquilo o =C(alquilo)<sub>2</sub>, =O, =S, - (CH<sub>2</sub>)<sub>aa</sub>- con aa = 3 a 5 o derivados de los mismos, en los que uno o varios grupos metileno están sustituidos por heteroátomos tales como N, O o S. Dos de R'' y R''' que están unidos a átomos de carbono adyacentes pueden formar no obstante también conjuntamente un enlace. Por ello, entre los dos átomos de carbono adyacentes se configura un doble enlace (es decir, -C(R'')=C(R''')-). ----- se refiere a un enlace sencillo o doble. Cuando se refiere a un doble enlace, el átomo de carbono que está unido a R<sub>2</sub> lleva solo un sustituyente R'' o R'''.

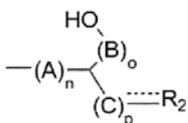
En los compuestos de la Fórmula (I) m es un número entero de 1 a 10, preferentemente 1 o 2, de forma particularmente preferente 1. Es decir, los compuestos preferentemente llevan solo uno o 2 grupos éter de alqueno.

n, p y o son en cada caso 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. Se prefiere en particular que n u o sean 1 y los otros sean 0. Como alternativa se prefiere en particular que n u o sean 2 y los otros sean 0. Además se prefiere que p sea 0 y uno de n y o sea 1 o 2 y que el otro sea 0. Asimismo se prefieren formas de realización en las que n y o son 1 y p es 0.

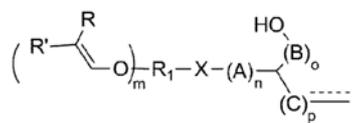
R<sub>x</sub> es H, un resto orgánico o



Para que el polioléter de alqueno presente al menos dos grupos hidroxilo, el compuesto de la Fórmula (I) cumple además la condición de que cuando R<sub>x</sub> no es

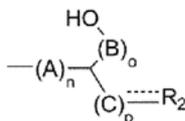


R<sub>2</sub> presente al menos un sustituyente que está seleccionado de -OH y



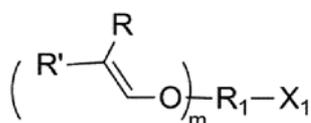
El segundo grupo hidroxilo del compuesto de la Fórmula (I) por tanto está contenido como sustituyente en el resto orgánico R<sub>2</sub> o X contiene otro resto de la fórmula

5



En distintas formas de realización del procedimiento de producción descrito para la preparación de un poliol de éter de alquenilo, el éter de alquenilo que contiene al menos un grupo éter de alquenilo y al menos un grupo funcional seleccionado de -OH, -COOH, -SH, -NH<sub>2</sub> o sus derivados, un éter de alquenilo de la Fórmula (II).

10



(II).

Un éter de alquenilo de este tipo se puede usar por ejemplo para sintetizar un poliol de éter de alquenilo de la Fórmula (I) al hacerse reaccionar con un epóxido o un carbonato cíclico.

15

En los compuestos de la Fórmula (II) R<sub>1</sub>, R, R' y m son como se ha definido anteriormente para la Fórmula (I). En particular, las formas de realización preferentes que se han descrito anteriormente para los compuestos de la Fórmula (I) de R<sub>1</sub>, R, R' y m se pueden transferir del mismo modo a los compuestos de la Fórmula (II).

20

En los compuestos de la Fórmula (II) X<sub>1</sub> es un grupo funcional seleccionado de -OH, -COOH, -SH, -NHR<sub>y</sub> y sus derivados y R<sub>y</sub> es H o un resto orgánico, preferentemente H.

25

Los derivados de los grupos funcionales -OH, -COOH, -SH, -NHR<sub>y</sub> son preferentemente las variantes iónicas que ya se han descrito anteriormente en relación con la definición del término, que se dan por la retirada o la unión de un protón, en este caso en particular los alcoholatos, tiolatos y carboxilatos, de forma muy particularmente preferente los alcoholatos.

30

De forma particularmente preferente X<sub>1</sub> es -OH o -O<sup>-</sup> o -NH<sub>2</sub>.

Una forma de realización del procedimiento descrito para la preparación de los polioles de éter de alquenilo está caracterizada además por que en el éter de alquenilo de la Fórmula (II) m es 1, X<sub>1</sub> es -OH o -NH<sub>2</sub>, preferentemente -OH, R<sub>1</sub> es un resto alquilo C<sub>1-10</sub> (resto alquenilo), lineal o ramificado divalente, en particular etilenilo, propilenilo, butilenilo, pentilenilo o hexilenilo y uno de R y R' es H y el otro es H o -CH<sub>3</sub>.

35

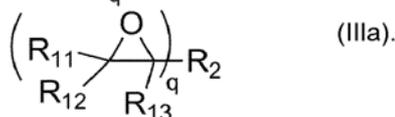
En los éteres de alquenilo que se pueden emplear en el marco del procedimiento descrito para la preparación de los polioles de éter de alquenilo, en particular los de la Fórmula (II), se puede tratar por ejemplo de productos de reacción de distintos alcoholes sustituidos opcionalmente (monoalcoholes y polioles) con acetileno. Los ejemplos incluyen, sin limitación, éter de 4-hidroxibutilvinilo (HBVE) y éter de 3-aminopropilvinilo (APVE).

40

Otra forma de realización del procedimiento descrito para la preparación de los polioles de éter de alquenilo está caracterizado por que el epóxido que se hace reaccionar con el éter de alquenilo es un epóxido de la Fórmula (III) o (IIIa)



45



En los compuestos de la Fórmula (III) y (IIIa) R<sub>2</sub> es como se ha definido anteriormente para la Fórmula (I).

R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub> son independientemente entre sí H o un resto orgánico, opcionalmente con al menos un grupo -OH, en particular un alquilo sustituido o no sustituido lineal o ramificado con un 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo sustituido o no sustituido lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o nitrógeno.

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

10 Los compuestos epoxi que se pueden aplicar en los procedimientos para la preparación de polioles de éter de alqueno por consiguiente son alcanos sustituidos o no sustituidos, preferentemente lineales o ramificados con un número de átomos de carbono de 1 a 1000, preferentemente de 1 a 50 o de 1 a 20, que llevan al menos un grupo epoxi. Opcionalmente, estos compuestos epoxi pueden llevar adicionalmente también uno o varios grupos hidroxilo, por lo que el grado de funcionalización con hidroxilo del poliol de éter de alqueno producido a partir de la reacción de un éter de alqueno reactivo frente a epóxidos, tal como se ha descrito anteriormente, con un epóxido es alto. Por 15 ello, a su vez en posteriores reacciones de polimerización se puede controlar y regular la densidad de reticulación del polímero deseado.

20 En la reacción de un compuesto de éter de alqueno reactivo frente a epóxidos (éter de alqueno con al menos un grupo funcional seleccionado de -OH, -COOH, -SH, -NH<sub>2</sub> y sus derivados) se produce con apertura de anillo del epóxido un alcohol. A partir de las reacciones de un primer alcohol o un compuesto químicamente relacionado en este contexto (amina, tiol, ácido carboxílico, etc.) con un epóxido se "regenera" por tanto el grupo alcohólico en el transcurso de la unión de enlace.

25 En distintas formas de realización, el compuesto epoxi puede llevar más de un grupo epoxi. Esto posibilita la reacción de un compuesto epoxi de este tipo con más de un compuesto de éter de alqueno reactivo frente a epóxidos, por ejemplo un éter de aminoalqueno o un éter de hidroxialqueno.

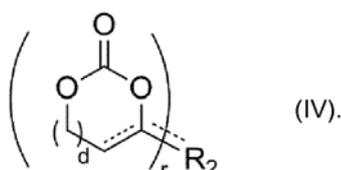
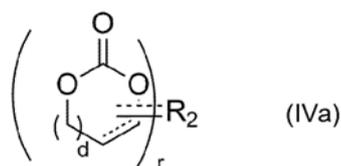
En formas de realización particularmente preferentes, el epóxido es un epóxido de la Fórmula (III) en la que q es 1 o 2 y cuando q es 2, R<sub>2</sub> es -CH<sub>2</sub>-O-alqueno-C<sub>1-10</sub>-O-CH<sub>2</sub>- y cuando q es 1 R<sub>2</sub> es -CH<sub>2</sub>-O-alquilo C<sub>1-10</sub>.

30 Son ejemplos de compuestos epoxi que se pueden emplear en los procedimientos de preparación de los polioles de éter de alqueno, en particular éteres de glicidilo, tales como por ejemplo, sin limitación, éter de 1,4-butanodioldiglicidilo (BDDGE) y éter de isopropilglicidilo (IPGE).

35 En distintas formas de realización el poliol de éter de alqueno de la Fórmula (I) se puede preparar mediante reacción de un éter de alqueno de la Fórmula (II) con un epóxido de la Fórmula (II) o (IIa)).

40 En lugar de un epóxido, en el caso de los compuestos que se hacen reaccionar con compuestos reactivos frente a epóxidos (compuestos de éter de alqueno) se puede tratar también de carbonatos cíclicos o sus derivados. Los compuestos de carbonato cíclicos quedan sometidos a una reactividad similar a la de los epóxidos frente a los compuestos que sirven de equivalentes de la reacción que añaden tanto epóxidos como compuestos carbonato cíclicos con apertura de anillo y "regeneración" de un grupo funcional alcohólico de forma nucleófila, en el caso de un epóxido, en el metileno del anillo de epóxido o, como en el caso de un carbonato cíclico, el átomo de carbono de carbonilo por lo que, dependiendo del resto nucleófilo reactivo se une un enlace O-C-, N-C, S-C o O-/N-/S-C(=O)O-.

45 Los carbonatos cíclicos que se pueden hacer reaccionar en el procedimiento descrito para la preparación de los polioles de éter de alqueno con un éter de alqueno, en particular un éter de alqueno de la Fórmula (II), en formas de realización preferentes son carbonatos de etileno de la Fórmula (IV) o (IVa)



55 En compuestos de la Fórmula (IV) y (IVa) R<sub>2</sub> es como se ha definido para la Fórmula (I), (III) y (IIIa). En particular, R<sub>2</sub> es un hidroxialquilo C<sub>1-10</sub>. En otras formas de realización R<sub>2</sub> puede ser =CH<sub>2</sub>.

----- es un enlace sencillo o doble, preferentemente un enlace sencillo. Es evidente que cuando el anillo contiene un doble enlace, R<sub>2</sub> no está unido a través de un doble enlace exo, sino a través de un enlace simple y viceversa.

d es 0, 1, 2, 3, 4 o 5, preferentemente 0 o 1, de forma particularmente preferente 0, y r es un número entero de 1 a 10, preferentemente 1 o 2, de forma muy particularmente preferente 1.

Cuando d es 1, es decir, el ciclocarbonato es 1,3-dioxan-2-ona, R<sub>2</sub> puede estar en la posición 4 o 5, pero preferentemente en la posición 5.

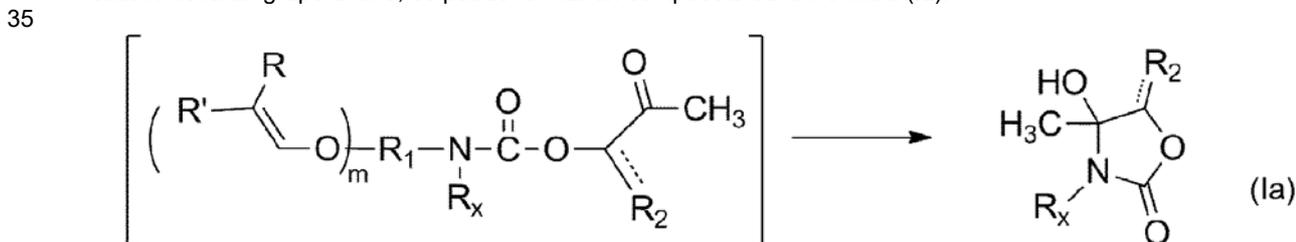
Los carbonatos cíclicos ilustrativos incluyen, sin limitación 1,3-dioxolan-2-ona, 4,5-deshidro-1,3-dioxolan-2-ona, 4-metilen-1,3-dioxolan-2-ona y 1,3-dioxan-2-ona, que están sustituidas en la posición 4 o 5 con R<sub>2</sub>.

En distintas formas de realización de los procedimientos descritos para la preparación de los polioles de éter de alqueno se emplean carbonatos cíclicos que son derivados de los carbonatos de las Fórmulas (IV) y (IVa). Los derivados ilustrativos incluyen aquellos que están sustituidos en los grupos de metileno de anillo, en particular aquellos que no llevan el resto R<sub>2</sub>, por ejemplo con restos orgánicos, en particular restos alquilo o alqueno sustituidos o no sustituidos lineales o ramificados con hasta 20 átomos de carbono, en particular =CH<sub>2</sub> y -CH=CH<sub>2</sub>, o restos heteroalquilo o heteroalqueno sustituidos o no sustituidos lineales o ramificados con hasta 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno, o grupos funcionales, tales como por ejemplo -OH o -COOH. Los ejemplos de tales derivados incluyen, por ejemplo, 4-metilen-1,3-dioxolan-2-ona, que lleva en la posición 5 el resto R<sub>2</sub>, o dicarbonato de di-(trimetilolpropano), en la que el resto R<sub>2</sub> en la posición 5 es un resto monocarbonato de metilen-trimetilol.

En distintas formas de realización en las que el resto R<sub>2</sub> está unido a través de un enlace sencillo, el átomo de carbono de anillo que lleva el resto R<sub>2</sub> puede estar sustituido con un sustituyente adicional, que está definido como los sustituyentes que se han mencionado anteriormente para los otros grupos de metileno de anillo.

Otros derivados son aquellos en los que uno o los dos átomos de oxígeno del anillo están sustituidos por átomos de azufre así como aquellos en los que como alternativa o adicionalmente el átomo de oxígeno de carbonilo está sustituido por un átomo de azufre. Un derivado particularmente preferente es 1,3-oxatiolan-2-tiona.

En distintas formas de realización, el carbonato cíclico es 4-metilen-1,3-dioxolan-2-ona, que en la posición 5 lleva el resto R<sub>2</sub>. Cuando un carbonato cíclico de este tipo se hace reaccionar con un éter de alqueno que, como grupo reactivo lleva un grupo amino, se puede formar un compuesto de la Fórmula (Ia):

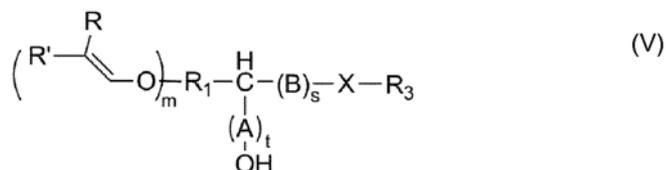


En este compuesto, m, R<sub>1</sub>, R, R', R<sub>2</sub> y R<sub>x</sub> son como se ha definido anteriormente para los compuestos de la Fórmula (I)-(IV). Estos compuestos de la Fórmula (Ia) no contienen ningún grupo éter de alqueno y, por tanto, se pueden usar ciertamente como polioles para la preparación de poliuretanos, no obstante solo en combinación con otros polioles que contienen grupos éter de alqueno. Por tanto, de acuerdo con la invención tales compuestos de la Fórmula (Ia) no se prefieren.

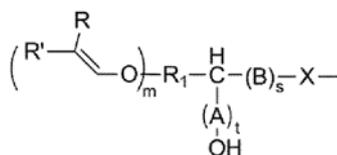
En la reacción de los ciclocarbonatos y sus derivados de las Fórmulas (IV) y (IVa) que se han descrito anteriormente con un compuesto de la Fórmula (II), en distintas formas de realización en los compuestos de la Fórmula (II) (i) X<sub>1</sub> es -NH<sub>2</sub> o un derivado del mismo y q o r es 1; o (ii) X<sub>1</sub> es -OH o un derivado del mismo y q o r es 2.

En otras formas de realización, el polirol de éter de alqueno se puede preparar mediante reacción de los compuestos indicados en la ruta B). A este respecto el polirol de éter de alqueno se prepara mediante reacción de éter de alqueno, que contiene al menos un grupo éter de alqueno y al menos un grupo funcional seleccionado de (i) grupos epóxido y (ii) grupos carbonato cíclicos o derivados de los mismos con un alcohol, tiol, un ácido carboxílico o una amina o derivados de los que se han mencionado anteriormente.

En distintas formas de realización de este procedimiento, el polirol de éter de alqueno es un polirol de éter de alqueno de la Fórmula (V)



En los compuestos de la Fórmula (V) R<sub>1</sub> es como se ha definido anteriormente para los compuestos de la Fórmula (I). R<sub>3</sub> es un resto orgánico, opcionalmente con al menos un grupo -OH y/o 1 a 1000 átomos de carbono, en particular un alquilo sustituido o no sustituido lineal o ramificado (opcionalmente bi- o polivalente) con 1 a 50, preferentemente 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo sustituido o no sustituido lineal o ramificado (opcionalmente bi- o polivalente) con 1 a 50, preferentemente 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o nitrógeno. Pero R<sub>2</sub> también puede ser un resto de alto peso molecular, tal como por ejemplo un resto polialquilenglicol. Un resto (poli)alquilenglicol de este tipo puede presentar por ejemplo por la fórmula -O-[CHR<sub>a</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>b</sub>-R<sub>b</sub>, en la que R<sub>a</sub> es H o un resto alquilo C<sub>1-4</sub>, R<sub>b</sub> es -H o un resto orgánico o



y b es de 1 a 100.

En los compuestos de la Fórmula (V) es X O, S, OC(=O), OC(=O)O, OC(=O)OC(=O), NR<sub>z</sub>, NR<sub>z</sub>C(=O)O, NR<sub>z</sub>C(=O)NR<sub>z</sub> o OC(=O)NR<sub>z</sub>. En formas de realización preferentes, X es O, OC(=O)O, NR<sub>z</sub> o OC(=O)NR<sub>z</sub>.

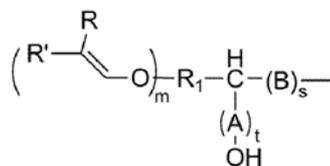
Cada R y R' está seleccionado independientemente entre sí de H, alquilo C<sub>1-20</sub> y alqueno C<sub>2-20</sub>, siendo en particular uno de R y R' H y el otro alquilo C<sub>1-4</sub> o siendo ambos H. De forma particularmente, R es H y R' es H o -CH<sub>3</sub>.

Cada A y B está seleccionado independientemente entre sí de CR''R''', estando seleccionados R'' y R''' independientemente entre sí de H, un grupo funcional, tal como por ejemplo -OH, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CN, -OCN, -SCN, -NCO, -NCS, -SH, -SO<sub>3</sub>H o -SO<sub>2</sub>H, y un resto orgánico. En particular, R'' y R''' son independientemente H o alquilo C<sub>1-20</sub>. R'' y R''' pueden formar no obstante también conjuntamente o junto con el átomo de carbono al que están unidos un resto orgánico, inclusive restos cíclicos, o un grupo funcional. Son ejemplos de tales restos =CH<sub>2</sub>, =CH-alquilo o =C(alquilo)<sub>2</sub>, =O, =S, -(CH<sub>2</sub>)<sub>aa</sub>- con aa = 3 a 5 o derivados de los mismos, en los que uno o varios grupos metileno están sustituidos por heteroátomos tales como N, O o S. Dos de R'' y R''' que están unidos a átomos de carbono adyacentes pueden formar no obstante también conjuntamente un enlace. Por ello se configura entre los dos átomos de carbono adyacentes un doble enlace (es decir -C(R'')=C(R''')-).

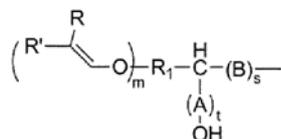
En los compuestos de la Fórmula (V) m es un número entero de 1 a 10, preferentemente 1 o 2, de forma particularmente preferente 1. Es decir, los compuestos llevan preferentemente solo uno o 2 grupos de éter de alqueno.

s y t son en cada caso 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. Se prefiere en particular que s o t sea 1 y que el otro sea 0.

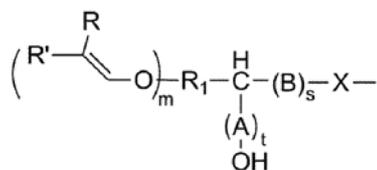
R<sub>z</sub> es H, un resto orgánico o



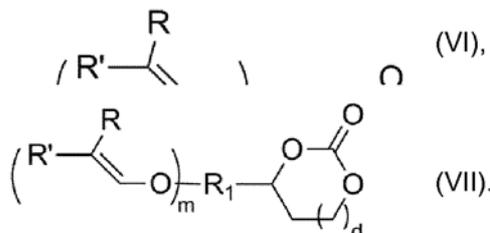
Para que el poliol de éter de alquilo de la Fórmula (V) cumpla la condición de que lleva al menos dos grupos hidroxilo, cuando R<sub>z</sub> no es



R<sub>3</sub> está sustituido con al menos un sustituyente que está seleccionado de -OH y



5 En otras formas de realización preferentes, el procedimiento está caracterizado por que el éter de alqueno que contiene al menos un grupo éter de alqueno y al menos un grupo funcional seleccionado de (i) grupos epóxidos y (ii) grupos carbonato cíclicos o derivados de los mismos, es un éter de alqueno de la Fórmula (VI) o (VII).



10 En los compuestos de la Fórmula (VI) o (VII) R<sub>1</sub>, R, R' y m son como se ha definido anteriormente para los compuestos de las fórmulas (I) y (II).  
d es como se ha definido anteriormente para las Fórmulas (IV) y (IVa), es decir, es 0, 1, 2, 4 o 5, preferentemente 0 o 1, de forma particularmente preferente 0.

15 En formas de realización particularmente preferentes R<sub>1</sub> en los éteres de alqueno de la Fórmula (VI) o (VII) es alquilenil-C<sub>1-10</sub>-O-CH<sub>2</sub>.

20 Los éteres de alqueno que llevan 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 R<sub>11</sub>-R<sub>13</sub> tal como se muestra en la Fórmula (IIIa).

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

30 Los compuestos adecuados de la Fórmula (VI) incluyen, sin limitación, éter de vinilglicidilo y éter de 4-glicidilbutilvinilo (GBVE), pudiendo prepararse el último mediante reacción de éter de 4-hidroxiutilvinilo con epoclorhidrina.

35 Los compuestos adecuados de la Fórmula (VII) incluyen, sin limitación, 4-(eteniloximetil)-1,3-dioxolan-2-ona, que se puede preparar por ejemplo mediante la transesterificación de carbonato de glicerina con éter de etilvinilo o (4-butilviniléter)éter de carbonato de 4-glicerina (GCBVE) que se puede preparar mediante la epoxidación de éter de hidroxibutilvinilo (HBVE) y la posterior inserción de CO<sub>2</sub>.

40 En distintas formas de realización se hace reaccionar el éter de alqueno, el al menos un grupo éter de alqueno y al menos un grupo funcional seleccionado de (i) grupos epóxido y (ii) grupos carbonato cíclicos o derivados de los mismos, en particular uno de la Fórmula (VI) o (VII) con un alcohol. En el caso del alcohol se puede tratar de un diol o poliol o de un alcoholato correspondiente. En particular, el alcohol puede ser un polialquilenol de la Fórmula HO-[CHR<sub>a</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>b</sub>-H en la que R<sub>a</sub> es H o un resto alquilo C<sub>1-4</sub> y b es de 1 a 100, en particular de 1 a 10.

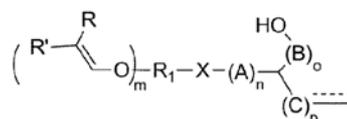
45 Por tanto, la ruta B) representa una forma de realización alternativa en la que los compuestos epóxido o carbonato cíclicos (por ejemplo compuesto de carbonato de etileno o carbonato de trimetileno) presentan al menos uno o varios grupos éter de alqueno. La reacción de estos compuestos de epóxido o carbonato cíclico con compuestos reactivos frente a epóxidos o compuestos que químicamente reaccionan de forma similar en el contexto de la presente invención (carbonatos cíclicos), en particular aquellos que llevan grupos -OH, -COOH, -SH, -NH<sub>2</sub> y similares o sus derivados, por ejemplo los (hetero)alquilos y (hetero)arilos funcionalizados correspondientemente, preferentemente funcionalizados correspondientemente varias veces lineales o ramificados, saturados o parcialmente insaturados, además sustituidos o no sustituidos, cíclicos o lineales, da los polioles de éter de alqueno deseados.

Son ejemplos de compuestos que presentan al menos uno de los grupos -OH, -COOH, -SH, -NH<sub>2</sub> y sus formas derivatizadas pero ningún grupo éter de alqueniolo, por ejemplo, sin limitación, glicoles, poliglicoles, polioles, aminoácidos y aminas, tales como por ejemplo glicina, glicerol, hexametildiamina, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol.

- 5 En el caso de los polioles de éter de alqueniolo que se pueden preparar u obtener mediante los procedimientos descritos se trata por ejemplo de compuestos de las Fórmulas (I), (Ia) y (V) tal como se ha definido anteriormente.

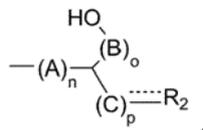
En distintas formas de realización de los polioles de éter de alqueniolo de la Fórmula (I):

- 10 (1)  $m = 1$ ; R y R' son H o R es H y R' es metilo; R<sub>1</sub> es alqueniolo C<sub>1-10</sub>, en particular alqueniolo C<sub>1-6</sub>, X es O, A y B son CH<sub>2</sub>, n y o son 1 o 0 y p es 0, en donde  $n+o=1$  y R<sub>2</sub> es un resto orgánico que está sustituido con -OH o un resto adicional de la Fórmula

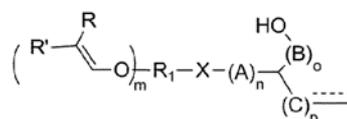


- 15 en donde R<sub>1</sub>, m, R, R', A, B, C, n, o y p son como se ha definido anteriormente; o

(2)  $m = 1$ ; R y R' son H o R es H y R' es metilo; R<sub>1</sub> es alqueniolo C<sub>1-10</sub>, en particular alqueniolo C<sub>1-6</sub>, X es NR<sub>x</sub>, A y B son CH<sub>2</sub>, n y o son 1 o 0 y p es 0, en donde  $n+o=1$  y R<sub>x</sub> es H o

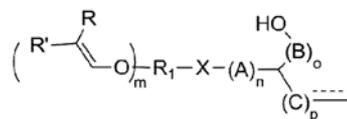


- 20 en la que A, B, C, n, o y p son como se ha definido anteriormente; y R<sub>2</sub> es un resto orgánico tal como se ha definido anteriormente, que cuando R<sub>x</sub> es H está sustituido con -OH o lleva otro resto de la Fórmula



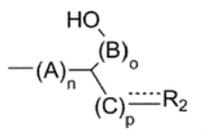
- 25 en la que R<sub>1</sub>, m, R, R', A, B, C, n o y p son como se ha definido anteriormente; o

- 30 (3)  $m = 1$ ; R y R' son H o R es H y R' es metilo; R<sub>1</sub> es alqueniolo C<sub>1-10</sub>, en particular alqueniolo C<sub>1-6</sub>, X es OC(=O)=, A y B son CH<sub>2</sub>, n y o son 1 o 0 y p es 0, en donde  $n+o=1$  y R<sub>2</sub> es un resto orgánico que está sustituido con -OH o lleva otro resto de la Fórmula

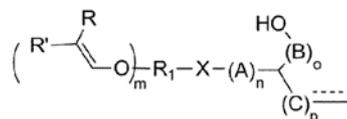


- 35 en donde R<sub>1</sub>, m, R, R', A, B, C, n o y p son como se ha definido anteriormente; o

(4)  $m = 1$ ; R y R' son H o R es H y R' es metilo; R<sub>1</sub> es alqueniolo C<sub>1-10</sub>, en particular alqueniolo C<sub>1-6</sub>, X es NR<sub>x</sub>C(=O)=, A y B son CH<sub>2</sub>, n y o son 1 o 0 y p es 0, en donde  $n+o=1$  y R<sub>x</sub> es H o



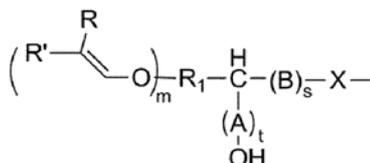
- 40 en la que A, B, C, n, o y p son como se ha definido anteriormente; y R<sub>2</sub> es un resto orgánico tal como se ha definido anteriormente, que cuando R<sub>x</sub> es H está sustituido con -OH o lleva un resto adicional de la Fórmula



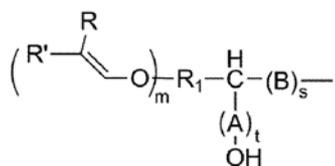
- 45 en la que R<sub>1</sub>, m, R, R', A, B, C, n o y p son como se ha definido anteriormente.

En las formas de realización que se han mencionado anteriormente, R<sub>2</sub> está unido preferentemente a través de un enlace simple y puede ser por ejemplo un resto heteroalquilo, en particular un resto éter de alquilo con 2 a 10 átomos de carbono. Son adecuados por ejemplo restos de la Fórmula -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-CH<sub>2</sub>- (en el caso de que R<sub>2</sub> lleve dos restos éter de alqueno de la anterior fórmula) o -CH<sub>2</sub>-O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

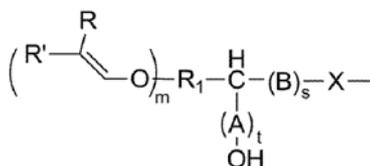
- 5 En distintas formas de realización de los polioles de éter de alqueno de la Fórmula (V):
- (1) m = 1; R y R' son H o R es H y R' es metilo; R<sub>1</sub> es -(CH<sub>2</sub>)<sub>1-10</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, en particular -(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, X es O, A y B son CH<sub>2</sub>, s y t son 1 o 0, en donde s+t=1 y R<sub>3</sub> es un resto orgánico que está sustituido con -OH o lleva otro resto de la Fórmula



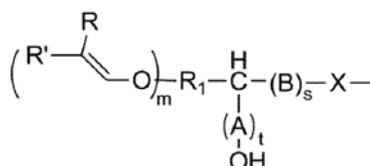
- 15 en donde R<sub>1</sub>, m, R, R', A, B, s, y t son como se ha definido anteriormente; o
- (2) m = 1; R y R' son H o R es H y R' es metilo; R<sub>1</sub> es -(CH<sub>2</sub>)<sub>1-10</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, en particular -(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, X es NR<sub>z</sub>, A y B son CH<sub>2</sub>, s y t son 1 o 0, en donde s+t=1 y R<sub>z</sub> es H o



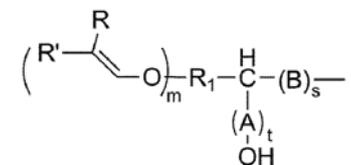
- 20 en donde A, B, m, s y t son como se ha definido anteriormente; y R<sub>3</sub> es un resto orgánico tal como se ha definido anteriormente, que cuando R<sub>z</sub> es H está sustituido con -OH o lleva otro resto de la Fórmula



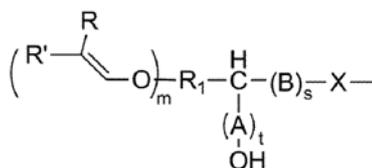
- 25 en donde R<sub>1</sub>, m, R, R', A, B, s, y t son como se ha definido anteriormente; o
- (3) m = 1; R y R' son H o R es H y R' es metilo; R<sub>1</sub> es -(CH<sub>2</sub>)<sub>1-10</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, en particular -(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, X es OC(=O)O, A y B son CH<sub>2</sub>, s y t son 1 o 0, en donde s+t=1 y R<sub>3</sub> es un resto orgánico que está sustituido con -OH o lleva otro resto de la Fórmula



- 30 en donde R<sub>1</sub>, m, R, R', A, B, s, y t son como se ha definido anteriormente; o
- (4) m = 1; R y R' son H o R es H y R' es metilo; R<sub>1</sub> es -(CH<sub>2</sub>)<sub>1-10</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, en particular -(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, X es OC(=O)NR<sub>z</sub>, A y B son CH<sub>2</sub>, s y t son 1 o 0, en donde s+t=1 y R<sub>z</sub> es H o



- 35 en donde A, B, m, s y t son como se ha definido anteriormente; y R<sub>3</sub> es un resto orgánico tal como se ha definido anteriormente que cuando R<sub>z</sub> es H está sustituido con -OH o lleva un resto adicional de la Fórmula



en donde R<sub>1</sub>, m, R, R', A, B, s, y t son como se ha definido anteriormente.

- 5 En las formas de realización que se han mencionado anteriormente de los compuestos de la Fórmula (V), R<sub>3</sub> es por ejemplo un resto heteroalquilo, en particular un (poli)alquilenglicol, tal como en particular polipropilenglicol o un resto alquilo C<sub>1-10</sub> o alquilenilo.
- 10 La realización de los pasos individuales del procedimiento descrito para la preparación de los polioles de éter de alqueniolo de la Fórmula (I) o (V) se puede realizar según los métodos habituales para tales reacciones. Para esto se ponen en contacto los equivalentes de la reacción, dado el caso después de la activación (por ejemplo preparación de alcoholatos mediante reacción con sodio) entre sí y dado el caso se hacen reaccionar en atmósfera de gas protector y con control de la temperatura.
- 15 Los polioles de éter de alqueniolo preparados de este modo son precursores para la siguiente síntesis de poliuretanos curables por radiación mediante reacción con un poliisocianato. Los polioles de éter de alqueniolo, en particular los polioles de éter de vinilo que se describen en el presente documento pueden emplearse por ejemplo adicionalmente o como alternativa a los polioles conocidos para la síntesis de poliuretanos.
- 20 Los polioles conocidos que se usan para la síntesis de PU incluyen por ejemplo polioléteres y poliolésteres pero no están limitados a los mismos. Para la síntesis de poliuretanos se hacen reaccionar los polioles o mezclas de polioles que contienen los polioles de éter de alqueniolo que se han descrito, con poliisocianatos en un exceso molar. En este caso, la reacción se produce en condiciones en sí conocidas, es decir, a temperatura elevada y dado el caso en presencia de un catalizador. Dependiendo de la cantidad de poliol de éter de alqueniolo empleado, los (pre)polímeros de poliuretano obtenidos presentan la densidad deseada de grupos éter de alqueniolo reticulables.
- 25 Por tanto, en distintas formas de realización adicionalmente al al menos un poliol de éter de alqueniolo se emplea al menos otro poliol que no está funcionalizado con grupos éter de alqueniolo. A este respecto son adecuados todos los polioles conocidos para la síntesis de PUV, por ejemplo polioles monoméricos, poliolésteres, polioléteres, poliolésteres, poliolcarbonatos, polisiloxanos hidroxifuncionales, en particular polidimetilsiloxanos, tales como por ejemplo Tegomer® H-Si 2315 (Evonik, DE) o mezclas de dos o más de los mencionados.
- 30 Se pueden preparar polioléteres a partir de una pluralidad de alcoholes que contienen uno o varios grupos alcohol primarios o secundarios. Como iniciador para la preparación de los poliésteres que no contienen grupos amino terciarios se pueden emplear por ejemplo los siguientes compuestos o mezclas de estos compuestos: agua, etilenglicol, propilenglicol, glicerina, butanodiol, hexanodiol, trimetilolpropano, pentaeritrol, hexanodiol, 3-hidroxifenol, hexanotriol, trimetilolpropano, octanodiol, neopentilglicol, 1,4-hidroximetilciclohexano, bis(4-hidroxifenil)dimetilmetano y sorbitol. Preferentemente se emplean etilenglicol, propilenglicol, glicerina y trimetilolpropano, de forma particularmente preferente etilenglicol y propilenglicol y en una forma de realización particularmente se emplea propilenglicol.
- 35 Como éteres cíclicos para la preparación de los poliésteres que se han descrito anteriormente se consideran óxidos de alqueniolo tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, epiclorhidrina, óxido de estireno o tetrahidrofurano o mezclas de estos óxidos de alqueniolo. Preferentemente se usan óxido de propileno, óxido de etileno o tetrahidrofurano o mezclas de los mismos. De forma particularmente preferente se usa óxido de propileno u óxido de etileno o mezclas de los mismos. De forma muy particularmente preferente se usa óxido de propileno.
- 40 Se pueden preparar poliolésteres por ejemplo mediante reacción de alcoholes de bajo peso molecular, en particular de etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, hexanodiol, butanodiol, propilenglicol, glicerina o trimetilolpropano con caprolactona. Asimismo son adecuados como alcoholes polifuncionales para la preparación de poliolésteres 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,2,4-butanotriol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol.
- 45 Otros poliolésteres adecuados se pueden preparar mediante policondensación. Así se pueden condensar alcoholes difuncionales y/o trifuncionales con un defecto en ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos o mezclas de ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos, o sus derivados reactivos, hasta dar poliolésteres. Son ácidos dicarboxílicos adecuados por ejemplo ácido adípico o ácido succínico y sus homólogos superiores con hasta 16 átomos de C, además ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico o ácido fumárico así como ácidos dicarboxílicos aromáticos, en particular los ácidos ftálicos isoméricos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico.
- 50
- 55
- 60

Como ácidos tricarboxílicos son adecuados por ejemplo ácido cítrico o ácido trimelítico. Los ácidos mencionados se pueden emplear en solitario o como mezclas de dos o más de los mismos. Son alcoholes particularmente adecuados hexanodiol, butanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, propanoato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropil-3-hidroxi-2,2-dimetilo o trimetilolpropano o mezclas de dos o más de los mismos. Son ácidos particularmente adecuados ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido adípico o ácido dodecanoico o sus mezclas. Los poliésteres con alto peso molecular comprenden por ejemplo los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, preferentemente difuncionales (dado el caso junto con pequeñas cantidades de alcoholes trifuncionales) y ácidos carboxílicos polifuncionales, preferentemente difuncionales. En lugar de poli(ácidos carboxílicos) libres se pueden emplear (cuando sea posible) también los correspondientes anhídridos de poli(ácido carboxílico) o los correspondientes ésteres de poli(ácido carboxílico) con alcoholes con preferentemente 1 a 3 átomos de C. Los poli(ácidos carboxílicos) pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos o ambas cosas. Dado el caso pueden estar sustituidos, por ejemplo por grupos alquilo, grupos alqueno, grupos éter o halógenos. Como poli(ácidos carboxílicos) son adecuados por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dimérico o ácido graso trimérico o mezclas de dos o más de los mismos.

También se pueden emplear poliésteres que se pueden obtener a partir de lactonas, por ejemplo a base de  $\epsilon$ -caprolactona, denominados también "policaprolactonas" o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido  $\omega$ -hidroxicaproico.

Pero se pueden usar también poliésteres de origen oleoquímico. Tales poliésteres se pueden preparar por ejemplo mediante una apertura de anillo completa de triglicéridos epoxilados de una mezcla de grasas que contiene ácido graso al menos en parte olefinicamente insaturado con uno o varios alcoholes con 1 a 12 átomos de C y la posterior transesterificación parcial de los derivados de triglicéridos hasta dar polioles de éster de alquilo con 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo.

Se pueden obtener poliols por ejemplo mediante la reacción de dioles, tales como propilenglicol, butanodiol-1,4 o hexanodiol-1,6, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol o mezclas de estos dioles con carbonatos de diarilo, por ejemplo carbonatos de difenilo, o fosgeno.

Los poliisocianatos adecuados son isocianatos alifáticos, aromáticos y/o alicíclicos con dos o más, preferentemente dos a como máximo aproximadamente cuatro grupos isocianato. De forma particularmente preferente se emplean en el marco de la presente invención poliisocianatos monoméricos, en particular diisocianatos monoméricos. Son ejemplos de poliisocianatos monoméricos adecuados: 1,5-naftilendiisocianato, 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), MDI hidrogenado (H12MDI), alofanatos del MDI, xililendiisocianato (XDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 4,4'-difenildimetilmetanodiisocianato, di- y tetraalquilendifenilmetanodiisocianato, 4,4'-dibencilendiisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, los isómeros de tolulendiisocianato (TDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), diisocianatos clorados y bromados, diisocianatos que contiene fósforo, 4,4'-di-isocianatofenilperfluoroetano, tetrametoxibutan-1,4-diisocianato, butan-1,4-diisocianato, hexan-1,6-diisocianato (HDI), dicitlohexilmetanodiisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, etilendiisocianato, ácido ftálico-bis-isocianatoéster, además diisocianatos con átomos de halógeno reactivos, tales como 1-clorometilfenil-2,4-diisocianato, 1-bromometilfenil-2,6-diisocianato-3,3-bis-clorometiléter-4,4'-difenildiisocianato o poliisocianatos que contienen azufre. Se obtienen poliisocianatos que contienen azufre por ejemplo mediante la reacción de 2 moles de hexametildiisocianato con 1 mol de tioglicol o dihidroxidihexilsufuro.

Otros diisocianatos que se pueden emplear son por ejemplo trimetilhexametildiisocianato, 1,4-diisocianato-butano, 1,12-diisocianatododecano y diisocianato de ácido graso dimérico. Son particularmente adecuados: tetrametilen-, hexametilen-, undecan-, dodecametilen-, 2,2,4-trimetilhexan-, 2,3,3-trimetil-hexametilen-, 1,3-ciclohexan-, 1,4-ciclohexan-, 1,3- o 1,4-tetrametilxilol-, isofoforona-, 4,4-dicitlohexilmetan- y éster de lisina diisocianato.

Como isocianatos al menos trifuncionales son adecuados poliisocianatos que se producen mediante trimerización u oligomerización de diisocianatos o mediante reacción de diisocianatos con compuestos que contienen grupos hidroxilo o amino polifuncionales.

Los isocianatos adecuados para la preparación de trímeros son los diisocianatos que ya se han mencionado anteriormente, prefiriéndose en particular los productos de trimetrización de los isocianatos HDI, MDI, TDI o IPDI.

Además son adecuados como triisocianatos también productos de adición de diisocianatos y trioles de bajo peso molecular, en particular los productos de adición de diisocianatos aromáticos y trioles tales como por ejemplo trimetilolpropano o glicerina. Asimismo son adecuados para su empleo los isocianatos poliméricos, tales como se producen por ejemplo como residuo en la cola de destilación en la destilación de diisocianatos. En este caso es

particularmente adecuado el MDI polimérico, tal como se puede obtener en la destilación de MDI a partir del residuo de destilación.

5 El exceso estequiométrico de poliisocianato en la síntesis de los poliuretanos asciende con respecto a la relación molar de grupos NCO a OH en particular a 1:1 a 1,8:1, preferentemente 1:1 a 1,6:1 y de forma particularmente preferente 1,05:1 a 1,5:1.

10 Los correspondientes poliuretanos presentan habitualmente un contenido de NCO del 5-20 % en peso, preferentemente del 9 al 19, aún más preferentemente 13-18, con la máxima preferencia del 12-17 % en peso y tienen una funcionalidad NCO media nominal de 2 a 3, preferentemente de 2 a 2,7, aún más preferentemente de 2 a 2,4, con la máxima preferencia de 2 a 2,1.

15 El peso molecular (Mn) de los poliuretanos se encuentra habitualmente en el intervalo de 1.500 g/mol a 100.000 g/mol, de forma particularmente preferente de 2.000 g/mol a 50.000 g/mol.

20 La preparación de los poliuretanos terminados en NCO en sí se conoce por el experto en la materia y se realiza por ejemplo de tal manera que los polioles líquidos a las temperaturas de reacción se mezclan con un exceso de los poliisocianatos y la mezcla resultante se agita hasta la obtención de un valor constante de NCO. Como temperatura de reacción se eligen temperaturas en el intervalo entre 40 °C a 180 °C, preferentemente de 50 °C a 140 °C.

Mediante la posibilidad de combinar los polioles de éter de alqueno con otros polioles se puede producir una síntesis controlada de polímeros con una parte fija de grupos éter de alqueno curables por radiación.

25 Los poliuretanos terminados con NCO que se pueden obtener de este modo con cadenas laterales que contienen grupos éter de alqueno se pueden emplear ya como tales para el proceso de curación de dos pasos de reticulación catiónica de los grupos éter de alqueno y policondensación dependiente de la humedad de los grupos NCO.

30 En distintas formas de realización no obstante en otra etapa se protegen con grupos terminales con silanos. Para esto, los poliuretanos terminados con NCO se hacen reaccionar con un silano que contiene adicionalmente un grupo reactivo con NCO, tal como por ejemplo un grupo amino o hidroxilo. El silano puede ser un silano de la fórmula  $X-[(CH_2)_p-Si(R^1)_{3-q}(OR^2)_q]_r$ , en la que p, q y r se refieren en cada caso independientemente a un número entero de 1 a 3, cada  $R^1$  se refiere independientemente a alquilo  $C_{1-4}$  o  $-(CH_2)_p-Si(R^1)_{3-q}(OR^2)_q$  y cada  $R^2$  independientemente a alquilo  $C_{1-4}$ , preferentemente metilo o etilo. A este respecto, X se refiere a un grupo reactivo con NCO, tal como por ejemplo un grupo amino, hidroxilo, carboxilo o tiol, prefiriéndose en particular grupos amino e hidroxilo, en particular no obstante grupos amino. Por ello se producen entonces por ejemplo grupos terminales silano acoplados a través de un grupo uretano (-N-C(O)-N, cuando X = hidroxilo) o un grupo urea (-N-C(O)-N, cuando X = amino) a los poliuretanos.

40 La protección con grupos terminales se puede realizar estequiométricamente con un exceso molar de silano con respecto a los grupos NCO o solo también en parte con un defecto molar en silano con respecto a los grupos NCO. En el último caso se producen polímeros que, aparte de grupos terminales silano, presentan también grupos NCO terminales.

45 Por tanto, en distintas formas de realización, la invención se refiere a poliuretanos con cadenas laterales que contienen grupos éter de alqueno y grupos terminales silano. A este respecto, los grupos terminales silano son en particular aquellos  $-(CH_2)_p-Si(R^1)_{3-q}(OR^2)_q$  con p, q y r = 1, 2 o 3,  $R^1$  = alquilo  $C_{1-4}$  o  $-(CH_2)_p-Si(R^1)_{3-q}(OR^2)_q$  y  $R^2$  = alquilo  $C_{1-4}$ . A este respecto, los poliuretanos se pueden obtener mediante la reacción de al menos un poliol de éter de alqueno que contiene al menos un grupo éter de alqueno, en particular un grupo éter de 1-alqueno, y al menos dos grupos hidroxilo (-OH), con al menos un poliisocianato que contiene al menos dos grupos isocianato (-NCO), empleándose el poliisocianato con respecto a los grupos isocianato en relación con los grupos hidroxilo en un exceso molar para obtener un poliuretano terminado con NCO y la reacción posterior del poliuretano terminado con NCO con un silano, en particular un silano de la fórmula  $X-[(CH_2)_p-Si(R^1)_{3-q}(OR^2)_q]_r$ , en la que X es un grupo reactivo con NCO, preferentemente un grupo amino o hidroxilo, en particular un grupo amino (-NH<sub>2</sub>). Los poliuretanos que se pueden obtener de este modo tienen cadenas laterales de éter de alqueno, preferentemente cadenas laterales de éter de vinilo y están terminados con silano. Dependiendo de la estequiometría de los silanos empleados para la protección con grupos terminales, los poliuretanos que se pueden obtener de este modo pueden presentar también grupos terminales de silano y NCO tal como se ha descrito anteriormente.

60 En distintas formas de realización de la invención,  $R^1$  en los grupos silano se selecciona de tal modo que el grupo terminal contiene 1-10 átomos de silicio, preferentemente 1-3 átomos de silicio, aún más preferentemente 1-2 átomos de silicio, con la máxima preferencia de solo 1 átomo de silicio. En distintas formas de realización, los silanos reactivos no contienen grupos amino terciarios. Además se prefiere no emplear los silanos que se emplean para la protección con grupos terminales en exceso con respecto a los grupos NCO.

65 Asimismo quedan comprendidas composiciones, tales como por ejemplo adhesivos, materiales de junta y composiciones de revestimiento que contienen tales poliuretanos.

Los poliuretanos que se pueden curar por radiación y humedad que se pueden obtener mediante los procedimientos descritos en el presente documento, que presentan grupos terminales NCO o silano, se pueden reticular (curar) por tanto en caso de aplicación en una primera etapa mediante un mecanismo de polimerización catiónica con radiación, realizándose el curado en el intervalo de un tiempo corto, típicamente en el intervalo de pocos segundos. Entonces, en una segunda etapa se produce el curado adicional a través de un mecanismo de curado dependiente de la humedad, procediendo las moléculas de agua requeridas para la reacción preferentemente de la humedad del aire ambiental o incluso de aire humedecido de forma intencionada. Como alternativa se pueden facilitar las moléculas de agua también mediante el contacto con agua, por ejemplo inmersión en agua. Esta segunda etapa de curado se desarrolla típicamente a lo largo de un periodo de tiempo de varias horas, dado el caso incluso días. Este doble curado mediante dos mecanismos de curado independientes interacciona de forma sinérgica y es particularmente adecuada para aplicaciones en las que no es suficiente el curado dependiente de la humedad, ya que el curado rápido mediante irradiación posibilita rápidos aumentos de la viscosidad para una rápida gelificación inicial (tan  $\delta$  se hace  $<1$  con mediciones de oscilación reológicas a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , una deformación del  $0,1\%$ , una frecuencia de  $10\text{ Hz}$  y una hendidura inicial de  $0,3\text{ mm}$  con una fuerza normal aplicada de  $F_n = 0\text{ N}$ ) o consolidación, una alta resistencia inicial y opcionalmente un manejo no adhesivo antes del curado. Por tanto es posible usar materiales con una baja viscosidad inicial que mediante irradiación se pueden transformar de forma muy rápida en materiales altamente viscosos que no tienden a fluir y posibilitan por tanto una sencilla agrupación de partes. Las viscosidades iniciales preferentes para tales sistemas (viscosidad compleja  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) se encuentra en el intervalo de  $<100.000\text{ mPas}$ , preferentemente  $<10.000\text{ mPas}$ , de forma particularmente preferente  $<2.000\text{ mPas}$ , con la máxima preferencia  $<200\text{ mPas}$ . En este caso, las viscosidades se determinan mediante mediciones de oscilación reológicas a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , una deformación del  $0,1\%$ , una frecuencia de  $10\text{ Hz}$  y una hendidura inicial de  $0,3\text{ mm}$  con una fuerza normal aplicada de  $F_n = 0\text{ N}$ .

Otra ventaja es que los grupos que curan con humedad pueden reaccionar también con una serie de sustratos/superficies límite, tales como por ejemplo superficies de vidrio o metal que influyen por ello ventajosamente en la adhesión de adhesivos, revestimientos y materiales de junta.

Además, el mecanismo de curado catiónico es insensible frente a oxígeno y proporciona propiedades de curado oscuro, es decir, la polimerización progresa de forma automática después de la iniciación. La funcionalidad isocianato proporciona adicionalmente medios de reacción que están exentos de moléculas nucleófilas y agua y por ello supera las desventajas que se producen por la sensibilidad del mecanismo de reacción catiónico frente a nucleófilos. Por ello se posibilita la alta reactividad de los éteres de alqueno y un proceso de iniciación eficiente más insensible. Por tanto puede ser ventajoso, en distintas formas de realización en las que se emplean/obtienen poliuretanos terminados con silano, emplear los silanos en defecto para obtener una parte de las funcionalidades NCO para este fin.

Por tanto, la invención en un aspecto se refiere también a un procedimiento para la reticulación o el curado de un polímero de poliuretano que contiene grupos éter de alqueno con grupos terminales reactivos con una humedad, siendo los grupos terminales reactivos con humedad grupos isocianato ( $-\text{NCO}$ ) o grupos silano de la fórmula  $-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{R}^1)_{3-q}(\text{OR}^2)_q$  con  $p$  y  $q = 1, 2$  o  $3$  y  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2 =$  alquilo  $\text{C}_{1-4}$ , pudiendo obtenerse el poliuretano mediante la reacción de al menos un poliéter de alqueno que contiene al menos un grupo éter de alqueno, en particular un grupo éter de 1-alqueno, y al menos dos grupos hidroxilo ( $-\text{OH}$ ), con al menos un poliisocianato que contiene al menos dos grupos isocianato ( $-\text{NCO}$ ), empleando el poliisocianato con respecto a los grupos isocianato en relación con los grupos hidroxilo en exceso molar para obtener un poliuretano terminado con NCO y opcionalmente la reacción posterior del poliuretano terminado con NCO con un silano de la fórmula  $\text{X}-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{R}^1)_{3-q}(\text{OR}^2)_q$ , en la que  $\text{X}$  es un grupo reactivo con NCO, reticulándose en una primera etapa los grupos éter de alqueno mediante exposición UV catiónicamente y polimerizándose en una segunda etapa los grupos reactivos con humedad dependiendo de la humedad.

En general, para la reacción de curado dependiente de la radiación son adecuados todos los fotoiniciadores conocidos en el estado de la técnica. Estos se pueden emplear opcionalmente también en combinación con sensibilizadores conocidos. Una revisión de iniciadores adecuados, en particular compuestos basados en yodonio y sulfonio, en particular aquellos con aniones que se seleccionan de hexafluorofosfatos ( $\text{PF}_6^-$ ), tetrafluoroborato ( $\text{BF}_4^-$ ), y hexafluoroantimonato ( $\text{SbF}_6^-$ ) se encuentra por ejemplo en Sangermano et al. (Macromol. Mater. Eng. 2014, 299, 775-793).

Los campos de aplicación para los poliuretanos que se han descrito son en particular aplicaciones de adhesivos, materiales de junta y revestimiento así como procedimientos/técnicas de producción de aditivos, tales como por ejemplo técnicas de impresión 3D. A este respecto se pueden emplear los poliuretanos en forma de composiciones que contienen adicionalmente uno o varios de los constituyentes habituales en el estado de la técnica de tales composiciones.

Finalmente, la invención se refiere también a productos que contienen los poliuretanos descritos en el presente documento, también en el estado curado, tal como por ejemplo piezas de moldeo adheridas, selladas o revestidas con correspondientes adhesivos o revestimientos.

La invención se aclara adicionalmente a continuación mediante ejemplos, no habiéndose de entender los mismos como una limitación.

### Ejemplos

5

Materiales usados:

Se almacenó éter de 4-hidroxibutilvinilo (HBVE) (BASF, 99 % estabilizado con el 0,01 % de KOH) sobre tamiz molecular 4 Å. Se lavó sodio (Merck, 99 %) en éter de dietilo seco y se cortó en trozos. La superficie oxidada se recortó en atmósfera de nitrógeno antes del uso. Se tamizó hexafluorofosfato de 4,4'-dimetil-difeniliodonio (Omnicat 440, IGM, 98 %). Se usaron éter de 1,4-butanodioldiglicidilo (BDDGE, Sigma-Aldrich, 95 %), polipropilenglicol (PPG) (Dow Chemical, Voranol 2000 L, 2000 g/mol), hexametildiisocianato (HDI, Acros Organics, 99 %) y dineodecanoato de dimetilestaño (Momentive, Fomrez catalyst UL-28) tal como se obtuvieron.

15 Ejemplo 1: Síntesis del viniléterpoliol (VEOH)

Se dispusieron 139,51 g (1,2 mol de HBVE en un matraz redondo de 250 ml. Se conectó un embudo de goteo con compensación de presión y se dispusieron en el interior 24,78 g (0,12 mol) de BDDGE. La totalidad del aparato se secó al vacío y se inundó con nitrógeno. Se añadieron 7,00 g (0,3 mol) de sodio. Después de que se hubiera disuelto por completo el sodio se añadió lentamente BDDGE. La temperatura se controló de tal modo que no superó los 50 °C. Después de la adición completa de BDDGE se agitó a 50 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min. Se añadieron 50 ml de agua para hidrolizar el alcoholato remanente. El producto se lavó varias veces con solución saturada de cloruro de sodio y agua y se concentró al vacío para retirar dado el caso residuos de reactante y agua. Rendimiento: 76 %. RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), xy MHz): δ (pp) = 1,6-1,8 (12 H, CH<sub>2</sub> butilo medio), 2,69 (2 H, OH, H/D intercambiable), 3,4-3,55 (16 H, CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>), 3,70 (4 H, CH<sub>2</sub>-O-vinilo), 3,94 (2 H, CH-O), 3,98 (1 H, CH<sub>2</sub>=CH-O trans), 4,17 (1 H, CH<sub>2</sub>=CH-O cis), 6,46 (1 H, CH<sub>2</sub>=CH-O gemi).

20

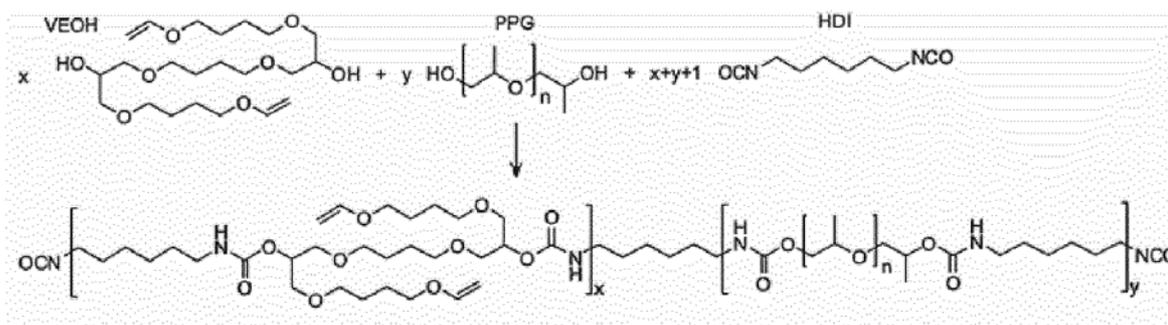
25

Ejemplo 2: Síntesis de poliuretano funcionalizado con éter de vinilo

30 Se pusieron 1,96 g (4,5 mmol) del viniléterpoliol sintetizado en el Ejemplo 1 y 18,00 g (9 mmol) de polipropilenglicol en un matraz de 50 ml, se desgasificaron a presión reducida a 75 °C y se lavaron con nitrógeno. Entonces a 15 °C se añadieron 3,05 g (18,1 mmol) de HDI y 0,0127 g de dineodecanoato de dimetilestaño y se calentó la mezcla lentamente a 80 °C. Se controló el avance de la reacción mediante espectroscopia IR hasta que se había alcanzado el valor de NCO deseado.

35

La reacción se realizó según el siguiente esquema de reacción:



40 Ejemplo 3: Curado de poliuretano funcionalizado con éter de vinilo

El curado se realizó del siguiente modo: al poliuretano del Ejemplo 2 se añadieron 0,23 g de hexafluorofosfato de 4,4'-dimetil-difeniliodonio a 40 °C con agitación vigorosa. Se retiraron los gases disueltos a presión reducida y se llenó un pequeño recipiente de vidrio hasta el borde con la muestra y se cerró y de manera estanca. La formulación se sometió entonces a exámenes de reología acoplados a UV y NIR y un reómetro Anton Paar MCR 302 que estaba acoplado con un espectrómetro Bruker MPA FT-NIR y una fuente de luz Omnicure S2000SC, que se activaron ambos mediante el software del reómetro. Para esto, la muestra se puso en el centro de la placa de fondo de cuarzo y se usó una placa de aluminio con 25 mm de diámetro como placa de cubierta móvil con una hendidura inicial de 0,3 mm. Se aplicó una fuerza normal de 0 para el control automático de hendidura durante la contracción de la muestra para evitar tensión adicional o deslaminación. Se aplicó un perfil de medición creciente para asegurar un comportamiento viscolástico lineal y quedar dentro de las limitaciones del instrumento, ya que los módulos de la muestra con el curado aumentan en varios órdenes de magnitud. Se llevaron a cabo mediciones de oscilación con una deformación del 0,1 %, una frecuencia de 10 Hz y una hendidura inicial de 0,3 mm con una fuerza normal aplicada de  $F_n = 0$  N. La celda de medición se lavó con aire de instrumento (contenido de agua = 1,1 mg/m<sup>3</sup>) y se atemperó a 60 °C. Se recogieron datos mecánicos antes de la irradiación cada 5 s y cada segundo durante y

55

después de la irradiación. Se recogieron espectros de NRI con una velocidad de aproximadamente 2 espectros por segundo. Se conectó la fuente de luz automáticamente después de 30 s durante 50 s ( $189 \text{ mV cm}^{-2}$  UVA-C). Después de 1800 s (30 min) se abrió la celda de medición y se detuvo el lavado con aire de instrumentos para permitir la difusión de la humedad. Se tomaron datos mecánicos cada 60 s y espectros de NIR cada 15 min durante otras 120 h.

5

La Figura 1 muestra la viscosidad compleja y el factor de pérdida de la muestra a lo largo del tiempo, estando representada la escala de tiempo de forma logarítmica para mostrar que mientras que la polimerización catiónica se produce en el intervalo de segundos, el curado por humedad se realiza a lo largo de horas o incluso varios días. El curado catiónico aumenta la viscosidad compleja en más de dos órdenes de magnitud e induce la gelificación de la muestra, lo que se indica por el factor de pérdida ( $\tan(\delta) = 1$  transición sol-gel). La meseta de curva de viscosidad indica la finalización de esta reacción, causándose el aumento lento siguiente por la difusión de humedad a la muestra y el curado resultante de los grupos isocianato.

10

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la reticulación o el curado de un polímero de poliuretano que contiene grupos de éter de alqueno con grupos terminales reactivos con humedad, siendo los grupos terminales reactivos con humedad grupos isocianato (-NCO) o grupos silano de la fórmula  $-\text{[(CH}_2\text{)}_p\text{-Si(R}^1\text{)}_{3-q}\text{(OR}^2\text{)}_q\text{]}_r$  con p, q y r = 1, 2 o 3, R<sup>1</sup> = alquilo C<sub>1-4</sub> o  $-\text{(CH}_2\text{)}_p\text{-Si(R}^1\text{)}_{3-q}\text{(OR}^2\text{)}_q$  y R<sup>2</sup> = alquilo C<sub>1-4</sub>, pudiendo obtenerse el poliuretano mediante la reacción de al menos un poliol de éter de alqueno que contiene al menos un grupo éter de alqueno, en particular un grupo éter de 1-alqueno, y al menos dos grupos hidroxilo (-OH), con al menos un poliisocianato que contiene al menos dos grupos isocianato (-NCO), empleándose el poliisocianato con respecto a los grupos isocianato en relación con los grupos hidroxilo en un exceso molar para obtener un poliuretano terminado con NCO y opcionalmente la reacción posterior del poliuretano terminado con NCO con un silano, en particular con un silano de la fórmula  $\text{X-[(CH}_2\text{)}_p\text{-Si(R}^1\text{)}_{3-q}\text{(OR}^2\text{)}_q\text{]}_r$ , en la que X es un grupo reactivo con NCO, reticulándose en una primera etapa los grupos éter de alqueno mediante exposición a radiación catiónicamente y polimerizándose en una segunda etapa los grupos reactivos con humedad dependiendo de la humedad.

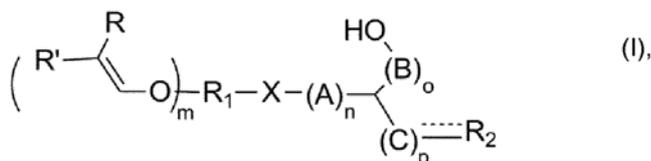
2. Polímero de poliuretano con cadenas laterales que contienen grupos éter de alqueno y grupos terminales que contienen silicio de la fórmula  $-\text{[(CH}_2\text{)}_p\text{-Si(R}^1\text{)}_{3-q}\text{(OR}^2\text{)}_q\text{]}_r$  con p, q y r = 1, 2 o 3, R<sup>1</sup> = alquilo C<sub>1-4</sub> o  $-\text{(CH}_2\text{)}_p\text{-Si(R}^1\text{)}_{3-q}\text{(OR}^2\text{)}_q$  y R<sup>2</sup> = alquilo C<sub>1-4</sub>, pudiendo obtenerse el poliuretano mediante la reacción de al menos un poliol de éter de alqueno que contiene al menos un grupo éter de alqueno, en particular un grupo éter de 1-alqueno, y al menos dos grupos hidroxilo (-OH), con al menos un poliisocianato que contiene al menos dos grupos isocianato (-NCO), empleándose el poliisocianato con respecto a los grupos isocianato en relación con los grupos hidroxilo en un exceso molar para obtener un poliuretano terminado con NCO, y la posterior reacción del poliuretano terminado con NCO con un silano, en particular un silano de la fórmula  $\text{X-[(CH}_2\text{)}_p\text{-Si(R}^1\text{)}_{3-q}\text{(OR}^2\text{)}_q\text{]}_r$ , en la que X es un grupo reactivo con NCO, preferentemente un grupo amino o hidroxilo, en particular un grupo amino.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o polímero de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que se puede obtener el al menos un poliol de éter de alqueno mediante

A) Reacción de un éter de alqueno que contiene al menos un grupo éter de alqueno y al menos un grupo funcional seleccionado de -OH, -COOH, -SH, -NH<sub>2</sub> y sus derivados, con (i) un epóxido o (ii) un carbonato cíclico o un derivado del mismo; o

B) Reacción de un éter de alqueno que contiene al menos un grupo éter de alqueno y al menos un grupo funcional seleccionado de (i) grupos epóxido y (ii) grupos carbonato cíclicos derivados de los mismos, con alcohol, tiol, un ácido carboxílico o una amina o derivados de los que se han mencionado anteriormente.

4. Procedimiento o polímero de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 3, pudiéndose obtener el poliol de éter de alqueno mediante la reacción de un éter de alqueno que contiene al menos un grupo éter de alqueno y al menos un grupo funcional seleccionado de -OH, -COOH, -SH, -NH<sub>2</sub> y sus derivados con (i) un epóxido o (ii) un carbonato cíclico o un derivado del mismo, caracterizado por que el poliol de éter de alqueno es un poliol de éter de alqueno de la Fórmula (I)



en la que

R<sup>1</sup> es un resto orgánico al menos bivalente, en particular un alquilo sustituido o no sustituido, lineal o ramificado al menos bivalente con 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo sustituido o no sustituido, lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o nitrógeno,

R<sup>2</sup> es un resto orgánico, opcionalmente con al menos un grupo -OH y/o 1 a 1000 átomos de carbono, en particular un alquilo sustituido o no sustituido, lineal o ramificado opcionalmente bi o polivalente con 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo sustituido o no sustituido, lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno,

X O, S, C(=O)O, OC(=O)O, C(=O)OC(=O)O, NR<sub>x</sub>, NR<sub>x</sub>C(=O)O, NR<sub>x</sub>C(=O)NR<sub>x</sub> o OC(=O)NR<sub>x</sub>,

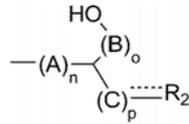
cada R y R' está seleccionado independientemente entre sí de H, alquilo C<sub>1-20</sub> y alqueno C<sub>2-20</sub>, siendo en particular uno de R y R' H y el otro alquilo C<sub>1-4</sub> o siendo ambos H,

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

R'' y R''' están seleccionados independientemente entre sí de H, un grupo funcional y un resto orgánico, en particular H y alquilo C<sub>1-20</sub>, o R'' y R''' conjuntamente o junto 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 configurar un doble enlace entre los átomos de carbono adyacentes,

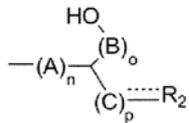
----- es un enlace sencillo o doble, en donde cuando es un doble enlace el átomo de carbono que está unido a R<sub>2</sub> lleva solo un sustituyente R'' o R''',  
 m es un número entero de 1 a 10, preferentemente 1,  
 n, p y o son en cada caso 0 o un número entero de 1 a 10, en donde n+p+o=1 o más, en particular 1 o 2 y  
 R<sub>x</sub> es H, un resto orgánico o

5



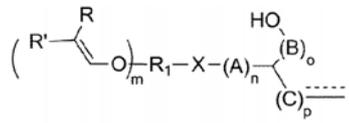
en la que cuando R<sub>x</sub> no es

10



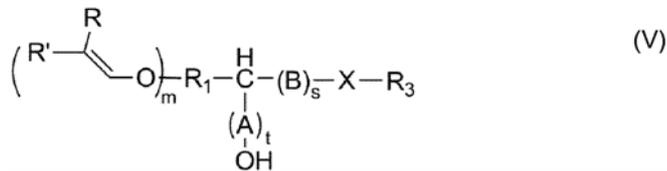
R<sub>2</sub> presenta al menos un sustituyente que está seleccionado de -OH y

15



20

5. Procedimiento o polímero de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 3, pudiendo obtenerse el polioli de éter de alquenilo mediante la reacción de un éter de alquenilo que contiene al menos un grupo éter de alquenilo y al menos un grupo funcional seleccionado de (i) grupos epóxido y (ii) grupos carbonato cíclicos o derivados de los mismos con un alcohol, tiol, un ácido carboxílico o una amina o derivados de los que se han mencionado anteriormente, caracterizado por que el polioli de éter de alquenilo es un polioli de éter de alquenilo de la Fórmula (V)



25

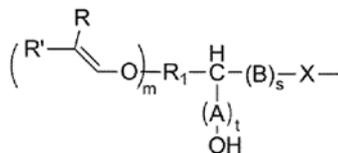
en la que

30

R<sub>1</sub> es un resto orgánico al menos bivalente, en particular un alquilo sustituido o no sustituido lineal o ramificado al menos bivalente con 1 a 20 átomos de carbono o un heteroalquilo sustituido o no sustituido lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o nitrógeno,

35

R<sub>3</sub> es un resto orgánico, opcionalmente con 1 a 1000 átomos de carbono, en particular un alquilo sustituido o no sustituido lineal o ramificado opcionalmente bi- o polivalente con 1 a 20 átomos de carbono, un heteroalquilo sustituido o no sustituido lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno o nitrógeno, o un resto (poli)alquilenglicol de la fórmula -O-[CHR<sub>a</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>b</sub>-R<sub>b</sub>, en la que R<sub>a</sub> es H o un resto alquilo C<sub>1-4</sub>, R<sub>b</sub> es H o



y b es de 1 a 100.

40

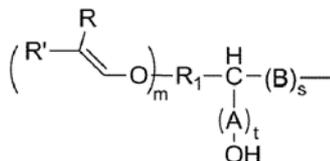
X es O, S, OC(=O), OC(=O)O, OC(=O)OC(=O), NR<sub>Z</sub>, NR<sub>Z</sub>C(=O)O, NR<sub>Z</sub>C(=O)NR<sub>Z</sub> o OC(=O)NR<sub>Z</sub>, cada R y R' está seleccionado independientemente entre sí de H, alquilo C<sub>1-20</sub> y alquenilo C<sub>2-20</sub>, siendo en particular uno de R y R' H y el otro alquilo C<sub>1-4</sub> o siendo ambos H,

45

cada A y B está seleccionado independientemente de CR''R''', R'' y R''' están seleccionado independientemente entre sí de H, un grupo funcional y un resto orgánico, en particular H y alquilo C<sub>1-20</sub>, o R'' y R''' conjuntamente o con el átomo de carbono al que están unidos son un resto

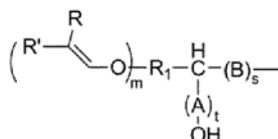
orgánico, o dos de R'' y R''' que están unidos a átomos de carbono adyacentes forman juntos un enlace para configurar un doble enlace entre los átomos de carbono adyacentes, m es un número entero de 1 a 10, preferentemente 1, s y t son en cada caso 0 o un número entero de 1 a 10, siendo s+t=1 o más, en particular 1 o 2 y Rz es H un resto orgánico o

5



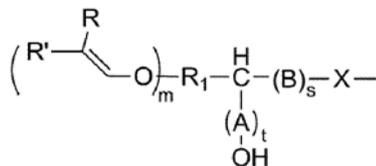
en la que cuando Rz no es

10



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

15



6. Procedimiento o polímero de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que los grupos éter de alqueno son grupos éter de vinilo.

20 7. Procedimiento o polímero de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el polímero de poliuretano que contiene grupos éter de alqueno terminado en NCO se puede obtener mediante la reacción de al menos un poliol de éter de alqueno que contiene al menos un grupo éter de alqueno, en particular un grupo éter de 1-alqueno y al menos dos grupos hidroxilo (-OH), así como al menos otro poliol, en particular un polioléter, con al menos un poliisocianato que contiene al menos dos grupos isocianato.

25 8. Procedimiento o polímero de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la etapa de la reticulación de los grupos éter de alqueno se realiza en presencia de un fotoiniciador.

30 9. Poliuretano curado o reticulado que se puede obtener mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 3-8.

10. Composición, en particular composición de adhesivo, material de junta o agente de revestimiento que contiene al menos un polímero de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 2.

35 11. Uso de un polímero de poliuretano según la reivindicación 2 como constituyente de una composición de adhesivo, material de junta o agente de revestimiento.

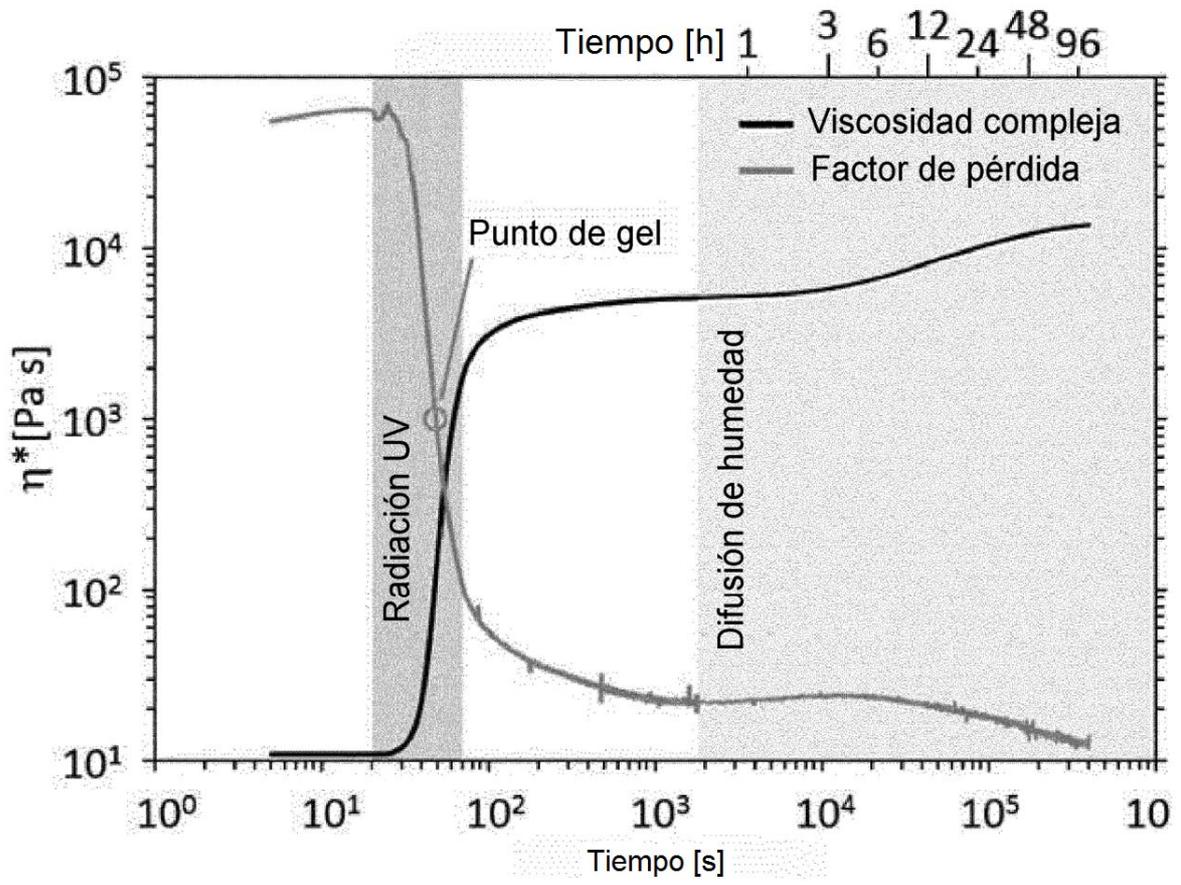


Figura 1