

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 094**

51 Int. Cl.:

C08G 18/50 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 65/00 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C09J 175/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2014 PCT/EP2014/075607**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015 WO15082264**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2014 E 14812149 (4)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 3077440**

54 Título: **Sellantes adhesivos que contienen alcoxisililo con viscosidad reducida intrínsecamente**

30 Prioridad:

03.12.2013 DE 102013224708

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

02.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LOBERT, MATTHIAS;
LEWIN, ANKE;
FERENZ, MICHAEL y
SCHUBERT, FRANK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 764 094 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

Sellantes adhesivos que contienen alcoxisililo con viscosidad reducida intrínsecamente

Son objeto de la presente invención una composición que contiene productos de alcoxilación especiales, un procedimiento para su producción, así como una composición endurecible.

5 En una variedad de procedimientos de trabajo y procesos de fabricación, el empleo de pegamentos y sellantes adhesivos, que cumplen adicionalmente una función hermetizante, juega un papel importante en medida creciente. Frente a otros procedimientos de unión, como por ejemplo la soldadura o el remachado, estos procedimientos ofrecen ventajas respecto a peso y costes, pero también ventajas en la transferencia de tensión entre las piezas a unir.

10 Frente a la unión de diferentes materiales, la unión adhesiva tiene además la ventaja de poder compensar el diferente comportamiento de deformación y diferencias en coeficientes de expansión térmica, y de este modo posibilita en un primer momento la unión de tales combinaciones de materiales, en especial en el caso de empleo de pegamentos elásticos.

15 En la literatura se encuentran diferentes ejemplos de pegamentos elásticos. En los últimos años se han aplicado ampliamente pegamentos a base de los denominados polímeros modificados con silano debido a su aplicabilidad universal. Muchos ejemplos en la literatura se ocupan de la formulación de pegamentos, sellantes adhesivos y sistemas de masa de sellado para una pluralidad de aplicaciones. En este caso cítense a modo de ejemplo los documentos WO 2006/136211 A1, EP 1036807 B1 y WO 2010/004038 A1, en los que se representan los conceptos básicos de componentes de formulación y técnicas de formulación habituales según el estado de la técnica. En el caso del polímero básico empleado se trata habitualmente de un poliéter, que se dotó de grupos alcoxisilano reticulantes por humedad terminales en diferentes procedimientos. A este grupo de productos pertenecen tanto los poliéteres sililados distribuidos por la firma Kaneka bajo el nombre MS Polymer® como también los denominados poliuretanos sililados (productos SPUR, a modo de ejemplo Desmoseal® S, Bayer Materials Science).

25 El empleo de estructuras de poliéter en estos productos es ventajoso sobre todo debido a su baja temperatura de transición vítrea y, por consiguiente, a las características de deformación elásticas, garantizadas también a bajas temperaturas. Sin embargo, en especial los poliéteres sililados, como se describen en los documentos JP 09012863, JP 09012861 y JP 07062222, debido a su débil interacción intermolecular en condiciones de empleo y a la baja transferencia de fuerzas intermolecular vinculada a la misma, no tienen el perfil óptimo para el empleo en pegamentos o masas de sellado.

30 Son claramente ventajosos los poliuretanos sililados, como se describen en el documento DE 69831518 (WO 98/47939 A1), ya que las funciones uretano y las funciones urea, igualmente presentes según producto, posibilitan una fuerte transferencia de fuerzas intermolecular y, por consiguiente, resistencias de uniones adhesivas elevadas. Sin embargo, también los poliuretanos sililados adolecen de problemas asociados a poliuretano, como por ejemplo la deficiente estabilidad a temperatura y amarilleamiento, así como la estabilidad en UV, insuficiente para algunas aplicaciones.

40 Según el estado de la técnica, los productos de alcoxilación se pueden producir mediante la reacción de un iniciador que porta grupo(s) OH con óxido de propileno y uno o varios compuesto(s) de alcoxisililo que contienen grupos epóxido, según forma de realización uno o varios comonomeros, a través de catalizadores de cianuro metálico doble (catalizadores DMC), según la norma EP 2093244 (US 2010/0041910) y los procedimientos de tratamiento posterior descritos en los documentos EP 2415796 (US 2012/028022) y EP 2415797 (US 2012/029090), así como la solicitud de patente aún no publicada DE 10 2012 203737.

45 Además de los inconvenientes discutidos en los dos párrafos anteriores, todos los compuestos discutidos hasta la fecha presentan otra propiedad desfavorable en muchos casos. Todos los productos discutidos se basan en estructuras de poliéter de peso molecular elevado, de más de 4 000 g/mol, y conllevan, por lo tanto, también una viscosidad elevada. En muchos casos, la viscosidad es tan elevada que se dificulta la formulación de los respectivos productos.

Por lo tanto, existe una demanda de polímeros modificados con alcoxisililo, que mantengan ilimitadamente las ventajas de esta clase de productos descritas anteriormente, pero que presenten al mismo tiempo una viscosidad claramente menor y, por consiguiente, sean elaborables de modo ventajoso.

No han faltado intentos de contrarrestar esta debilidad, en especial de polieteres sillados, mediante trucos de formulación. De este modo, sobre todo la adición de plastificantes al polímero básico sillado es una posibilidad ampliamente extendida para generar polímeros con funcionalidad alcoxisililo de menor viscosidad y más fácilmente elaborables. Además, el perfil de propiedades se puede modificar mediante el empleo de diluyentes reactivos, como se describen en el documento WO 2011/000843 A2 (US 2012/108730 A1).

No obstante, este planteamiento es aceptado de forma limitada, ya que el formulador que formula el polímero básico pierde un grado de libertad importante, concretamente para modificar la formulación libre según sus deseos, debido a la adición obligatoria de determinados componentes que influirán sobre la viscosidad de la formulación.

Por consiguiente, era tarea de la presente invención producir composiciones que contienen polímeros modificados con alcoxisililo, que presentan menores viscosidades también sin ayuda de otras sustancias, como por ejemplo plastificantes o diluyentes reactivos, que composiciones conocidas comparables como polímeros modificados con alcoxisililo. Otra tarea de la presente invención era poner a disposición un procedimiento simple para la producción de tales composiciones, así como la puesta a disposición de composiciones endurecibles basadas en tales polímeros básicos.

Esta tarea se solucionó mediante composiciones con viscosidad reducida intrínsecamente que contienen determinadas mezclas de polímeros modificados con alcoxisililo.

En el ámbito de esta solicitud de patente, se entiende por composiciones con viscosidad reducida intrínsecamente aquellas composiciones que contienen polímeros modificados con alcoxisililo, que presentan una viscosidad reducida frente a polímeros modificados con alcoxisililo comparables, conocidos en el estado de la técnica, y cuya viscosidad reducida no se basa en la adición de uno o varios componentes auxiliares a las composiciones poliméricas (tras su producción), sino que su viscosidad reducida se provoca intrínsecamente, por lo tanto "desde dentro". En el ámbito de esta solicitud de patente, bajo la expresión viscosidad reducida están incluidas todas las viscosidades que se reducen al menos en un 5 %, preferentemente al menos en un 10 %, referido a la viscosidad de una composición que contiene polímeros modificados con alcoxisililo con viscosidad reducida intrínsecamente frente a composiciones comparables que contiene polímeros modificados con alcoxisililo en las mismas condiciones de medición. Las composiciones según la invención con viscosidad reducida intrínsecamente se obtienen preferentemente según el procedimiento descrito en el ámbito de esta invención.

Sorprendentemente se descubrió que las composiciones que contienen polímeros modificados con alcoxisililo con viscosidad reducida intrínsecamente se pueden obtener si durante el proceso de producción de polímeros modificados con alcoxisililo a partir de un iniciador OH-funcional (1) se añade proporcionalmente otro iniciador OH-funcional (2) en el paso de alcoxilación con la adición de óxido de alquileo. La viscosidad de los productos según la invención se reduce claramente en comparación con polímeros análogos, que se produjeron sin adición de iniciadores OH-funcionales (2), mientras que las propiedades técnicas de aplicación, sorprendentemente, no se diferencian en absoluto o esencialmente. Esto tiene en especial la ventaja de que a los polímeros según la invención no se deben alimentar otros componentes auxiliares reductores de la viscosidad para la obtención de una buena fluidez, lo que reduce costes, simplifica claramente el manejo del polímero, y además posibilita una formulabilidad más libre de los polímeros según la invención. Además, la mejor fluidez facilita el procedimiento de producción en medida especialmente elevada, ya que en este caso se pueden reducir costes sin la necesidad de componentes auxiliares reductores de la viscosidad y se puede ahorrar un paso de adición de componentes auxiliares reductores de la viscosidad.

Por lo tanto, es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de productos de alcoxilación con viscosidad reducida intrínsecamente como se describen a continuación, con las condiciones de la reivindicación 9.

Son otro objeto de la presente invención composiciones con viscosidad reducida intrínsecamente que contienen productos de alcoxilación de al menos dos iniciadores diferentes, con las condiciones de la reivindicación 1.

Son igualmente objeto de la presente invención composiciones con viscosidad reducida intrínsecamente que contienen productos de alcoxilación a partir de al menos dos iniciadores diferentes y otros componentes, así como su empleo, en especial el empleo de estos productos de alcoxilación a partir de al menos dos iniciadores diferentes en composiciones endurecibles.

Las composiciones según la invención, el procedimiento para su producción, así como su empleo, se describen a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención se limite a estas formas de realización ejemplares. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos deben comprender no solo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los

- intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener mediante extracción de valores (intervalos) o compuestos individuales. Si en el ámbito de la presente invención se citan documentos, su contenido, en especial respecto a las circunstancias tomadas como referencia, pertenecerá completamente al contenido divulgativo de la presente invención. Si a continuación se indican datos en porcentaje, si no se indica lo contrario se trata de datos en % en peso. Si a continuación se indican valores medios, si no se indica lo contrario se trata de la media numérica. Si a continuación se indican propiedades de sustancias, como por ejemplo viscosidades o similares, si no se indica lo contrario se trata de las propiedades de sustancias medidas a 25°C. La viscosidad se determina a una temperatura de 25 °C con una tasa de cizallamiento de 10 1/s con un reómetro MCR 301 de la firma Anton Paar.
- 5
- 10 El carácter hidrófilo o hidrófobo de los polímeros con funcionalidad alcoxisililo finales con viscosidad reducida intrínsecamente se puede ajustar mediante tipo y estructura de iniciadores que portan grupo(s) OH (1) y (2) y/o mediante uno o varios comonómeros, que se introducen durante la síntesis. La viscosidad del polímero con funcionalidad alcoxisililo final con viscosidad reducida intrínsecamente se puede ajustar de manera selectiva mediante tipo y cantidad, así como el momento de adición del iniciador OH-funcional (2).
- 15 Según el documento EP 2 093 244, se pudo producir por primera vez productos de alcoxilación que portan grupos alcoxisililo, que, en contrapartida al estado de la técnica conocido entonces, presentan grupos alcoxisililo distribuidos en bloques o estadísticamente a lo largo de la cadena de poliéter, y no están localizados solo en los extremos de la cadena. Además, estos compuestos se distinguen por un grupo OH terminal debido a la reacción.
- 20 De la presencia de grupos OH y grupos alcoxisililo sensibles a hidrólisis en una molécula procede la reactividad intrínseca de compuestos y la fácil reticulabilidad bajo formación de retículos poliméricos tridimensionales. Sin embargo, los ensayos han mostrado también que la reactividad del grupo OH, en caso dado, es demasiado elevada para obtener una estabilidad al almacenamiento suficiente para los requisitos en formulaciones de pegamentos de masas de sellado de 1 componente. En este contexto, se entiende por estabilidad al almacenamiento la estabilidad frente a reticulación, o bien gelificación de la formulación que contiene catalizador acabada en el caso de
- 25 almacenamiento en un cartucho de pared gruesa habitual en el comercio. A los citados polímeros pertenecen en especial aquellos de la Fórmula (I).
- En el ámbito de la presente invención, el concepto productos de alcoxilación o poliéteres comprende tanto poliéteres, polieteroles, alcoholes de poliéter, polieteresteroles, como también carbonatoles de poliéter, que se emplean como sinónimo en caso dado. En este caso no es necesario que la expresión "poli" no debe implicar que se trate de una variedad de funcionalidades éter o funcionalidades alcohol en la molécula o el polímero. De este modo se indica más bien que se presentan al menos unidades recurrentes de componentes monoméricos individuales, o bien composiciones, que presentan un peso molecular más elevado y además también una cierta polidispersividad.
- 30
- En relación con esta invención, el fragmento de palabra "poli" comprende no solo exclusivamente compuestos con al menos 3 unidades recurrentes de uno o varios monómeros en la molécula, sino en especial también aquellas composiciones de compuestos que presentan una distribución de peso molecular y poseen en este caso un peso molecular medio de al menos 200 g/mol. En esta definición se cumple la circunstancia de que en el campo de la técnica observado es habitual denominar ya polímeros tales compuestos, incluso si no parecen cumplir una definición de polímero análogamente a las normas OECD o REACH.
- 35
- Los diferentes fragmentos en las siguientes fórmulas (Ia), (II) y (IIa) pueden estar distribuidos estadísticamente. Las distribuciones estadísticas pueden presentar estructura de bloques con un número arbitrario de bloques y una secuencia arbitraria, o pueden estar sujetas a una distribución aleatoria, también pueden presentar estructura alternante o también formar un gradiente a través de la cadena, en especial pueden formar todas las formas mixtas en las que pueden seguir, en caso dado, grupos de diferentes distribuciones. Las fórmulas (I), (Ia), (II) y (IIa) describen polímeros que presentan una distribución de peso molecular. Por lo tanto, los índices representan la
- 40 media numérica de todas las unidades monoméricas.
- 45 Los índices numéricos empleados en las fórmulas a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o, p, q, r, s, t, u, v, w, x e y, así como los intervalos de valores de los índices indicados, se pueden entender como valores medios de la posible distribución estadística de estructuras presentes de hecho y/o sus mezclas. Esto se considera también para fórmulas estructurales reproducidas exactamente en sí como tales, como por ejemplo para la Fórmula (Ia), (II) y (IIa).
- 50 Sorprendentemente se descubrió que las composiciones que contienen productos de alcoxilación a partir de al menos dos iniciadores OH-funcionales diferentes presentan una viscosidad reducida intrínsecamente. En este caso, es esencial para la invención que la composición con viscosidad reducida intrínsecamente contenga al menos un producto de alcoxilación a partir de un iniciador (1) y al menos un producto de alcoxilación a partir de un iniciador (2), debiendo ser el iniciador (1) y el iniciador (2) diferentes entre sí. El iniciador (1) y el iniciador (2) pueden ser en

principio alcoholes diferentes, preferentemente los alcoholes citados a continuación. En el caso del iniciador (2) se trata preferentemente de alcoholes, o bien polioles, como metanol, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (Texanol, a modo de ejemplo disponible en Exxon), octanol, decanol, dodecanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol, terc-butanol, todos los pentanoles isómeros, alcoholes grasos, como alcohol caprónico, alcohol enántico, alcohol caprílico, alcohol pelargónico, alcohol caprínico, 1-undecanol, alcohol láurico, 1-tridecanol, alcohol isotridecílico, alcohol mirístico, 1-pentadecanol, alcohol cetílico, alcohol palmoleico, 1-heptadecanol, alcohol esteárico, alcohol isoesteárico, alcohol oleico, alcohol elaídico, alcohol petrosélico, alcohol linoleico, alcohol linoléico, 1-nonadecanol, alcohol eleosteárico, alcohol aráquico, 1-heneicosanol, alcohol gadoleico, alcohol behénico, alcohol erúxico y alcohol brasídico, así como sus mezclas técnicas, oxoalcoholes, preferentemente aquellos que portan 2 a 4 grupos metilo como ramificaciones, o alcoholes de Guerbet que están ramificados con un grupo alquilo en posición 2, como 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol y/o 2-octildodecanol, o compuestos iniciadores aromáticos, como alcohol bencílico y derivados de fenol, catecoles o resorcinoles, de modo especialmente preferente etilenglicol, propilenglicol, di-/trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, di-/tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, di(trimetilol)etano, di(trimetilol)propano, pentaeritritol, di(pentaeritritol), glicerina, di(glicerina), poliglicerina, monoéter de trimetilolpropano o glicerina, como por ejemplo monoaliléter de glicerina, de modo especialmente preferente butanol, etanol o etilhexanol, de modo especialmente preferente butanol. En el caso del iniciador (1) y el iniciador (2), en especial en el caso del iniciador (1), se trata preferentemente de compuestos de peso molecular más elevado, preferentemente con pesos moleculares mayores que 200 g/mol, de modo especialmente preferente mayores que 300 g/mol, y de modo especialmente preferente mayores que 400 g/mol, preferentemente seleccionados a partir de óxidos de polietileno, óxidos de polipropileno, poliésteres, policarbonatos, polioles de policarbonato, poliésterpolioles, polieterésteres, polieteroles, carbonatos de poliéter, poliamidas, poliuretanos y alcoxilatos basados en azúcares, que pueden presentar, en caso dado, uno o varios grupos alcoxisililo. El iniciador (1) se selecciona de modo especialmente preferente a partir de polieteroles, polioles de policarbonato y carbonatos de poliéter. Polioles de policarbonato en el sentido de esta invención son preferentemente productos de reacción α , ω -dihidroxisililol con al menos 3 unidades carbonato, preferentemente 3 a 20 unidades carbonato. Los polioles de policarbonato preferentes son productos de reacción de CO_2 con dioles o lactonas cíclicas, como por ejemplo caprolactona, preferentemente con un peso molecular medio de 1000 a 3000 g/mol. Los polioles de policarbonato preferentes se encuentran disponibles en el mercado, por ejemplo bajo los nombres comerciales ETERNACOLL® PH de UBE Chemical Europe S.A., series de Polyol C de Kuraray Europe GmbH, Durez®-ter S de Sumitomo Bakelite Europe o Desmophen® C de Bayer Material Science GmbH. Los carbonatos de poliéter en el sentido de esta invención son preferentemente productos de reacción de los polioles de policarbonato con óxidos de alquileno definidos anteriormente. Los polieteroles son preferentemente productos de reacción de óxidos de alquileno, en el caso de los polieteroles se trata preferentemente de óxidos de polietileno, óxidos de polipropileno. Son muy especialmente preferentes iniciadores (1) seleccionados a partir de polieteroles, polioles de policarbonato y carbonatos de poliéter, en especial en las formas de realización preferentes indicadas anteriormente, e iniciadores (2) seleccionados preferentemente a partir de butanol, etanol o etilhexanol.

Se obtienen reducciones de viscosidad elevadas en especial si el iniciador (1) presenta un peso molecular mayor que 400 g/mol y el iniciador (2) presenta un peso molecular menor o igual a 400 g/mol. Sorprendentemente se ha mostrado que además se puede obtener una reducción de la viscosidad especialmente buena si el peso molecular del iniciador (1) sobrepasa el peso molecular del iniciador (2) al menos en 200 g/mol, preferentemente al menos en 600 g/mol, de modo especialmente preferente al menos en 1000 g/mol. De modo especialmente preferente, el peso molecular del iniciador (1) es al menos el doble que el peso molecular del iniciador (2).

En el sentido de esta invención se obtienen productos de alcoxilación (1) mediante la reacción de iniciador (1) preferentemente con óxidos de alquileno, y productos de alcoxilación (2) mediante la reacción de iniciador (2) preferentemente con óxidos de alquileno. En el caso de las composiciones con viscosidad reducida intrínsecamente que contienen productos de alcoxilación se trata de aquellas en las que los productos de alcoxilación (1) del iniciador (1) están constituidos por óxido de alquileno, preferentemente al menos óxido de etileno y/u óxido de propileno, al menos un epóxido que porta grupos alcoxisililo, y en caso dado otros monómeros, y los productos de alcoxilación (2) del iniciador (2) están constituidos por óxido de alquileno, preferentemente al menos óxido de etileno y/u óxido de propileno, y en caso dado al menos un epóxido que porta grupos alcoxisililo y/u otros monómeros. Los productos de alcoxilación (2) del iniciador (2) están constituidos preferentemente por óxido de alquileno y al menos un epóxido que porta grupos alcoxisililo.

Los productos de alcoxilación (1) preferentes están constituidos por las siguientes proporciones monoméricas: 10 a 97 % en peso, preferentemente 20 a 95 % en peso, de modo especialmente preferente 30 a 90 % en peso de óxido de propileno, 0 a 60 % en peso, preferentemente 3 a 40 % en peso, de modo especialmente preferente 5 a 30 % en peso de óxido de etileno, 0 a 25 % en peso, preferentemente 0,5 a 15 % en peso, de modo especialmente preferente 1 a 10 % en peso de epóxido que porta grupos alcoxisililo, y 0 a 25 % en peso, preferentemente 0,1 a 20 % en peso, de modo especialmente preferente 0 a 10 % en peso de otros monómeros, preferentemente seleccionados a partir de óxidos de alquileno diferentes a óxido de propileno y óxido de etileno, como óxido de

butileno, óxido de isobutileno, óxido de estireno y/u otros comonómeros, como ϵ -caprolactona, anhídrido de ácido ftálico, glicidiléteres, como terc-butilfenilglicidiléter, glicidiléter de alcohol graso C₁₂/C₁₄ y 2-etilhexilglicidiléter, todos los % en peso referidos al peso total de productos de alcoxilación (1).

5 Los productos de alcoxilación (2) preferentes están constituidos por los siguientes 10 a 97 % en peso, preferentemente 20 a 95 % en peso, de modo especialmente preferente 30 a 90 % en peso de óxido de propileno, 0 a 60 % en peso, preferentemente 3 a 40 % en peso, de modo especialmente preferente 5 a 30 % en peso de óxido de etileno, 0 a 25 % en peso, preferentemente 0,5 a 15 % en peso, de modo especialmente preferente 1 a 10 % en peso de epóxido que porta grupos alcoxisililo, y 0 a 25 % en peso, preferentemente 0,1 a 20 % en peso, de modo especialmente preferente 0 a 10 % en peso de otros monómeros, preferentemente seleccionados a partir de óxidos de alquileno diferentes a óxido de propileno y óxido de etileno, como óxido de butileno, óxido de isobutileno, óxido de estireno y/u otros comonómeros, como ϵ -caprolactona, anhídrido de ácido ftálico, glicidiléteres, como terc-butilfenilglicidiléter, glicidiléter de alcohol graso C₁₂/C₁₄ y 2-etilhexilglicidiléter, todos los % en peso referidos al peso total de productos de alcoxilación (2).

15 Además se descubrió que, junto a la variación de pesos moleculares de iniciador (1) y (2), también se puede utilizar la funcionalidad OH de los iniciadores para controlar la viscosidad reducida intrínsecamente de las composiciones según la invención. De este modo, para la reducción de la viscosidad de las composiciones es especialmente ventajoso que el iniciador (1) presente una funcionalidad OH más elevada, es decir, más grupos OH, que el iniciador (2). En una forma de realización especialmente preferente, el iniciador (1) presenta t grupos OH y el iniciador (2) presenta t-1 grupos OH, con t = 2 a 8, preferentemente 2 a 5, de modo especialmente preferente 2, 3 o 4, y en especial 2.

20 Las composiciones con viscosidad reducida intrínsecamente según la invención contienen preferentemente productos de alcoxilación (1) constituidos por iniciador (1), que contienen los elementos estructurales de la Fórmula (I)

25 $M_i D_j T_k Q_l UR_u AP_v$ Fórmula (I)

se distinguen por que los fragmentos M, D, T, Q no están unidos entre sí, sino a través de los grupos UR y/o AP conjuntamente, y los grupos UR y AP no están unidos entre sí, sino correspondientemente a través de los fragmentos M, D, T o Q conjuntamente. Para los índices se considera:

30 $i = 0$ a 16, preferentemente 1 a 12, de modo especialmente preferente 2 a 6

$j = 0$ a 10, preferentemente 1 a 8, de modo especialmente preferente 2 a 6, de modo especialmente preferente mayor o igual a 1

$k = 0$ a 6, preferentemente mayor que 0 a 4, en especial 0,5 a 2,

$l = 0$ a 4, preferentemente mayor que 0 a 3, en especial 0,5 a 2,

35 $u = 0$ a 17, preferentemente 1 a 15, más preferentemente 2 a 10, en especial 2 a 8,

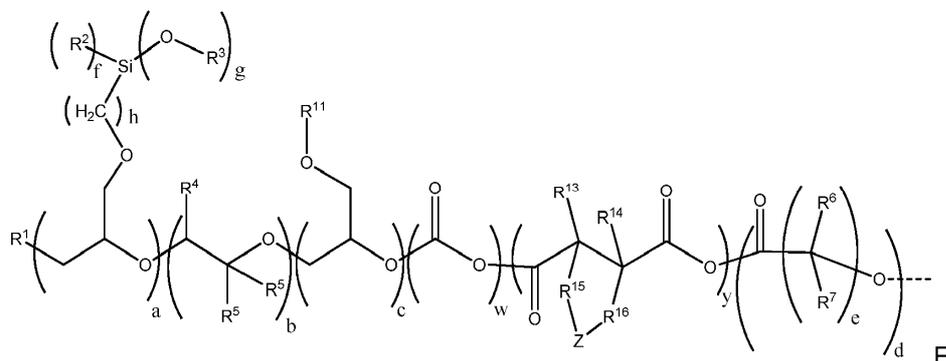
$v = 0$ a 6, preferentemente mayor que 0 a 4, en especial 0,1 a 2.

con la condición de que $i + j + k + l$ sea $> = 1$,

considerándose las siguientes alternativas para M:

40 M es, independientemente entre sí, un resto hidrocarburo que porta un radical oxígeno con un peso molecular numérico mínimo de 32 g/mol, y para el caso de que el iniciador (1) presente solo una funcionalidad OH (t = 1 grupo OH) con un peso molecular numérico mínimo de al menos 400 g/mol, que puede estar interrumpido, en caso dado, por heteroátomos, preferentemente restos hidrocarburo orgánicos saturados o insaturados, lineales o ramificados, que contienen como heteroátomos O, N y/o S, de modo especialmente preferente un poliéter, preferentemente con 8 a 400 átomos de carbono,

45 o M es un resto de la Fórmula (Ia) o de la Fórmula (Ib) o de la Fórmula (Ic), siendo la Fórmula (Ia)



Fórmula (Ia)

siendo

- 5 a = 0 a 100, preferentemente 1 a 50, más preferentemente mayor que 1 a 10, de modo especialmente preferente 1 a 5, preferentemente 1, 2 o 3,
- b = 0 a 1000, preferentemente 1 a 500, más preferentemente mayor que 1 a 400, de modo especialmente preferente 10 a 300,
- 10 c = 0 a 200, preferentemente 1 a 100, más preferentemente mayor que 1 a 80, de modo especialmente preferente 0 a 50,
- d = 0 a 200, preferentemente 1 a 100, más preferentemente mayor que 1 a 80, de modo especialmente preferente 0 a 50,
- w = 0 a 200, preferentemente 1 a 100, más preferentemente mayor que 1 a 80, de modo especialmente preferente 0 a 50,
- 15 y = 0 a 500, preferentemente 1 a 300, de modo especialmente preferente 2 a 200, y en especial preferentemente 0 a 100,
- e = 1 a 10,
- f = 0 a 2,
- g = 1 a 3,
- 20 con la condición de que $g + f = 3$,
- h = 0 a 10, preferentemente 1 a 6, de modo especialmente preferente 1, 2 o 3,
- con la condición de que los grupos con los índices a, b, c, d, w e y sean libremente permutables en la cadena molecular, no debiendo seguirse los grupos con los índices w e y respectivamente a sí mismos o al otro grupo en cada caso, y
- 25 con la condición de que las diferentes unidades monoméricas, tanto de los fragmentos con los índices a, b, c, d, w e y como también de la cadena de polioxialquileo, presente en caso dado, del sustituyente R¹, puedan presentar estructura en bloques entre sí, pudiendo presentarse los bloques individuales también varias veces, y pudiendo estar éstos distribuidos estadísticamente entre sí, o bien estando sujetos a una distribución estadística y siendo además libremente permutables entre sí, en el sentido de poderse disponer en cualquier orden, con la limitación de que los grupos con los índices w e y respectivamente no se sigan a sí mismos o al otro grupo en cada caso,
- 30

y siendo

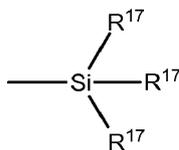
ES 2 764 094 T3

- R¹ = independientemente entre sí un resto hidrocarburo orgánico saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede contener como heteroátomos O, S y/o N,
 el resto hidrocarburo contiene preferentemente 1 a 400 átomos de carbono, preferentemente 2, 3 o 4 a 200 átomos de carbono,
- 5 R² = independientemente entre sí un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, en especial metilo o etilo, propilo, isopropilo,
- R³ = independientemente entre sí un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, en especial metilo, etilo, propilo, isopropilo,
- 10 R⁴ = independientemente entre sí un radical hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o alcarilo, preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, octilo, decilo, dodecilo, fenilo, bencilo, de modo especialmente preferente hidrógeno, metilo o etilo,
- R⁵ = independientemente entre sí un radical hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo, de modo especialmente preferente hidrógeno,
 o R⁴ y uno de los restos R⁵ pueden formar conjuntamente un anillo, que incluye los átomos a los que están unidos R⁴ y R⁵, este anillo contiene preferentemente 5 a 8 átomos de carbono,
- 15 R⁶ y R⁷ = independientemente entre sí un radical hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o alcarilo y/o un grupo alcoxi, preferentemente un grupo metilo,
- R¹¹ = independientemente entre sí un resto hidrocarburo saturado o insaturado, alifático o aromático, con 2 a 30 átomos de C, en especial 24 átomos de C, que está sustituido en caso dado, preferentemente se trata de un grupo alquilo con 1 a 16 átomos de carbono, de modo especialmente preferente con 6 a 12 átomos de carbono, cuya cadena puede estar interrumpida por oxígeno y puede portar grupos funcionales adicionalmente, como por ejemplo grupos carboxilo, en caso dado esterificados con alcoholes, como por ejemplo metanol, etanol, propanol, butanol o hexanol, grupos hidroxilo, en caso dado esterificados con ácidos como ácido acético, ácido butírico, ácido neodecanoico o ácido (met)acrílico, o bien los polímeros de ácido (met)acrílico, o un grupo arilo con 6 a 20 átomos de carbono, o un grupo alcarilo con 7 a 30, preferentemente 7 a 20 átomos de carbono, preferentemente seleccionado a partir de un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, iso-butilo, terc-butilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetilpropilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, 2-butiloctanilo, 2-metilundecilo, 2-propilnonilo, 2-etildecilo, 2-pentilheptilo, 2-hexildecilo, 2-butiltetradecilo, 2-dodecilhexadecilo, 2-tetradeciloctadecilo, 3,5,5-trimetilhexilo, isononanilo, isotridecilo, isomiristilo, isoestearilo, 2-octildodecilo, trifenilmetilo, C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃- (resto de ácido neodecanoico), C₁₂/C₁₄-alquilo, fenilo, cresilo, terc-butilfenilo o bencilo, de modo especialmente preferente un grupo 2-etilhexilo, C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃- (resto de ácido neodecanoico), grupo C₁₂/C₁₄-alquilo, fenilo, cresilo, terc-butilfenilo, de modo muy especialmente preferente un grupo terc-butilfenilo o 2-etilhexilo,
- 20
25
30
- 35 R¹³, R¹⁴ = independientemente entre sí hidrógeno y/o un resto orgánico, preferentemente grupos alquilo, alqueno, alquilideno, alcoxi, arilo y/o aralquilo, o en caso dado también pueden no estar presentes R¹³ y/o R¹⁴, estando presente un doble enlace C=C en lugar de los restos R¹³ y R¹⁴ si R¹³ y R¹⁴ no están presentes, el fragmento puente Z puede estar o no presente, si el fragmento puente Z no está presente,
- 40 R¹⁵ y R¹⁶ = independientemente entre sí, son hidrógeno y/o un resto orgánico, preferentemente grupos alquilo, alqueno, alquilideno, alcoxi, arilo y/o aralquilo, no estando presente el respectivo resto geminal para el caso de que uno de los restos R¹³ o R¹⁴ no esté presente (es decir, R¹⁵ si R¹³ no está presente y R¹⁶ si R¹⁴ no está presente) un resto alquilideno, preferentemente metilideno (=CH₂),
 si el fragmento puente Z está presente,
- 45 R¹⁵ y R¹⁶ = son restos hidrocarburo, que están unidos de manera cicloalifática o aromática a través del fragmento Z, representando Z un resto alquileno o alqueno divalente, que puede estar sustituido adicionalmente, el fragmento con el índice y se puede obtener, a modo de ejemplo, mediante la incorporación de anhídridos cíclicos, son anhídridos cíclicos preferentes anhídrido succínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido glutárico, anhídrido adípico, anhídrido citracónico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico y anhídrido trimelítico, así como anhídridos de ácido polifuncionales, como dianhídrido piromelítico, dianhídrido de ácido benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido
- 50

1,2,3,4-butanotetracarboxílico, u homo- o copolímeros de anhídrido de ácido maleico polymerizados a través de radicales, con etileno, isobutilenos, acrilonitrilo, acetato de vinilo o estireno, son anhídridos especialmente preferentes anhídrido succínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido glutárico, anhídrido adípico, anhídrido citracónico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico,

5

siendo la Fórmula (Ib)



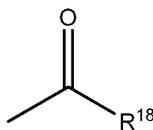
Fórmula (Ib)

10

con

R¹⁷ = independientemente entre sí un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, en caso dado sustituido adicionalmente, con 1 a 30 átomos de carbono, un grupo arilo o alcarilo, preferentemente metilo, etilo, octilo, decilo, dodecilo, fenilo, bencilo, de modo especialmente preferente metilo o etilo,

15 siendo la Fórmula (Ic):



Fórmula (Ic)

con

20 R¹⁸ independientemente entre sí un grupo alquilo bienlazante lineal o cíclico, saturado o insaturado, que puede estar sustituido, preferentemente un grupo metilo, etilo, propilo o isopropilo, o

un grupo arilo, preferentemente un grupo fenilo o

25 un grupo arilo al menos doblemente sustituido, que puede portar preferentemente al menos otra función ácido carboxílico, preferentemente resto acetato, resto propionato, resto ácido ftálico, resto ácido itacónico, resto ácido hexahidroftálico o resto ácido maleico,

y considerándose para los fragmentos D, T y Q:

D es un resto poliéter -(D^A)_t-D^X con t igual a 2,

T es un resto poliéter -(D^A)_t-D^X con t igual a 3 y

Q es un resto poliéter -(D^A)_t-D^X con t igual a 4,

30 con

D^X es un resto hidrocarburo orgánico t-valente funcional, saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede contener como heteroátomos O, S, Si y/o N, estando unido cada uno de los restos D^A al resto D^X mediante enlace covalente,

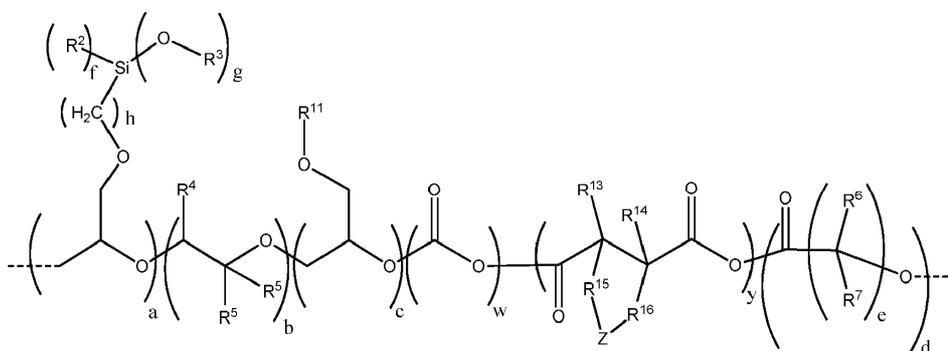
el resto hidrocarburo contiene preferentemente 8 a 1500 átomos de carbono,

la cadena de carbono del resto hidrocarburo está interrumpida preferentemente por átomos de oxígeno,
 el resto hidrocarburo contiene preferentemente sustituyentes que contienen átomos de silicio,
 los sustituyentes que contienen átomos de silicio son preferentemente grupos alcoxisililo,

5 el resto hidrocarburo interrumpido por átomos de oxígeno es preferentemente un resto polioxialquileo, un resto poliéter y/o un resto polieteralcoxi, o

D^X puede ser un grupo fenólico mono- o policondensado o, de modo especialmente preferente, D^X puede ser un resto t-valente de un alcohol hidroxilado t veces, polieterol, poliesterol, siloxano, polieterol perfluorado, (poli)-uretano o sacárido, preferentemente poliéteres OH-funcionales, poliésteres, policarbonatos, polieterésteres o poliésteres perfluorados y polímeros mixtos de los mismos, de modo especialmente
 10 preferente poliéteres o poliésteres OH-funcionales,

y siendo D^A un fragmento de la Fórmula (II)



Fórmula (II)

15 con a hasta h, w e y y R² hasta R¹⁶, independientemente entre sí, definidos como en la Fórmula (Ia),

con la condición de que la suma de todos los índices b de las Fórmulas (Ia) y (II) dé como resultado al menos 1, preferentemente al menos 2, de modo especialmente preferente al menos 3, y la suma de todos los índices a de las Fórmulas (Ia) y (II) sea igual o mayor que 1.

20 En una forma de realización especialmente preferente, los restos poliéter D pueden ser poliéteres iniciados con un compuesto dihidroxisustituido, los restos poliéter T pueden ser poliéteres iniciados con un compuesto trihidroxisustituido, los restos poliéter Q pueden ser poliéteres iniciados con un compuesto tetrahidroxisustituido, y/o el fragmento M puede ser un poliéter iniciado con un compuesto monohidroxisustituido.

25 UR son, independientemente entre sí, restos divalentes iguales o diferentes de la forma -U-D^C-U-, o un resto monovalente de la forma D^D-U-, o un resto trivalente de la forma D^EU₃, o un resto tetravalente de la forma D^FU₄, siendo U un grupo -C(O)-NH-, que está unido a través de nitrógeno a D^C, D^E, D^F, o bien D^D, y

30 D^C independientemente entre sí un resto hidrocarburo divalente sustituido o no sustituido, lineal o ramificado, saturado o insaturado con 1 a 30 átomos de carbono, seleccionado a partir de restos alquilo, alqueno, arilo o alcarilo, que puede estar interrumpido, en caso dado, por heteroátomos como O, N y/o S, o es un grupo arilo o alcarilo, D^C es preferentemente un resto hidrocarburo divalente con 6 – 30 átomos de carbono, de modo especialmente preferente, D^C es igual a un resto isoforona,

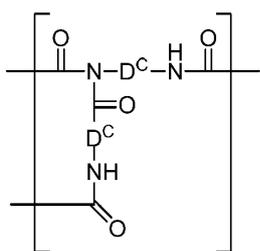
35 D^E independientemente entre sí un resto hidrocarburo trivalente sustituido o no sustituido, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 30 átomos de carbono, seleccionado a partir de restos

alquilo, alqueniilo, arilo o alcarilo, que puede estar interrumpido, en caso dado, por heteroátomos como O, N y/o S, que puede portar, en caso dado, otros grupos funcionales, como por ejemplo grupos alofanato o biuret, y

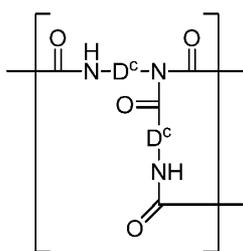
5 D^F independientemente entre sí, un resto hidrocarburo tetravalente sustituido o no sustituido, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 30 átomos de carbono, seleccionado a partir de restos alquilo, alqueniilo, arilo o alcarilo, que puede estar interrumpido, en caso dado, por heteroátomos como O, N y/o S, que puede portar, en caso dado, otros grupos funcionales, como por ejemplo grupos alofanato o biuret, y

10 D^D independientemente entre sí un resto hidrocarburo monovalente lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 30 átomos de carbono, seleccionado a partir de restos alquilo, alqueniilo, arilo o alcarilo, que puede estar interrumpido, en caso dado, por heteroátomos como O, N y/o S, y además puede estar sustituido adicionalmente, por ejemplo con grupos alquiltrialcoxisilano o alquilalquildialcoxisilano, presentando el resto hidrocarburo preferentemente de 1 a 30, de modo preferente de 2 a 18, y de modo especialmente preferente de 3 a 10 átomos de carbono, y en especial un resto metilo, etilo, propilo o butilo, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltriethoxisilano, D^D es preferentemente un resto hidrocarburo monovalente con 4 – 20 átomos de carbono, de modo especialmente preferente un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, iso-butilo, octilo, decilo, dodecilo, fenilo, toluilo, bencilo, isopropilfenilo o estearilo, de modo especialmente preferente metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, fenilo, toluilo, isopropilfenilo o estearilo, de modo muy especialmente preferente, D^D es un resto butilo,

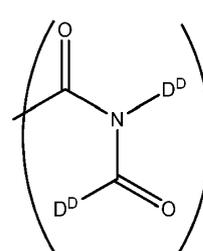
AP son, independientemente entre sí, restos iguales o diferentes de la fórmula general (IIIa), (IIIb) o (IIIc)



Fórmula (IIIa)



Fórmula (IIIb)



Fórmula (IIIc)

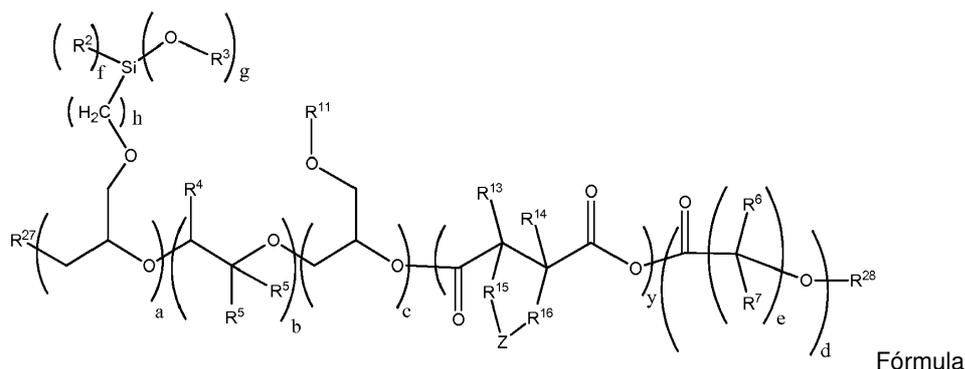
25 El fragmento UR se puede denominar unidad uretano. El fragmento AP se puede denominar también unidad alofanato.

30 Para el caso de que se empleen poliisocianatos con las unidades estructurales D^E y/o D^F, resultan estructuras complejas a voluntad análogamente a la Fórmula (IIIa) y/o (IIIb), de modo que se prescindió conscientemente de una representación gráfica. Más bien, el especialista puede imaginar gráficamente que las tres unidades uretano, que están unidas a D^E, o bien las cuatro unidades uretano que están unidas a D^F, se transformaron posteriormente en unidades estructurales alofanato en su totalidad o en parte, como se representa en la parte superior de las Fórmulas (IIIa) y (IIIb).

35 El resto R¹¹ puede portar otros grupos funcionales, como por ejemplo ácido (met)acrílico, o bien polímeros de ácido (met)acrílico. Por lo tanto, los grupos hidroxilo, presentes en caso dado, pueden estar esterificados con ácido acrílico y/o ácido metacrílico. Los dobles enlaces del ácido (met)acrílico son polimerizables, por ejemplo a través de radicales, por ejemplo de modo inducido por UV.

La polimerización de grupos (met)acrílicos se puede efectuar tras la producción del poliéter. Ésta se puede realizar también con los productos de alcoxilación según la invención, con los productos del procedimiento según la invención, así como conforme al empleo según la invención.

40 Las composiciones con viscosidad reducida intrínsecamente según la invención contienen preferentemente productos de alcoxilación (2), que contienen los elementos estructurales de la Fórmula (IIa), resultando R²⁷ del iniciador (2)



(IIa)

siendo

- 5 a = 0 a 100, preferentemente 1 a 50, más preferentemente mayor que 1 a 10, de modo especialmente preferente 1 a 5,
- b = 0 a 200, preferentemente 1 a 100, más preferentemente mayor que 2 a 50, de modo especialmente preferente 3 a 30,
- c = 0 a 100, preferentemente 1 a 10, más preferentemente mayor que 1 a 8, de modo especialmente preferente 0 a 5,
- 10 d = 0 a 100, preferentemente 1 a 10, más preferentemente mayor que 1 a 8, de modo especialmente preferente 0 a 5,
- w = 0 a 100, preferentemente 1 a 20, de modo especialmente preferente mayor que 1 a 10 und insbesondere 0 a 7,
- y = 0 a 50, preferentemente 1 a 30, de modo especialmente preferente 2 a 20 und de modo especialmente preferente 0 a 10,
- 15 e = 1 a 10,
- f = 0 a 2
- g = 1 a 3
- con la condición de que $g + f = 3$
- h = 0 a 10, preferentemente 1 a 6, de modo especialmente preferente 1, 2 o 3
- 20 con la condición de que los grupos con los índices a, b, c, d e y sean libremente permutables a través de la cadena molecular, no debiendo seguir el grupo con el índice y a sí mismo en cada caso,
- con la condición de que la suma de todos los índices b de la Fórmula (IIa) dé como resultado al menos 1, preferentemente al menos 2, de modo especialmente preferente al menos 3, y la suma de todos los índices a de la Fórmula (IIa) sea igual o mayor que 1,
- 25 y con la condición de que las diversas unidades monoméricas, tanto de los fragmentos con los índices a, b, c, d e y, puedan presentar estructura en bloques entre sí, pudiéndose presentar los bloques individuales también varias veces y pudiendo éstos estar distribuidos estadísticamente entre sí, o bien estar sujetos a una distribución estadística y además ser libremente permutables entre sí, en el sentido de poderse disponer en cualquier orden, con la limitación de que el grupo con el índice y no siga a sí mismo en cada caso,
- 30 y siendo

- 5 R²⁷ = independientemente entre sí un resto hidrocarburo orgánico saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede contener como heteroátomos O, S y/o N, el resto hidrocarburo contiene preferentemente 1 a 50 átomos de carbono, preferentemente 2, 3 o 4 a 30 átomos de carbono, los restos R²⁷ resultan preferentemente de alcoholes monovalentes, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, terc-butanol, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (Texanol de Exxon), octanol, 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, decanol, dodecanol, alcohol graso C₁₂/C₁₄, fenol, todos los isómeros de constitución de cresol, alcohol bencílico, alcohol esteárico, de modo especialmente preferente butanol, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (Texanol de Exxon), 2-etilhexanol, alcohol alílico, 1-hexenol o 2-propilheptanol, en especial butanol o alcohol alílico,
- 10 R²⁸ = independientemente entre sí hidrógeno o un fragmento de las Fórmulas (II) o (IIa) unido a través de UR o AP,
- 15 D^X un resto hidrocarburo t-valente funcional, orgánico. La funcionalidad se distingue por que puede inducir una polimerización de óxidos de alquileo, de anhídridos de ácido cíclicos y/o de lactonas de ácido bajo apertura de anillo. En este sentido, ésta representa un compuesto iniciador para la alcoxilación a los productos según la invención, y además caracteriza tanto los compuestos iniciadores OH-funcionales (1) como también los compuestos iniciadores OH-funcionales (2). En caso dado, la polimerización se puede realizar por vía catalítica. Como catalizadores se pueden emplear ácidos, bases y complejos que contienen átomos metálicos. Preferentemente se emplean los denominados catalizadores DMC. En este caso se consideran las reglas de adición comunes conocidas por el especialista, a modo de ejemplo que el iniciador reacciona preferentemente en el lado de baja sustitución de los óxidos de alquileo o en el carbono carbonílico de las lactonas. En el caso de la Fórmula (II), esto corresponde al lado izquierdo del respectivo fragmento de la fórmula.
- 20

25 Las funciones OH de los productos de alcoxilación (1) y (2), en tanto se desee, pueden reaccionar con funciones isocianato para dar uretanos. En esta reacción se produce generalmente una serie de reacciones secundarias (por ejemplo adición de un grupo isocianato a una unidad uretano para dar el grupo alofanato), cuya medida se puede controlar mediante la selección de las condiciones de reacción.

30 Son preferentes composiciones con viscosidad reducida intrínsecamente según la invención, que contienen productos de alcoxilación (1) de la Fórmula (I), en las que respectivamente los índices i y j, de modo independiente entre sí, ascienden a 1, 2, 3 o 4 y u = (j - 1) a (j + 1), así como k y l son cero. Son especialmente preferentes productos de alcoxilación con viscosidad reducida intrínsecamente de la Fórmula (I) según la invención, en los que t (iniciador (2)) es < t (iniciador (1)), ya que estos productos de alcoxilación presentan una fluidez especialmente extraordinaria, y facilitan el procedimiento de producción en medida muy especialmente elevada, y/o productos de alcoxilación con viscosidad reducida intrínsecamente de la Fórmula (I) según la invención, en los que se cumplen otros de los parámetros preferentes indicados a continuación: son preferentes productos de alcoxilación con viscosidad reducida intrínsecamente de la Fórmula (I), siendo los índices de la Fórmula (I) k y l = 0, j = 0 a 2, i = 2, u = j + 1 y v = 0, siendo a en suma es mayor o igual a 2 y b en suma 3 a 300.

35

40 Además son preferentes productos de alcoxilación con viscosidad reducida intrínsecamente de la Fórmula (I), estando presentes al menos dos productos de alcoxilación de la Fórmula (I) con i, j, k y l igual a 1 y v y u = 0 independientemente entre sí en cada caso. Además son preferentes productos de alcoxilación con viscosidad reducida intrínsecamente de la Fórmula (I), siendo los índices de la Fórmula (I) j = 2, k, l, u y v = 0 y i = 1 a 4. Los productos de alcoxilación (1) de la Fórmula (I) según la invención, y en especial las formas preferentes de realización de productos de alcoxilación (1) enumeradas anteriormente se distinguen por que la viscosidad de mezclas del producto de alcoxilación (1) de la Fórmula (I) con producto de alcoxilación (2) se reduce al menos en 10 %, preferentemente al menos en 15 %, de modo más preferente al menos en 20 %, 30 %, 40%, 50%, 60% o 70 %, frente al producto de alcoxilación (1), igual por lo demás, sin adición de iniciador (2) durante la alcoxilación.

45

50 Son especialmente preferentes productos de alcoxilación/polímeros del iniciador (1) (H-D^A)_tD^X, que son dihidroxifuncionales con t = 2 y se presentan en mezcla de productos junto a polímeros monohidroxifuncionales de iniciadores (2) con t = 1. Son especialmente preferentes mezclas de poliéteres divalentes (H-D^A)_tD^X con t = 2 y polímeros monovalentes basados en iniciadores (2) con t = 1, que se produjeron a partir de óxido de propileno (PO) y 3-glicidiloxipropiltrióxidosilano (GLYEO) y además opcionalmente óxido de etileno (EO) y/o glicidiléter. Son especialmente preferentes productos de alcoxilación constituidos por poliéteres monohidroxifuncionales basados en poliéteres dihidroxifuncionales (H-D^A)_tD^X con t = 2 e iniciadores (2) con t = 1, que se produjeron exclusivamente a partir de GLYEO y PO o exclusivamente a partir de GLYEO, PO y EO.

55 El fragmento D^x del iniciador (2) (H-D^A)_tD^X con t = 1 es preferentemente, de modo independiente entre sí, un resto hidrocarburo OH-funcional monovalente lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 500 átomos de carbono,

- preferentemente seleccionado a partir de restos alquilo, alqueno, arilo o alcarilo, que puede estar interrumpido, en caso dado, por heteroátomos como O, N y/o S, y además sustituido adicionalmente, por ejemplo con grupos éster de ácido, amida, alquiltrialcoxilano o alquilalquildialcoxilano, presentando el resto hidrocarburo preferentemente de 1 a 30, de modo preferente de 2 a 18, y de modo especialmente preferente de 3 a 12 átomos de carbono. De modo especialmente preferente se trata de metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, iso-butanol, terc-butanol, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (Texanol de Exxon), octanol, 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, alcohol alílico, decanol, dodecanol, alcohol graso C₁₂/C₁₄, fenol, todos los isómeros de constitución de cresol, alcohol bencílico, alcohol esteárico, en especial butanol, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (Texanol de Exxon), alcohol alílico, 2-etilhexanol o 2-propilheptanol.
- 5 En una forma especial de realización de la invención, el resto hidrocarburo OH-funcional contiene 7 a 100 átomos de carbono, estando interrumpida la cadena de carbono del resto hidrocarburo preferentemente por átomos de oxígeno, siendo preferentemente el resto hidrocarburo interrumpido por átomos de oxígeno un resto polioxialquileo, un resto poliéter y/o un resto polieteralcoxi, o también un resto poliéster, policarbonato, polieteréster, o mezclas de los restos citados anteriormente.
- 10 En el caso de los compuestos monohidroxifuncionales se trata preferentemente de compuestos con pesos moleculares de 32 a 2.000 g/mol, de modo especialmente preferente 50 a 1000 g/mol, en especial 60 a 200 g/mol. Estos compuestos se pueden emplear en cualquier mezcla entre sí o como sustancia pura. También se pueden emplear compuestos hidroxílicos sustituidos en posición lateral con sustituyentes que contienen grupos alcoxisililo, o directamente con grupos alcoxisililo, como los sililpoliéteres descritos en el documento EP 2093244, como iniciadores (2).
- 15 Los compuestos del iniciador (2), preferentemente monohidroxifuncionales, se añaden al proceso de alcoxilación continuo, y de este modo se pueden denominar también moléculas iniciadoras, ya que pueden actuar como nuevo iniciador de cadenas para la estructura de un polímero/poliéter mediante la presencia del grupo OH en la molécula.
- 20 El fragmento D^x del iniciador (H-D^A)_tD^x con t igual a 2 es preferentemente un compuesto seleccionado a partir de compuestos de bajo peso molecular, como etilenglicol, propilenglicol, di-/trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, di-/tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,2-hexanodiol y 1,6-hexanodiol, monoéter de trimetilolpropano o glicerina, como por ejemplo monoaliléter de glicerina, así como compuestos de peso molecular elevado, como óxidos de polietileno, óxidos de polipropileno, poliésteres, policarbonatos, polioles de policarbonato, poliesterpolioles, polieterésteres, polieteroles, carbonatos de poliéter, poliamidas, poliuretanos y alcoxilatos basados en azúcares, que pueden presentar, en caso dado, uno o varios grupos alcoxisililo.
- 25 El fragmento D^x del iniciador (H-D^A)_tD^x con t mayor que 2 es un compuesto seleccionado a partir de alcoholes sacáricos comerciales como eritritol, xilitol, y en especial los productos de reacción 6-valentes de monosacáridos como manitol y sorbitol. No obstante, también se pueden emplear compuestos como trimetilolpropano, di(trimetilol)etano, di(trimetilol)propano, pentaeritrita, di(pentaeritritol), glicerina, di(glicerina) o poliglicerina, o también otros compuestos que portan grupos hidroxilo basados en sustancias naturales, como por ejemplo azúcares de celulosa o lignina.
- 30 Son preferentes aquellos compuestos D^x con al menos un grupo OH y un punto de fusión de menos de 150°C, de modo especialmente preferente, D^x está terminado en OH y posee un punto de fusión de menos de 100°C y un peso molecular entre 500 - 8000 g/mol, son especialmente preferentes iniciadores D^x que disponen de 2 a 6 extremos terminados en OH, poseen un punto de fusión de menos de 90°C, así como un peso molecular de 500 - 4000 g/mol. Son iniciadores D^x preferentes poliésteres terminados en hidroxilo, que se produjeron mediante una reacción de óxido de etileno, en caso dado en combinación con óxido de propileno. Todos los iniciadores citados se pueden emplear también en cualquier mezcla. Son iniciadores D^x especialmente preferentes poliésteres que contienen grupos hidroxilo, como por ejemplo Desmophen® 1700 (Bayer), poliesterpolioles, como por ejemplo Stepanol® PS-2002 (Stepan Company), Priplast 1838 (Croda) y policarbonatos, a modo de ejemplo Oxymer® M112 (Perstorp), Desmophen® C1200 (Bayer), Desmophen® C2200 (Bayer), así como diferentes polímeros dendríticos terminados en OH, como por ejemplo Boltorn® H2004 (Perstorp). Son iniciadores especialmente preferentes polipropilenglicoles y politetrahidrofuranos (disponibles en diversos pesos moleculares como Terathane® (Invista) y PolyTHF® (BASF) por ejemplo PolyTHF 2000)).
- 35 Además, son especialmente preferentes productos de alcoxilación según la invención que presentan, respecto a la molécula individual, más de un grupo alcoxisililo por grupo UR en media numérica. Además son preferentes productos de alcoxilación de la Fórmula (I) según la invención en los que k, l, v son = cero. Además son preferentes productos de alcoxilación en los que el índice i es igual a 2, el índice j es igual a 1 hasta 3 y el índice u es igual a 2 hasta 4.
- 40
- 45
- 50

En una forma de realización muy especialmente preferente se trata de productos de alcoxilación (1) de la Fórmula (I) con

- 5 $i = 2$ a 10, preferentemente mayor que 2 a 6, de modo especialmente preferente 2,
 $j = 0$ a 6, preferentemente 1, 2, 3 o 4,
 $k = 0, 1$ o 2, preferentemente 0,
 $l = 0, 1$ o 2, preferentemente 0,
 $u = (1*j) + (2*k) + (3*l) + 1$,
 $v = 0$,
 correspondiendo M a la Fórmula (Ia) y/o Fórmula (IIa) con
 10 $a = 0$ a 50, preferentemente 2 a 20, más preferentemente 1 a 4,
 $b = 10$ a 500, más preferentemente 12 a 400,
 $c = 0$ a 20, preferentemente 0 a 4,
 $d = 0$ a 20, preferentemente 0,
 $w = 0$ a 20, preferentemente 0,
 15 $y = 0$ a 20, preferentemente 0,
 $e = 1$ a 10,
 $f = 0$ a 2,
 $g = 1$ a 3,
 con la condición de que $g + f = 3$,
 20 $h = 1, 2$ o 3 y

$R^1 =$ es, independientemente entre sí, un resto hidrocarburo orgánico saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede contener como heteroátomos O, S y/o N, el resto hidrocarburo contiene preferentemente 1 a 400 átomos de carbono, preferentemente 2, 3 o 4 a 200 átomos de carbono, de modo especialmente preferente un resto alquilo con 2 a 12, preferentemente con 3 a 6 átomos de carbono, de modo especialmente preferente un resto butilo,

$R^{27} =$ es, independientemente entre sí, un resto hidrocarburo orgánico saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede contener como heteroátomos O, S y/o N, el resto hidrocarburo contiene preferentemente 1 a 50 átomos de carbono, preferentemente 2, 3 o 4 a 30 átomos de carbono, los restos R^{27} resultan preferentemente de alcoholes monovalentes, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, terc-butanol, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (Texanol de Exxon), octanol, 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, decanol, dodecanol, alcohol graso C_{12}/C_{14} , fenol, todos los isómeros de constitución de cresol, alcohol bencílico, alcohol esteárico, de modo especialmente preferente butanol, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (Texanol de Exxon), 2-etilhexanol, alcohol alílico, 1-hexenol o 2-propilheptanol, en especial butanol o alcohol alílico,

$R^{28} =$ es, independientemente entre sí, hidrógeno o un fragmento de las Fórmulas (II) o (IIa) unido a través de UR o AP,

considerándose para la Fórmula (II)

- 40 $a = 1$ a 50, preferentemente größer 1 a 20, más preferentemente 2 a 10, en especial 0 a 6,
 $b = 10$ a 700, más preferentemente 12 a 350,
 $c = 0$ a 20, preferentemente 0,
 $d = 0$ a 20, preferentemente 0,
 $w = 0$ a 20, preferentemente 0,
 $y = 0$ a 20, preferentemente 0,
 45 $e = 1$ a 10,
 $f = 0$ a 2,
 $g = 1$ a 3,
 con la condición de que $g + f = 3$,
 $h = 1, 2$ o 3,
 50 y considerándose para la Fórmula (Ia), (II) y la Fórmula (IIa) (el resto no citado explícitamente en este caso se considera como se define anteriormente)

$R^2 =$ independientemente entre sí un grupo metilo o etilo, propilo o isopropilo, preferentemente un grupo metilo o etilo,

$R^3 =$ independientemente entre sí un grupo metilo o etilo, propilo o isopropilo, preferentemente un grupo metilo o etilo,

R⁴ = independientemente entre sí hidrógeno o un grupo metilo, etilo, octilo, decilo, dodecilo, fenilo o bencilo, de modo especialmente preferente hidrógeno o un grupo metilo o etilo,

R⁵ = independientemente entre sí hidrógeno, metilo o etilo, de modo especialmente preferente hidrógeno,

R¹¹ = independientemente entre sí una cadena de alquilo, en caso dado sustituida, con 4 a 20 átomos de carbono, preferentemente con 5 a 16 átomos de carbono, de modo especialmente preferente con 6 a 12 átomos de carbono, preferentemente seleccionada a partir de un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetilpropilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, 2-butiloctanilo, 2-metilundecenilo, 2-propilnonilo, 2-etildecilo, 2-pentilheptilo, 2-hexildecilo, 2-butiltetradecilo, 2-dodecilhexadecilo, 2-tetradeciloctadecilo, 3,5,5-trimetilhexilo, isononanilo, isotridecilo, isomiristilo, isoestearilo, 2-octildodecilo, trifenilmetilo, C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃- (resto de ácido neodecanoico), C₁₂/C₁₄-alquilo, fenilo, cresilo, terc-butilfenilo o bencilo, de modo especialmente preferente un grupo 2-etilhexilo, C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃- (resto de ácido neodecanoico), C₁₂/C₁₄-alquilo, fenilo, cresilo, terc-butilo, de modo muy especialmente preferente un grupo terc-butilfenilo o 2-etilhexilo,

15 y considerándose para UR

UR son, independientemente entre sí, restos divalentes iguales o diferentes de la forma -U-D^C-U-, con D^C, independientemente entre sí, un resto hidrocarburo divalente sustituido o no sustituido, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 30 átomos de carbono, de modo especialmente preferente, D^C es igual a un resto isoforona, ya que las composiciones que contienen estos productos de alcoxilación (1) en combinación con los productos de alcoxilación (2) presentan una fluidez especialmente extraordinaria, y también facilitan el procedimiento de producción en medida extraordinariamente elevada.

En el documento EP 2 093 244 se describe que se puede alcoxilar selectivamente alcoxisilanos que portan funciones epóxido de modo ventajoso en presencia de catalizadores de cianuro metálico doble conocidos. Con el procedimiento aquí descrito se ofrece la posibilidad de efectuar de modo reproducible la modificación de grupos alcoxisililo simple y/o múltiple de compuestos de polioxialquileno no solo en posición terminal, sino también dentro de la secuencia de unidades oxialquileno. La divulgación del documento EP 2 093 244 se debe considerar plenamente parte y componente de esta descripción.

Las composiciones especialmente preferentes según la invención se pueden producir según uno de los procedimientos citados a continuación.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de composiciones con viscosidad reducida intrínsecamente que contienen productos de alcoxilación (1) y (2) según condición de la reivindicación 9. Sorprendentemente, ahora se descubrió que el procedimiento para la producción de productos de alcoxilación (1) y (2) comprende los pasos

(a) reacción de al menos un iniciador (1) con al menos un óxido de alquileno, y

(b) reacción de al menos un iniciador (2) diferente al iniciador (1) con al menos un óxido de alquileno,

tratándose en el caso del iniciador (1) y (2) de compuestos OH-funcionales, de modo preferente como se definen anteriormente. El paso b) se efectúa preferentemente aún durante la alcoxilación continua del paso a). La adición del iniciador (2) se efectúa preferentemente después de que la adición del iniciador (1) ha concluido por completo. Se obtienen reducciones de viscosidad elevadas en especial si el iniciador (1) presenta un peso molecular mayor que 400 g/mol y el iniciador (2) presenta un peso molecular menor o igual a 400 g/mol. Sorprendentemente se ha mostrado que se puede obtener una reducción de la viscosidad especialmente buena si el peso molecular del iniciador (1) sobrepasa el peso molecular del iniciador (2) al menos en 200 g/mol, preferentemente al menos en 600 g/mol, de modo especialmente preferente al menos en 1000 g/mol. De modo especialmente preferente, el peso molecular del iniciador (1) es al menos el doble que el peso molecular del iniciador (2). Por lo tanto, son especialmente preferentes procedimientos en los que se emplean tales iniciadores. En el caso de óxidos de alquileno del paso de procedimiento (a) se trata preferentemente de óxido de etileno y/u óxido de propileno, y al menos un epóxido que porta grupos alcoxisililo, y en el caso de los óxidos de alquileno del paso de procedimiento (b) se trata de óxido de etileno y/u óxido de propileno, y en caso dado al menos un epóxido que porta grupos alcoxisililo y/u otros monómeros. Preferentemente se emplean monómeros en las siguientes proporciones: 10 a 97 % en peso, preferentemente 20 a 95 % en peso, de modo especialmente preferente 30 a 90 % en peso de óxido de propileno, 0 a 60 % en peso, preferentemente 3 a 40 % en peso, de modo especialmente preferente 5 a 30 % en peso de óxido de etileno, 0 a 25 % en peso, preferentemente 0,5 a 15 % en peso, de modo especialmente

5 preferente 1 a 10 % en peso de epóxido que porta grupos alcoxisililo y 0 a 25 % en peso, preferentemente 0,1 a 20 % en peso, de modo especialmente preferente 0 a 10 % en peso de otros monómeros, preferentemente seleccionados a partir de óxidos de alquileo distintos de óxido de propileno y óxido de etileno, como óxido de butileno, óxido de isobutileno, óxido de estireno y/u otros comonómeros, como ε-caprolactona, anhídrido de ácido ftálico, glicidiléteres, como terc-butilfenilglicidiléter, glicidil éter de alcohol graso C₁₂/C₁₄ y 2-etilhexilglicidiléter, referido al peso total de monómeros empleados.

Es preferente un procedimiento para la producción de productos de alcoxilación que comprende los pasos

10 (a) reacción de al menos un iniciador (1) con 10 a 97 % en peso de óxido de propileno, 0 a 60 % en peso de óxido de etileno, 0 a 25 % en peso de alcoxisililalquilglicidiléter, y 0 a 25 % en peso de otros monómeros, referido al peso total de monómeros empleados,

(b) reacción de al menos un iniciador (2) con 10 a 97 % en peso de óxido de propileno, 0 a 60 % en peso de óxido de etileno, 0 a 25 % en peso de alcoxisililalquilglicidiléter y 0 a 25 % en peso de otros monómeros, referido al peso total de monómeros empleados.

15 Un procedimiento especialmente preferente, que es especialmente ventajoso para la reducción de la viscosidad de los productos del procedimiento, es un procedimiento para la producción de productos de alcoxilación que comprende los pasos

(a) reacción de al menos un iniciador (1) con al menos un óxido de alquileo y

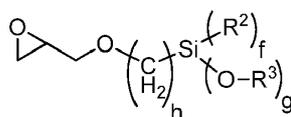
(b) reacción de un iniciador (2) diferente al iniciador (1) con al menos un óxido de alquileo,

20 tratándose en el caso del iniciador (1) y (2) de compuestos OH-funcionales, de modo preferente como se definen anteriormente, presentando el iniciador (1) una funcionalidad OH más elevada, es decir, más grupos OH que el iniciador (2), presentando el iniciador (1) de modo especialmente preferente t grupos OH y el iniciador (2) t-1 grupos OH, con t = 2 a 8, preferentemente 2 a 5, de modo especialmente preferente 2, 3 o 4, y en especial 2.

25 Los productos según la invención son obtenibles preferentemente a través de un procedimiento de alcoxilación bajo empleo de catalizadores de cianuro metálico doble (catalizadores DMC) y compuestos dihidroxifuncionales, como por ejemplo poliéteres (H-D^A)_tD^X con t = 2 como iniciador (1), así como compuestos monohidroxifuncionales, como por ejemplo alcoholes de bajo peso molecular con t = 1 como iniciador (2).

Los productos de alcoxilación según la invención son obtenibles preferentemente haciéndose reaccionar entre sí en tales iniciadores al menos un glicidiléter de la fórmula general (V)

30



Fórmula (V)

con

f = 0 a 2

35 g = 1 a 3

con la condición de que g + f = 3 y g es al menos igual a 1 ist,

h = 0 a 10 y

R² = independientemente entre sí un grupo alquilo con 1 a 8 Átomos de carbono,

R³ = independientemente entre sí un grupo alquilo con 1 a 8 Átomos de carbono,

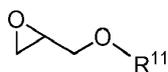
5 y al menos otro monómero polimerizable, preferentemente seleccionado a partir de óxidos de alquileo, glicidiléteres, lactonas, anhídridos de ácido dicarboxílico cíclicos y mezclas de los mismos, en especial óxidos de alquileo, de modo especialmente preferente monómeros que conducen, en el producto acabado, a fragmentos con el índice b, c, d, w y/o y, de modo especialmente preferente fragmentos con el índice b, de las Fórmulas (Ia), (II) y (IIa), de modo que el/los iniciador(es) (2) no se presentan junto con el iniciador (1) al comienzo de la reacción, sino que se añaden junto con uno o varios de los monómeros citados anteriormente durante la alcoxilación continua.

10 Son compuestos de óxido de alquileo empleables que conducen a los fragmentos con el índice b indicados en las Fórmulas (Ia), (II) y (IIa), por ejemplo, óxido de etileno, 1,2-epoxipropano (óxido de propileno), 1,2-epoxi-2-metilpropano (óxido de isobutileno), epiclorhidrina, 2,3-epoxi-1-propanol, 1,2-epoxibutano (óxido de butileno), 2,3-epoxibutano, 2,3-dimetil-2,3-epoxibutano, 1,2-epoxipentano, 1,2-epoxi-3-metilpentano, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxiciclohexano, 1,2-epoxiheptano, 1,2-epoxioctano, 1,2-epoxinonano, 1,2-epoxidecano, 1,2-epoxiundecano, 1,2-epoxidodecano, óxido de estireno, 1,2-epociclopentano, 1,2-epoxiciclohexano, óxido de vinilciclohexeno, (2,3-epoxipropil)benceno, viniloxirano, 3-fenoxi-1,2-epoxipropano, 2,3-epoximetiléter, 2,3-epoxietiléter, 2,3-epoxilisopropiléter, estearato de (3,4-epoxibutilo), acetato de 4,5-epoxipentilo, metacrilato de 2,3-epoxilpropano, acrilato de 2,3-epoxilpropano, butirato de glicidilo, glicidato de metilo, 2,3-epoxibutanoato de etilo, 1,2-epóxido de 4-(trimetilsilil)butano, 1,2-epóxido de 4-(trietilsilil)butano, 3-(perfluorometil)-1,2-epoxipropano, 3-(perfluoretíl)-1,2-epoxipropano, 3-(perfluorbutil)-1,2-epoxipropano, 3-(perfluorhexil)-1,2-epoxipropano, 4-(2,3-epoxipropil)morfolina, 1-(oxiran-2-ilmetil)pirrolidin-2-ona. Preferentemente se emplean óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno. De modo especialmente preferente se emplean óxido de etileno y óxido de propileno.

20 En una recopilación no concluyente de lactonas, que conducen a los fragmentos con el índice d indicados en las Fórmulas (Ia), (II) y (IIa) mediante apertura de anillo, se deben citar valerolactonas o caprolactonas, que pueden no estar sustituidas o estar sustituidas con grupos alquilo, preferentemente grupos metilo. Preferentemente se emplean ϵ -caprolactona o δ -valerolactona, en especial ϵ -caprolactona.

25 Como anhídridos de ácido dicarboxílico cíclicos saturados, insaturados o aromáticos, que conducen a los fragmentos con el índice y mediante reacción de una etapa, se emplean preferentemente anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido oct(en)il, dec(en)il y dodec(en)ilsuccínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido hexahidro-, tetrahydro-, dihydro-, metilhexahidro y metiltetrahydroftálico. Durante el proceso de alcoxilación, los respectivos monómeros de anhídrido se pueden copolimerizar en cualquier orden y cantidad variable, sucesivamente o simultáneamente a la alimentación de epóxido, bajo apertura de anillo para dar ésteres de poliéter. También son empleables mezclas de los citados anhídridos. Por lo demás, es posible añadir los anhídridos al iniciador D^x antes del comienzo de la reacción y prescindir de una dosificación, como se describe anteriormente. No obstante, también es posible tanto añadir anhídridos al iniciador D^x como también dosificar anhídrido adicional durante la alcoxilación. De modo especialmente preferente se emplean anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico y anhídrido de ácido hexahidroftálico, en especial anhídrido de ácido maleico y anhídrido de ácido hexahidroftálico.

35 Los glicidiléteres que conducen a los fragmentos con el índice c indicados en las Fórmulas (Ia), (II) y (IIa) corresponden a la fórmula general (IV),



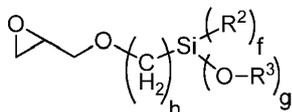
Fórmula (IV)

40 con R¹¹ como se define anteriormente.

R¹¹ corresponde preferentemente a un grupo metilo, etilo, iso-butilo, terc-butilo, hexilo, octilo, 2-etilhexilo, -C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃ (resto de ácido neodecanoico, disponible, por ejemplo, como Cardura E 10 P en Momentive), C₁₂/C₁₄-fenilo, cresilo o terc-butilfenilo o/y un grupo alilo, de modo especialmente preferente se trata de un grupo alilo, cresilo, 2-etilhexilo, -C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃ o C₁₂/C₁₄. De modo especialmente preferente se emplean 2-etilhexil-
45 (disponible, a modo de ejemplo, como Grilonit RV 1807, Grilonit RV 1807 4.1, o bien IPOX RD 17) y C₁₂-C₁₄-glicidiléter (disponible, a modo de ejemplo, como IpoX® RD 24). Como glicidiléteres se pueden emplear también glicidiléteres polifuncionales, como diglicidiléter de 1,4-butanodiol, diglicidiléter de 1,6-hexanodiol, diglicidiléter de ciclohexanodimetanol, diglicidiléter de neopentilglicol, diglicidiléter de polietilenglicol, diglicidiléter de polipropilenglicol, 3-glicidiléter de poliglicerina, triglicidiléter de glicerina, triglicidiléter de trimetilolpropano o tetraglicidiléter de pentaeritritol, mediante lo cual se pueden introducir también elementos estructurales ramificados en el producto de alcoxilación final de las Fórmulas (I) según las Fórmulas (Ia), (II) y (IIa).

Según alcoxisilano epoxifuncional empleado y otros monómeros utilizados eventualmente, se pueden elaborar productos de alcoxilación modificados según la Fórmula (I), así como mezclas de estructura arbitraria.

Los compuestos de óxido de alquileo empleables que conducen a fragmentos con el índice a indicados en las Fórmulas (Ia), (II) y (IIa) pueden corresponder a la fórmula general (V)



5

Fórmula (V)

con f, g, h, R² y R³ como se definen anteriormente.

Una recopilación no concluyente de alcoxisilanos sustituidos con grupos epóxido según la Fórmula (V) comprende, por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano, bis(3-glicidiloxipropil)dimetoxisilano, bis(3-glicidiloxipropil)dietoxisilano, 3-glicidiloxihexiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxihexiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etil-dietoxisilano. En el procedimiento según la invención, como compuestos de la Fórmula (V) se emplean preferentemente 3-glicidiloxipropiltrimetoxi- o -triethoxisilano, que se encuentran disponibles, por ejemplo, bajo los nombres comerciales DYNASYLAN® GLYMO, o bien DYNASYLAN® GLYEO (marca registrada de Evonik Degussa GmbH). Es especialmente preferente el empleo de glicidiloxipropiltriethoxisilano, ya que de este modo se pueden evitar emisiones de metanol en el caso de aplicación como componentes reticulantes por humedad.

En el ámbito de la presente invención, se entiende por compuestos que proporcionan el resto R¹ de la Fórmula (Ia) sustancias que pueden ser el grupo terminal del producto de alcoxilación final con viscosidad reducida intrínsecamente. El resto R¹ procede preferentemente de un compuesto que contiene grupos hidroxilo de la Fórmula (VI)

R¹-H Fórmula (VI)

con R¹ = R^x-O- y R^x = resto orgánico, que puede presentar otros grupos OH y, en caso dado, puede presentar uno o varios grupos alcoxisililo en los que, por lo tanto, el hidrógeno mostrado en la Fórmula (VI) es parte del grupo hidroxilo. Preferentemente se emplean compuestos con pesos moleculares de 31 a 10.000 g/mol, de modo especialmente preferente 50 a 2000 g/mol, en especial 60 a 200 g/mol. Estos compuestos se pueden emplear en cualquier mezcla entre sí o como sustancia pura. También se pueden emplear compuestos hidroxílicos sustituidos lateralmente con sustituyentes que contienen grupos alcoxisililo o directamente con grupos alcoxisililo, como los sililpoliéteres descritos en el documento EP 2093244, como compuestos iniciadores.

En una forma especial de realización de la presente invención puede ser posible emplear los compuestos de tipo R¹-H como iniciador (2) durante la alcoxilación, de modo que se forman productos de alcoxilación, en especial de la Fórmula (Ia), que se obtienen mediante la adición según la invención de monómeros epoxifuncionales, y eventualmente otros comonómeros. El compuesto de la Fórmula R¹-H empleado en el procedimiento según la invención se selecciona preferentemente a partir del grupo de alcoholes, polieteroles o fenoles. Como compuesto iniciador se emplea preferentemente un alcohol de poliéter o alcohol mono o polivalente. Preferentemente se emplean alcoholes de poliéter o alcoholes mono- a tetravalentes. De modo especialmente preferente se emplean alcoholes de poliéter o alcoholes monovalentes. Ventajosamente se emplean polieteroles de bajo peso molecular, con pesos moleculares de 50 a 2000 g/mol, que se produjeron por su parte mediante alcoxilación catalizada por DMC.

Además de compuestos con grupos OH alifáticos y cicloalifáticos es apropiado cualquier compuesto con funciones OH. A éstos pertenecen, a modo de ejemplo, fenol, alquil- y arilfenoles.

Como iniciadores (1) y (2) OH-funcionales 2 a 4 veces, preferentemente (H-D^A)_tD^X con t = 2 a 4, se emplean preferentemente compuestos con pesos moleculares de 62 a 10.000 g/mol, preferentemente 92 a 7000 g/mol, de modo especialmente preferente 122 a 5000 g/mol, y para el iniciador (1) de modo especialmente preferente 2000 a 4000 g/mol. Los compuestos iniciadores se pueden emplear en cualquier mezcla entre sí o como sustancia pura. También se pueden emplear sustituyentes que contienen grupos alcoxisililo en posición lateral o compuestos de hidroxilo sustituidos directamente con grupos alcoxisililo, como los sililpoliéteres descritos en el documento EP 2093244 como compuestos iniciadores. Ventajosamente se emplean polieteroles de bajo peso molecular, con pesos

moleculares de 62 a 4000 g/mol, que se produjeron por su parte mediante alcoxilación catalizada por DMC, como compuestos iniciadores.

Además de compuestos con grupos OH alifáticos y cicloalifáticos es apropiado cualquier compuesto con funciones OH. A éstos pertenecen, a modo de ejemplo, fenol, alquil- y arilfenoles, o también hidratos de carbono, como por ejemplo sacáridos, en especial son apropiados bisfenol A y novolacas como compuestos iniciadores.

Los pesos moleculares medios M_w de los productos de alcoxilación de la(s) unidad(es) D según la Fórmula (I) se sitúan preferentemente entre 4000 y 50000 g/mol, preferentemente entre 8000 y 20000 g/mol, y de modo especialmente preferente de 10000 a 16000 g/mol. Los productos de alcoxilación de la Fórmula (I) son preferentemente líquidos a temperatura ambiente.

La hidrofilia / hidrofobia de las partes moleculares M, D, T, Q de los productos de alcoxilación según la invención se puede ajustar mediante la selección de moléculas iniciadoras apropiadas y/o comonómeros apropiados para la alcoxilación.

Los productos de alcoxilación según la invención se pueden obtener de diferentes maneras. La elaboración de productos de alcoxilación según la invención se efectúa preferentemente según el procedimiento según la invención descrito a continuación. Los productos de alcoxilación de la Fórmula (I) se distinguen por que se pueden producir de manera selectiva y reproducible respecto a estructura y al peso molecular. La secuencia de unidades monoméricas se puede configurar de manera variable en amplios límites. Los monómeros de epóxido pueden estar incorporados arbitrariamente a modo de bloques en serie, o estadísticamente en la cadena polimérica. Los fragmentos insertados en la cadena polimérica producida mediante la reacción bajo apertura de anillo de los componentes de reacción son libremente permutables entre sí en su secuencia, en el sentido de poderse disponer en cualquier orden, con la limitación de que los anhídridos cíclicos, así como dióxido de carbono, se inserten estadísticamente, es decir, que no se presenten en bloques homólogos, en la estructura de poliéter, así como no en proximidad directa respectivamente.

Por lo tanto, los índices numéricos reproducidos en las fórmulas indicadas en este caso y los intervalos de valores indicados se entienden como la media numérica de la posible distribución estadística de las estructuras presentes de hecho y/o sus mezclas. Esto se considera también para aquellas fórmulas estructurales reproducidas exactamente en sí, como por ejemplo para la Fórmula (Ia) y/o (II) y/o (IIa).

Según alcoxisilano epoxifuncional empleado y otros monómeros empleados eventualmente, así como también dióxido de carbono eventualmente, se pueden obtener alcoxisililpoliéteres modificados con éster o carbonato. La unidad alcoxisililo en el compuesto de las Fórmulas (Ia), (II) y (IIa) es preferentemente una unidad trialcóxisililo, en especial una unidad trietoxisililo.

Como se desprende de los análisis por $^{29}\text{Si-NMR}$ y GPC, debido a la presencia de grupo OH en posición terminal de cadena, debida al procedimiento, existe la posibilidad de reacciones de esterificación en el átomo de silicio tanto durante la producción catalizada por DMC como también, por ejemplo, en un paso de proceso posterior. En este caso, el resto alquilo R^3 unido al silicio a través de un átomo de oxígeno se sustituye formalmente por un resto polimérico de alcoxisililo de cadena larga modificado. Las curvas de GPC bimodales, así como multimodales, muestran que los productos de alcoxilación, además de las especies no transesterificadas, como se representan en la Fórmula (I), contienen aquellas con el peso molecular doble, en parte triple o incluso múltiple. Por consiguiente, la Fórmula (I) reproduce la compleja realidad química de manera simplificada.

Por consiguiente, los productos de alcoxilación representan mezclas que también pueden contener compuestos en los que la suma de índices $f + g$ en las Fórmulas (Ia), (II) y (IIa) es menor que 3 en media estadística, ya que una parte de los grupos OR pueden estar sustituidos por grupos sililpoliéter. Por consiguiente, las composiciones contienen especies que se forman en el átomo de silicio bajo eliminación de $R^3\text{-OH}$ y reacción de condensación con el grupo OH reactivo de otra molécula de las Fórmulas (Ia) y/o (II) y/o (IIa). Esta reacción se puede desarrollar varias veces, por ejemplo hasta que todos los grupos $R^3\text{O}$ en el silicio se sustituyen por otras moléculas de las Fórmulas (Ia) y/o (II) y/o (IIa). La presencia de más de una señal en espectros de $^{29}\text{Si-NMR}$ típicos de estos compuestos corrobora la aparición de grupos sililo con diferente tipo de sustitución. Por consiguiente, los valores e intervalos preferentes indicados para los índices a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o, p, q, r, s, t, u, v, w, x e y y de los compuestos de las Fórmulas (I), (Ia), (II) y (IIa) se deben entender como valores medios de las diferentes especies individuales no concretas. La variedad de estructuras químicas y pesos moleculares se refleja también en las distribuciones de pesos moleculares, amplias de modo completamente inusual, típicas para productos de alcoxilación de la Fórmula (I) y para poliéteres convencionales basados en DMC, de M_w/M_n generalmente de $\geq 1,5$.

La particularidad de que en el extremo de cadena, o bien los extremos de cadena, siempre está presente una funcionalidad OH, procedente de la apertura de anillo de epóxido del último monómero de epóxido respectivamente, bajo enlace del extremo OH-funcional de la cadena creciente, va íntimamente ligada al procedimiento de alcoxilación de alcoxisilanos epoxifuncionales expuesto en el documento EP 2 093 244.

5 En el documento EP 2415796 (US 2012/028022) y la solicitud de patente aún no publicada DE 10 2012 203737, el objetivo es posibilitar la reducción de la reactividad del grupo OH de productos de alcoxilación terminados en grupos hidroxilo de la Fórmula (I), que no portan exclusivamente grupos alcoxisililo terminales. En este caso se pudo mostrar que, mediante la reducción de la reactividad de los grupos OH, se puede mejorar sólidamente la estabilidad al almacenaje y también el alargamiento de rotura del producto de alcoxilación alcoxisilado
10 endurecido/polimerizado. Esto se pudo conseguir mediante la introducción de una protección terminal del grupo hidroxilo en el extremo de la cadena del prepolímero.

Los productos según la invención se pueden elaborar de las más diversas maneras, en especial mediante procedimientos que se inspiran en el procedimiento descrito en los documentos EP 2 093 244, EP 2415796 (US 2012/028022) o EP 2415797 (US 2012/029090). Los productos de alcoxilación según la invención se elaboran preferentemente mediante el procedimiento según la invención descrito a continuación.
15

Un procedimiento preferente según la invención para la elaboración de un producto de alcoxilación según la invención con viscosidad reducida intrínsecamente según la Fórmula (I) se distingue por que se hace reaccionar al menos una molécula iniciadora $(H-D^A)_tD^X$, con t mayor o igual a 2, con al menos un glicidiléter de la fórmula general (V), y en caso dado al menos un óxido de alquileo, de modo que, en el transcurso de la alcoxilación, también se
20 añade temporalmente al menos un iniciador (2) con t mayor o igual a 1.

Los compuestos iniciadores (2), preferentemente monohidroxifuncionales, se añaden al proceso de alcoxilación continuo, que comprende iniciador (1), preferentemente en presencia de un catalizador de cianuro metálico doble, y de este modo se pueden denominar moléculas iniciadoras, ya que pueden actuar como nuevo iniciador de cadenas para la construcción de un polímero/poliéter mediante la presencia del grupo OH en la molécula. De este modo se
25 obtienen productos de alcoxilación con viscosidad claramente reducida. Esto es tanto más sorprendente, ya que el especialista no podría esperar una modificación del producto debido al denominado comportamiento "Catch-up" de catalizadores DMC.

El procedimiento según la invención para la producción de un producto de alcoxilación según la invención con viscosidad reducida intrínsecamente puede estar constituido preferentemente por hasta dos pasos de procedimiento.
30 En el paso de procedimiento A se realiza preferentemente una reacción de alcoxilación, que se puede realizar en varias etapas, a lo que sigue, en caso dado, un paso de procedimiento B, una denominada reacción de protección terminal.

Paso de procedimiento A:

35 En el paso de procedimiento A se realiza una alcoxilación catalizada por DMC de un iniciador (1) con compuestos que presentan grupos epóxido (óxidos de alquileo y glicidiléteres), en el que también se añade iniciador (2) en el transcurso de la reacción.

Para iniciar la reacción de alcoxilación según el procedimiento según la invención se dispone en el reactor la mezcla iniciadora, constituida por uno o varios iniciadores OH-funcionales (1) D^X y el catalizador de cianuro metálico doble, que se suspendió, en caso dado, previamente en un agente de suspensión.

40 Como agente de suspensión se puede utilizar un poliéter, o bien disolventes inertes, o ventajosamente también uno o varios compuestos iniciadores, o alternativamente una mezcla de ambos componentes. A la mezcla iniciadora dispuesta se añade con dosificación óxido de propileno, o al menos otro compuesto epoxídico. Para iniciar la reacción de alcoxilación y para la activación del catalizador de cianuro metálico doble, en primer lugar solo se añade generalmente una parte de la cantidad de epóxido a añadir en total. La proporción molar de epóxido respecto a los
45 grupos reactivos del iniciador, en especial los grupos OH en la mezcla iniciadora, se sitúa en la fase de iniciación preferentemente entre 0,1 a 1 hasta 10 a 1, de modo preferente entre 0,2 a 1 hasta 5 a 1, en especial entre 0,4 a 1 hasta 3 a 1. Puede ser ventajoso que antes de la adición de epóxido se eliminan de la mezcla de reacción sustancias inhibitoras de la reacción, presentes en caso dado, por ejemplo mediante destilación, en caso dado en vacío. La iniciación de la reacción exotérmica se puede detectar, por ejemplo, mediante un control de presión y/o
50 temperatura. Un descenso repentino de presión en el reactor en óxido de alquileo gaseoso indica que el óxido de alquileo se incorpora, por consiguiente la reacción se inicia, y se alcanza el final de la fase de iniciación. En el caso de glicidiléteres/ésteres no gaseosos o alcoxisilanos epoxifuncionales, la iniciación de la reacción se indica mediante el tono térmico que se establece.

Tras la fase de iniciación, es decir, tras iniciación de la reacción, según peso molecular deseado se añaden simultáneamente uno o varios iniciadores (2) y otro óxido de alquileno, o solo otro óxido de alquileno. Alternativamente, también se puede añadir cualquier mezcla de diferentes compuestos de óxido de alquileno y compuestos de las Fórmulas (IV) y (V), pudiéndose añadir éstos también por separado en cualquier orden sucesivamente. La reacción se puede realizar, por ejemplo, en un disolvente inerte para la reducción de la viscosidad de la mezcla de reacción. Como disolventes inertes son apropiados hidrocarburos, en especial tolueno, xileno o ciclohexano. No obstante, esto es menos preferente.

En este caso, en los productos según la invención, la proporción molar de la suma de epóxidos dosificados, incluyendo los epóxidos ya añadidos en la fase inicial, referida al compuesto iniciador empleado, en especial referida al número de grupos OH del compuesto iniciador empleado, asciende preferentemente a 1 hasta 10^5 a 1, en especial 1 hasta 10^4 a 1.

La adición de compuestos de óxido de alquileno se efectúa preferentemente a una temperatura de 60 a 250 °C, de modo especialmente preferente a una temperatura de 90 a 160°C. La presión a la que tiene lugar la alcoxilación asciende preferentemente a 0,02 bar hasta 100 bar, de modo especialmente preferente 0,05 a 20 bar, y en especial de 0,2 a 2 bar absolutos. Mediante la realización de la alcoxilación en vacío, la reacción se puede realizar de modo muy seguro. En caso dado, la alcoxilación se puede realizar en presencia de un gas inerte (por ejemplo nitrógeno) o – para la producción de carbonatos de poliéter – en presencia de dióxido de carbono también en un vacío preferentemente de 1 a 20 bar absolutos.

Las lactonas o anhídridos cíclicos empleables para la producción de poliéteres modificados con ésteres se pueden añadir tanto ya en la fase de iniciación a la mezcla de iniciador (1) y catalizador, como también en un momento posterior paralelamente a la dosificación de óxido de alquileno. Los citados comonomeros se pueden dosificar también en el reactor alternadamente de manera sucesiva con óxidos de alquileno. La proporción molar de monómeros de óxido de alquileno respecto a anhídridos cíclicos es variable en este caso. Habitualmente se emplean cantidades al menos equimolares de monómeros de óxido de alquileno, referidas a anhídridos. Es preferente el empleo de óxidos de alquileno en un exceso molar para garantizar la reacción de anhídrido completa. Las lactonas se pueden añadir durante la alcoxilación, opcionalmente en exceso estequiométrico o exceso referido a los monómeros de óxido de alquileno.

En este caso, la adición de iniciadores (2) se puede efectuar respecto a concentración, tipo y número de compuestos, así como tipo de control de reacción, en amplios límites que permiten al usuario una flexibilidad elevada. De este modo, la adición con dosificación de iniciadores (2) se puede efectuar una vez en un momento determinado o varias veces en porciones en varios momentos. En este caso, la cantidad total de iniciador (2) se puede distribuir uniformemente en el número deseado de porciones, pero también es posible distribuir la cantidad total en porciones de diferente tamaño. Además de la adición discontinua de iniciadores (2) descrita anteriormente, la adición también se puede efectuar continuamente. En este caso, la adición continua se puede realizar una vez durante la reacción de alcoxilación, o varias veces. La adición de iniciadores (2) se efectúa preferentemente de manera continua. De modo especialmente preferente, la adición de iniciadores (2) se efectúa una vez, y después de modo continuo.

Por lo demás, es ventajoso que la dosificación de iniciador (2) haya concluido antes de que se haya alimentado la cantidad total de óxidos de alquileno o glicidiléteres de la Fórmula (IV) y/o (V) a la mezcla de reacción, ya que de este modo se puede garantizar una reacción cuantitativa del iniciador (2) a compuestos de la Fórmula (IIa). También la velocidad de dosificación del iniciador (2) se puede variar en amplios intervalos según las correspondientes necesidades, sin influir negativamente sobre las propiedades de las mezclas de productos según la Fórmula (I). Si se deben añadir diferentes iniciadores (2) a la mezcla de reacción, de este modo es posible mezclar los compuestos antes de la dosificación, y añadir éstos continua o discontinuamente como mezcla, pero también es posible alimentar todos los iniciadores (2) por separado de manera continua o discontinua a la mezcla de reacción. Además, en este caso es posible añadir en primer lugar el primer iniciador (2), y a continuación un iniciador (2) de otro tipo en una segunda porción. Si se desean otros pasos de adición, en lo sucesivo es posible añadir de nuevo el primer iniciador (2) y realizar de este modo casi un protocolo de adición alternante – si después sigue de nuevo el segundo compuesto –, pero también se puede añadir cualquier otro iniciador (II) en una o varias porciones.

También la concentración de iniciador (2) dosificado en proporción con la cantidad molar de iniciador empleado (1) es variable en amplios límites. De este modo, la proporción molar de todas las moléculas iniciadoras (1) empleadas respecto a todos los iniciadores (2) añadidos se sitúa preferentemente entre 1 : 0,001 y 0,001 : 1, más preferentemente entre 1 : 0,01 y 0,01 : 1, y de modo especialmente preferente entre 1 : 0,1 y 0,1 : 1.

La funcionalidad de iniciadores (1) y (2) empleados, es decir, el valor de t del iniciador $(H-D^A)_t-D^X$, es seleccionable libremente en amplios límites. Preferentemente, t (iniciador (1)) es \geq t (iniciador (2)). En una forma especialmente

ventajosa de realización de la invención, t (iniciador (1)) es $> t$ (iniciador (2)). Es especialmente preferente que t (iniciador (1)) sea mayor que t (iniciador (2)) en el valor 1.

5 Tras la adición de monómeros y la eventual reacción posterior para completar la conversión de monómeros se eliminan restos de monómero no transformado presentes eventualmente, y de manera eventual otros componentes muy volátiles, habitualmente mediante destilación en vacío, rectificación de gas u otros métodos de desodorización. La eliminación de componentes secundarios muy volátiles se puede efectuar tanto de manera discontinua (por cargas) como también de manera continua. En el procedimiento según la invención a base de catálisis por DMC, en el caso normal también se puede prescindir de una filtración.

10 Los pasos de procedimiento se pueden realizar a temperaturas idénticas o diferentes. La mezcla dispuesta en el reactor para el inicio de la reacción, constituida por sustancia iniciadora, catalizador de DMC, y en caso dado agente de suspensión, se puede tratar previamente mediante rectificación al comienzo de la dosificación de monómero según la enseñanza del documento WO 98/52689. En este caso, a través de la alimentación al reactor se añade un gas inerte a la mezcla de reacción, y con ayuda de una instalación de vacío conectada al sistema de reactor se eliminan componentes muy volátiles mediante aplicación de un vacío a partir de la mezcla de reacción. De este modo sencillo se pueden eliminar de la mezcla de reacción sustancias que pueden inhibir el catalizador, como por ejemplo alcoholes inferiores o agua. La adición de gas inerte y la eliminación simultánea de componentes muy volátiles puede ser ventajosa en especial en la activación/iniciación de la reacción, ya que también pueden llegar compuestos inhibidores a la mezcla de reacción mediante la adición de reactivos, o a través de reacciones secundarias.

20 Como catalizadores de cianuro metálico doble (catalizadores de DMC), en el procedimiento según la invención se emplean preferentemente los catalizadores de DMC descritos en el documento EP 2 093 244, en especial los descritos en el mismo como preferentes, o bien especialmente preferentes.

25 En la mezcla de reacción, la concentración de catalizador se sitúa preferentemente en > 0 a 1.000 wppm (ppm en masa), preferentemente en > 0 a 500 wppm, de modo especialmente preferente en 0,1 a 300 wppm, y de modo muy especialmente preferente en 1 a 200 wppm.

30 En este caso, esta concentración se refiere a la masa total de productos de alcoxilación formados. El catalizador se dosifica preferentemente solo una vez al reactor. La cantidad de catalizador se puede ajustar de modo que se dé una actividad catalítica suficiente para el procedimiento. El catalizador se puede dosificar como sustancia sólida o en forma de una suspensión de catalizador. Si se emplea una suspensión, en especial es apropiado como agente de suspensión el iniciador D^X. No obstante, preferentemente se prescinde de una suspensión.

35 Puede ser ventajoso que el paso de procedimiento A del procedimiento según la invención se realice llevándose a cabo la alcoxilación al menos en tres etapas. En la etapa 1, el iniciador (1) se hace reaccionar con una pequeña cantidad de óxido de propileno en presencia del catalizador de DMC como se describe anteriormente. A continuación se adiciona más óxido de propileno, desarrollándose de este modo preferentemente como máximo un peso molecular de 500 a 10 000 g/mol, de modo especialmente preferente como máximo 1000 a 3 000 g/mol, adicionalmente al iniciador utilizado. En la etapa 2, la adición de óxido de propileno y/u óxido de etileno adicional se efectúa bajo adición de al menos un iniciador (2), y en caso dado uno o varios glicidiléteres de la Fórmula (IV) citados anteriormente; en la etapa 3, la adición de uno o varios de los compuestos de la Fórmula (V) se efectúa, en caso dado, bajo adición posterior de óxido de propileno y/u óxido de etileno; pudiéndose reunir también las etapas 2 y 3 en una etapa.

No obstante, en una forma especial de realización del procedimiento reivindicado también es posible reunir las etapas 2 y 3 descritas anteriormente y añadir al mismo tiempo un iniciador (2) junto con uno o varios de los compuestos de la Fórmula (V), en caso dado bajo adición posterior de óxido de propileno y/u óxido de etileno.

45 En otra forma preferente de realización del procedimiento reivindicado también es posible introducir aún una etapa 2b antes de la etapa 3, en la que se adicionan exclusivamente óxidos de alquileno, de modo preferente óxido de propileno y/u óxido de etileno, en caso dado junto con glicidiléteres de la Fórmula (IV).

50 Mediante la adición de una mezcla de compuesto de la Fórmula (V) y óxido de propileno en la etapa 3, la funcionalidad aminosilano se introduce estadísticamente a través de las cadenas poliméricas/los bloques poliméricos. El orden de realización de las etapas 2 y 3 es arbitrario. Preferentemente, tras la etapa 1 se realiza en primer lugar la etapa 2, antes de realizar la etapa 3. Las etapas 2 y 3 se pueden realizar varias veces sucesivamente. En el caso de realización reiterada de las etapas 2 y 3, los óxidos de alquileno empleados, así como los componentes de las Fórmulas (IV), (V), así como el iniciador (2), pueden ser iguales o diferentes. La descripción de procedimiento detallada antes descrita sirve únicamente para la mejor ilustración, y representa un orden de

dosificación preferente de los reactivos. De ello no se puede derivar una estructura estrictamente en bloques de los productos de alcoxilación con viscosidad reducida según la invención. La etapa 1 se realiza preferentemente a una temperatura de 70 - 160 °C, preferentemente a 80 - 150 °C, de modo especialmente preferente a una temperatura de 100 - 145°C, en especial preferentemente a 110 - 130 °C. La etapa 2 se realiza preferentemente a una temperatura de 70 - 160 °C, preferentemente a 80 - 150 °C, de modo especialmente preferente a una temperatura de 100 - 145°C, en especial preferentemente a 110 - 130 °C. La etapa 3 se realiza preferentemente a una temperatura de 70 - 140 °C, preferentemente a 75 - 120 °C, de modo especialmente preferente a una temperatura de 80 - 110°C. Si se reúnen las etapas 2 y 3, la temperatura de reacción se debe adaptar a la temperatura preferente en la etapa 3.

10 Paso de procedimiento B:

Puede ser ventajoso realizar a continuación un paso de procedimiento B, en el que el (los) grupo(s) OH terminal(es) del producto de alcoxilación se hace/n reaccionar, de modo que ya no esté presente ningún grupo OH libre.

En una forma preferente de realización del paso de procedimiento B, la reacción se puede realizar con generadores de silanol o monoisocianatos, preferentemente con un monoisocianato, como se describe en la solicitud EP 2415797 (US 2012/029090).

Como monoisocianatos apropiados, en el más sencillo de los casos se pueden emplear isocianatos de alquilo, arilo, arilalquilo. Preferentemente se pueden emplear isocianato de metilo, etilo, butilo, hexilo, octilo, dodecilo y estearilo, es especialmente preferente isocianato de butilo. También son isocianatos monofuncionales especialmente apropiados aquellos que portan por su parte grupos alcoxisililo reticulables en la molécula. A éstos pertenecen preferentemente alquiltrialcoxisilanos de isocianato y alquilalquidialcoxisilanos de isocianato.

Como monoisocianatos con funcionalidad alcoxisilano apropiados se pueden emplear isocianatotrimetoxisilano, isocianatometiltrióxisilano, (isocianatometil)metildimetoxisilano, (isocianatometil)metildietoxisilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropilmetildimetoxisilano, 3-isocianatopropiltrióxisilano y 3-isocianatopropilmetildietoxisilano. En este caso es preferente el empleo de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano y - trióxisilano.

Otra forma especialmente preferente de realización del paso de procedimiento B para la elaboración de los productos de alcoxilación según la invención con viscosidad reducida intrínsecamente de la Fórmula (I) se distingue por que, en un primer paso de reacción (a), se hacen reaccionar poliéteres de la fórmula PE con diisocianatos, y en un segundo paso de reacción (b) se hace reaccionar el producto/la mezcla de productos del primer paso de reacción (a) con una molécula de la fórmula H-M. Los poliéteres de la fórmula PE se describen anteriormente. Las moléculas de la fórmula H-M son compuestos que contienen hidrógeno unido al fragmento M, que se describe anteriormente.

En el procedimiento según la invención, los diisocianatos se emplean preferentemente en exceso molar frente a los grupos OH de los poliéteres resultantes de t iniciador (1) más t (iniciador 2), es decir, t iniciador (1) + t (iniciador 2) < c (diisocianato).

En otra forma especialmente preferente de realización del paso de procedimiento B para la elaboración de los productos de alcoxilación según la invención con viscosidad reducida intrínsecamente de la Fórmula (I) se desea una reacción cuantitativa, tanto de las funciones OH terminales del poliéter, como también de los grupos isocianato de los poliisocianatos.

Por lo tanto, según este principio de reacción, a través de un poliisocianato correspondiente, según número de grupos isocianato en el poliisocianato, se pueden construir di-, tri- o tetrámeros de los fragmentos de alcoxisililpoliéter M.

Además, en la forma especialmente preferente de realización del paso de reacción (b) del paso de procedimiento B del procedimiento según la invención, los productos de alcoxilación (1) y (2) se seleccionan de modo que en el producto estén contenidos más grupos alcoxisililo que grupos UR.

Preferentemente, ambas reacciones (a) y (b) se realizan en diferentes momentos. En este caso, en primer lugar se hacen reaccionar preferentemente los productos de alcoxilación (1) y (2) con los diisocianatos. En este paso, las proporciones estequiométricas determinan el número de fragmentos UR en el producto. En el segundo paso de reacción (b), los grupos isocianato no transformados se hacen reaccionar preferentemente con la molécula H-M. Para el caso de que el iniciador (2) sea un iniciador con solo un grupo OH, H-M puede ser preferentemente un producto de alcoxilación (2). La reacción con la molécula H-M corresponde a un procedimiento de protección terminal. Con este paso de reacción se pretende hacer reaccionar todos los grupos isocianato.

El paso de procedimiento B del procedimiento según la invención para la producción de compuestos de alcoxililo según la Fórmula (I) se realiza preferentemente con diisocianato de isoforona en presencia de un catalizador de metal de transición, y se describe detalladamente en la solicitud de patente aún no publicada DE 10 2012 203737. No obstante, todos los isocianatos conocidos son apropiados como compuestos que contienen grupos isocianato.

5 En el sentido de la enseñanza según la invención son preferentes, por ejemplo, poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos con un peso molecular promedio en número menor que 800 g/mol. De este modo, por ejemplo son apropiados diisocianatos de la serie diisocianato de 2,4-/2,6-tolueno (TDI), diisocianato de metildifenilo (MDI), triisocianatononano (TIN), diisocianato de naftilo (NDI), 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, isocianato de 3-isocianatometil-3,3,5-trimetilciclohexilo (diisocianato de isoforona = IPDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 2-metilpentametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno (THDI), diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianatociclohexano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildieciclohexilmetano, 4,4'-diisocianatodieciclohexilpropano-(2,2), 3-isocianatometil-1-metil-1-isocianatociclohexano (MCI), 1,3-diisocianato-4-metilciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metilciclohexano y diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- o -p-xilileno (TMXDI), así como mezclas constituidas por estos compuestos. Como diisocianatos preferentes para la elaboración de productos de alcoxilación según la Fórmula (I) se pueden emplear diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI) y/o 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, en especial se puede emplear preferentemente diisocianato de isoforona (IPDI). Como componentes de partida que contienen isocianato son igualmente apropiados productos de reacción de los isocianatos mencionados anteriormente consigo mismos o entre sí para dar uretdionas o isocianuratos. A modo de ejemplo cítense Desmodur® N3300, Desmodur® N3400 o Desmodur® N3600 (todos BayerMaterialScience, Leverkusen, DE). Además, cítense también derivados de isocianatos, como alofanatos o biurets. A modo de ejemplo cítense Desmodur® N100, Desmodur® N75MPA/BA o Desmodur® VPLS2102 (todos BayerMaterialScience, Leverkusen, DE).

Los documentos EP 2415797 (US 2012/029090), su divulgación en relación con los procedimientos dados a conocer en los mismos, se debe considerar íntegramente componente de esta solicitud.

25 Puede ser ventajoso que el paso de procedimiento B se realice de modo que $> 20\%$ en peso, preferentemente $> 50\%$ en peso, y de modo especialmente preferente $> 75\%$ en peso de los productos de alcoxilación obtenidos ya no presente grupos OH libres.

Los productos de alcoxilación según la invención se pueden emplear, por ejemplo, para la producción de composiciones endurecibles.

30 Las composiciones endurecibles según la invención se distinguen por que presentan uno o varios de los productos de alcoxilación de la Fórmula (I) según la invención descritos anteriormente, y al menos un catalizador de endurecimiento.

Puede ser ventajoso que la composición según la invención presente solo productos de alcoxilación de la Fórmula (I) con $i = 2, j = 1$ a 4, $k = 0, l = 0, u = (j + 1)$ y $v = 0$ a 4 como se define anteriormente, y no productos de alcoxilación de la Fórmula (I), en los que es $i = 0, j = 1, k = 0, l = 0, u = 0$ y $v = 0$.

No obstante, también puede ser ventajoso que la composición según la invención, además de productos de alcoxilación de la Fórmula (I) con $i = 1$ a 4, $j = 1$ a 4, $k = 0, l = 0, u = (j + 1)$ y $v = 0$ a 4 como se define anteriormente, presente también aquellos productos de alcoxilación de la Fórmula (I) en los que es $i = 0, j = 1, k = 0, l = 0, u = 0$ y $v = 0$. Si ambos tipos de productos de alcoxilación se presentan en la composición según la invención, la proporción másica (proporción de partes en masa) de productos de alcoxilación de la Fórmula (I) con $i = 1$ a 4, $j = 1$ a 4, $k = 0, l = 0, u = (j + 1)$ y $v = 0$ a 4 respecto a productos de alcoxilación de la Fórmula (I), en los que es $i = 0, j = 1, k = 0, l = 0, u = 0$ y $v = 0$, asciende de $100: > 0$ a $10: 90$, preferentemente entre $95: 5$ y $15: 85$, y de modo especialmente preferente entre $80: 20$ y $30: 70$. Preferentemente, también los productos de alcoxilación de la Fórmula (I) en los que es $i = 0, j = 1, k = 0, l = 0, u = 0$ y $v = 0$, presentan como grupos alcoxililo predominante o exclusivamente, de modo preferente exclusivamente grupos etoxililo, preferentemente grupos trietoxililo.

No obstante, también puede ser ventajoso que la composición según la invención, además de productos de alcoxilación de la Fórmula (I) con $i = 1$ a 4, $j = 0, k = 0, l = 0, u = 1$ y $v = 0$ a 2 como se define anteriormente, presente también aquellos productos de alcoxilación de la Fórmula (I) en los que es $i = 1, j = 0, k = 0, l = 0, u = 0$ y $v = 0$. Si ambos tipos de productos de alcoxilación se presentan en la composición según la invención, la proporción másica (proporción de partes en masa) de productos de alcoxilación de la Fórmula (I) con $i = 1$ a 4, $j = 0, k = 0, l = 0, u = 1$ y $v = 0$ a 2 respecto a productos de alcoxilación de la Fórmula (I) en los que es $i = 1, j = 0, k = 0, l = 0, u = 0$ y $v = 0$, asciende de $100: > 0$ a $10: 90$, preferentemente entre $95: 5$ y $15: 85$, y de modo especialmente preferente entre $80: 20$ y $30: 70$. Preferentemente, también los productos de alcoxilación de la Fórmula (I), en los que es $i = 0, j = 1, k = 0, l = 0, u = 0$ y $v = 0$, presentan como grupos alcoxililo predominante o exclusivamente, de modo preferente exclusivamente grupos etoxililo, preferentemente grupos trietoxililo.

La proporción de productos de alcoxilación según la invención en la composición según la invención asciende preferentemente a 10 hasta menos de 90 % en peso, preferentemente de 15 a 70 % en peso, y de modo especialmente preferente de 20 % en peso a 65 % en peso.

5 Como catalizadores de endurecimiento (para la reticulación o polimerización de la composición según la invención o su fijación química sobre superficies de partículas o macroscópicas) se pueden emplear los catalizadores empleados habitualmente para la hidrólisis y condensación de alcoxisilanos. Como catalizadores de endurecimiento se emplean preferentemente compuestos de estaño orgánicos, como por ejemplo dilaurato de dibutilestaño, diacetilacetato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño o dilaurato de dibutilestaño, diacetilacetato de dioctilestaño, dicetanoato de dioctilestaño, dioctilestannoxano, dicarboxilato de dioctilestaño, óxido de dioctilestaño, 10 preferentemente acetilacetato de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño, dicetanoato de dioctilestaño, dioctilestannoxano, dicarboxilato de dioctilestaño, óxido de dioctilestaño, de modo especialmente preferente diacetilacetato de dioctilestaño y dilaurato de dioctilestaño. Por lo demás, también se pueden emplear sales de cinc, como octoato de cinc, acetilacetato de cinc y 2-etilcaproato de cinc, o compuestos tetraalquilamónicos, como hidróxido N,N,N-trimetil-N-2-hidroxiopropilamónico, 2-etilhexanoato N,N,N-trimetil-N-2-hidroxiopropilamónico o 2-etilhexanoato de colina. Es preferente el empleo de octoato de cinc (2-etilhexanoato de cinc) y de compuestos tetraalquilamónicos, de modo especialmente preferente aquellos de octoato de cinc. Por lo demás, también se pueden emplear catalizadores de bismuto, por ejemplo catalizadores Borchio®, titanatos, por ejemplo isopropilato de titano (IV), compuestos de hierro (III), por ejemplo acetilacetato de hierro (III), compuestos de aluminio, como triisopropilato de aluminio, trisebutilato de aluminio, y otros alcoholatos, así como acetilacetato de aluminio, 20 compuestos de calcio, como tetraacetato de calciodisodioetilendiamina o diacetilacetato de calcio, o también aminas, por ejemplo trietilamina, tributilamina, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, N,N-bis-(N,N-dimetil-2-aminoetil)-metilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilfenilamina, N-etilmorfolina, etc. También son apropiados como catalizadores ácidos de Brønsted orgánicos o inorgánicos, como ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o cloruro de benzoilo, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, sus mono y/o diésteres, como por ejemplo fosfato de butilo, fosfato de (iso)propilo, fosfato de dibutilo, etc. Naturalmente, también se pueden emplear combinaciones de varios catalizadores.

La proporción de catalizadores de endurecimiento en la composición según la invención asciende preferentemente de 0,1 % en peso a 5 % en peso, de modo preferente de 0,15 a 2 % en peso, y de modo especialmente preferente de 0,2 a 0,75 % en peso, referido a la composición total.

La composición según la invención puede contener otros aditivos seleccionados a partir del grupo de plastificantes, cargas, disolventes, agentes adhesivos, aditivos para el ajuste del comportamiento de fluidez, los denominados aditivos reológicos, y agentes desecantes, en especial agentes desecantes de humedad químicos.

La composición según la invención contiene preferentemente uno o varios agentes adhesivos y/o uno o varios agentes desecantes, en especial agentes desecantes de humedad químicos.

En la composición según la invención pueden estar contenidos como agentes adhesivos los agentes adhesivos conocidos por el estado de la técnica, en especial aminosilanos. Como agentes adhesivos se pueden emplear preferentemente compuestos que portan grupos alcoxisililo, que disponen adicionalmente de grupos amina primarios o secundarios, grupos vinilo, grupos tiol, grupos arilo o alternativamente grupos oxirano, como 3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasytan® AMMO (Evonik), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasytan® DAMO (Evonik)), N-(n-butyl)aminopropiltrimetoxisilano (Dynasytan® 1189 (Evonik)), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (Dynasytan® MTMO, Evonik), 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (Dynasytan® GLYEO, Evonik) 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (Dynasytan® GLYMO, Evonik), feniltrimetoxisilano (Dynasytan® 9165 o Dynasytan® 9265, Evonik) o amino/alquil-alcoxisilanos oligómeros, como por ejemplo Dynasytan® 1146 (Evonik), 45 respectivamente por separado o en mezcla. Los agentes adhesivos presentes preferentes son, por ejemplo, 3-aminopropiltriethoxisilano (Geniosil® GF 93 (Wacker), Dynasytan® AMEO (Evonik®)) y/o (3-aminopropilmetildietoxisilano (Dynasytan® 1505 (Evonik®)), 3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasytan® AMMO (Evonik), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasytan® DAMO (Evonik)), Dynasytan® 1146 (Evonik), de modo especialmente preferente 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, Dynasytan® 1146, y en especial son preferentes 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano y Dynasytan® 1146.

La proporción de agente adhesivo en la composición según la invención asciende preferentemente de más de 0 a 5 % en peso, preferentemente de 0,5 a 4 % en peso, y de modo especialmente preferente de 1 a 2,5 % en peso, referido a la composición total.

Puede ser ventajoso que la composición según la invención presente un agente desecante, por ejemplo para la unión de agua o humedad introducida por componentes de la formulación, o posteriormente debido al proceso de llenado o el almacenamiento. En principio, en las composiciones según la invención se pueden emplear como agentes desecantes todos los agentes desecantes conocidos por el estado de la técnica. Como agente desecante químico se pueden emplear, por ejemplo, viniltrimetoxisilano (Dynasytan® VTMO, Evonik oder Geniosil® XL 10, Wacker AG), viniltriethoxisilano (Dynasytan® VTEO, Evonik o Geniosil® GF 56, Wacker), viniltriacetoxisilano (Geniosil® GF 62, Wacker), carbamato de N-trimetoxisililmetil-O-metilo (Geniosil® XL 63, Wacker), carbamato de N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metilo, carbamato de N-metil[3-(trimetoxisilil)-propilo] (Geniosil® GF 60, Wacker), vinildimetoximetilsilano (Geniosil® XL 12, Wacker), viniltris(2-metoxietoxi)silano (Geniosil® GF 58, Wacker) bis(3-trietoxisililpropil)amina (Dynasytan® 1122, Evonik), bis(3-trimetoxisililpropil)amina (Dynasytan® 1124), carbamato de N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metilo (Geniosil® XL 65, Wacker) o vinilsilanos oligoméricos, como por ejemplo Dynasytan® 6490 y Dynasytan® 6498 (ambos a adquirir en Evonik), por separado o en mezcla. Preferentemente se emplean viniltrimetoxisilano (Dynasytan® VTMO, Evonik o Geniosil® XL 10, Wacker AG), viniltriethoxisilano (Dynasytan® VTEO, Evonik o Geniosil® GF 56, Wacker) como agente desecante. Como agente desecante de humedad químico, la composición según la invención contiene preferentemente viniltrimetoxisilano (Dynasytan® VTMO Evonik o Geniosil® XL 10, Wacker AG). Además, adicional o alternativamente al secado químico se puede emplear un agente desecante físico, como por ejemplo zeolitas, tamices moleculares, sulfato sódico anhidro o sulfato de magnesio anhidro.

La proporción de agentes desecantes en la composición según la invención asciende preferentemente de más de 0 a 5 % en peso, preferentemente de 0,2 a 3 % en peso, referido a la composición total.

La composición según la invención puede contener uno o varios aditivos seleccionados preferentemente a partir del grupo de plastificantes, cargas, disolventes y aditivos para el ajuste del comportamiento de fluidez (aditivos reológicos).

Los plastificantes se pueden seleccionar, por ejemplo, a partir del grupo de ftalatos, de poliésteres, alquilsulfonatos de fenol, ciclohexanodicarboxilatos o también de poliéteres. Como plastificantes se emplean solo aquellos compuestos que son diferentes a los productos de alcoxilación de la Fórmula (I) según la invención.

Si en la composición según la invención están presentes plastificantes, la proporción de plastificantes en la composición según la invención asciende preferentemente de más de 0 % en peso a 90 % en peso, preferentemente 2 % en peso a 70 % en peso, de modo especialmente preferente 5 % en peso a 50 % en peso, referido a la composición total.

Como cargas se pueden emplear, por ejemplo, creta precipitada o molturada, carbonatos anorgánicos en general, silicatos precipitados o molturados, ácidos silícicos precipitados o pirógenos, polvos de vidrio, bolas huecas de vidrio (las denominadas burbujas), óxidos metálicos, como por ejemplo TiO_2 , Al_2O_3 , fibras de refuerzo de sulfatos de bario naturales o precipitados, como fibras de vidrio o fibras de carbono, wollastonita de fibras largas y cortas, corcho, hollín o grafito. Ventajosamente se pueden emplear cargas hidrofobizadas, ya que estos productos presentan una menor entrada de agua y mejoran la estabilidad al almacenamiento de las formulaciones.

Si en la composición según la invención están presentes cargas, la proporción de cargas en la composición según la invención asciende preferentemente de 1 a 70 % en peso, referido a la composición total, siendo especialmente preferentes concentraciones de 30 a 65 % en peso para las cargas aquí citadas, con excepción de ácidos silícicos pirógenos. Si se emplean ácidos silícicos pirógenos, es preferente una proporción de ácidos silícicos pirógenos de 2 a 20 % en peso.

Como aditivos reológicos, de modo preferente contenidos adicionalmente a la carga, se pueden emplear los del grupo de ceras de amida, a adquirir, por ejemplo, en Cray Valley bajo la marca registrada Crayvallac®, aceites vegetales endurecidos y grasas endurecidas, ácidos silícicos pirógenos, como por ejemplo Aerosil® R202 o R805 (ambos a adquirir en Evonik) o Cab-O-Sil® TS 720 o TS 620 o TS 630 (distribuidos por Cabot). Si se emplean ácidos silícicos pirógenos ya como carga, se puede suprimir la adición de un aditivo reológico.

Si en la composición según la invención están presentes aditivos reológicos, la proporción de aditivos reológicos en la composición según la invención, según comportamiento de fluidez deseado, asciende preferentemente de más de 0 % en peso a 10 % en peso, preferentemente de 2 % en peso a 6 % en peso, referido a la composición total.

Las composiciones según la invención pueden contener disolventes. En este caso, los disolventes pueden servir, a modo de ejemplo, para la reducción de la viscosidad de mezclas no reticuladas, o favorecer la extensión sobre la superficie. En principio entran en consideración como disolventes todos los disolventes, así como mezclas de disolventes. Son ejemplos preferentes de tales disolventes éteres, como por ejemplo t-butil-metiléter, ésteres, como

5 por ejemplo acetato de etilo o acetato de butilo o carbonato de dietilo, así como alcoholes, como por ejemplo metanol, etanol, así como los diferentes regioisómeros de propanol y butanol, o también tipos de glicol seleccionados de modo específico para la aplicación. Además se pueden emplear disolventes aromáticos y/o alifáticos, así como disolventes halogenados, como por ejemplo diclorometano, cloroformo, tetraclorometano, hidrocarburos fluorados (FREON), entre otros, pero también disolventes orgánicos, como por ejemplo agua, CS₂, CO₂ supercrítico, entre otros.

10 En caso necesario, las composiciones según la invención pueden contener además una o varias sustancias seleccionadas a partir del grupo que comprende correticulantes, agentes ignífugos, agentes de ventilación, sustancias antimicrobianas y conservantes, colorantes, agentes de teñido y pigmentos, agentes anticongelantes, fungicidas y/o diluyentes reactivos, así como complejantes, adyuvantes de pulverización, agentes humectantes, sustancias aromáticas, agentes de protección lumínica, capturadores de radicales, filtros UV y estabilizadores, en especial estabilizadores frente a cargas térmicas y/o químicas y/o cargas debidas a luz ultravioleta y visible.

15 Como estabilizadores UV se pueden emplear, por ejemplo, productos conocidos a base de sistemas fenólicos impedidos. Como estabilizadores lumínicos se pueden emplear, por ejemplo, las denominadas aminas HALS. Como estabilizadores se pueden emplear, por ejemplo, los productos conocidos por el especialista, o combinaciones de productos de, por ejemplo, estabilizadores Tinuvin® (Ciba), como por ejemplo estabilizadores Tinuvin® (Ciba), a modo de ejemplo Tinuvin® 1130, Tinuvin® 292 o también Tinuvin® 400, preferentemente Tinuvin® 1130 en combinación con Tinuvin® 292. Su cantidad de empleo se ajusta al grado de estabilización necesaria.

20 A las composiciones endurecibles se pueden añadir adicionalmente correticulantes para el aumento de la dureza mecánica y la reducción de la tendencia a la fluidez. Tales correticulantes son típicamente sustancias que pueden poner a disposición 3, 4 o más grupos reticulables. Son ejemplos en el contexto de esta invención 3-aminopropiltriethoxisilano, tetrametoxisilano o tetraetoxisilano.

Las composiciones preferentes según la invención presentan además un producto de alcoxilación de la Fórmula (I) y un plastificante, una carga, un agente adhesivo, un agente desecante o un catalizador (de endurecimiento).

25 Las composiciones especialmente preferentes según la invención presentan 10 a 90 % en peso o menos de 80 % en peso, referido a la composición total, de producto de alcoxilación de la Fórmula (I), que presenta preferentemente en media entre 2,0 y 8,0 funciones etoxisililo por producto de alcoxilación de la Fórmula (I), de 0,3 % en peso a 5,0 % en peso, preferentemente de 0,5 % en peso a 4,0 % en peso, y de modo especialmente preferente de 1,0 % en peso a 2,5 % en peso, referido a la composición total, de agente adhesivo, menos de 30 % en peso, referido a la composición total de plastificante, ascendiendo, de modo especialmente preferente, la proporción másica de producto de alcoxilación de la Fórmula (I) y plastificante a menos de 1,1 veces la del producto de alcoxilación de la Fórmula (I), de 1 a 70 % en peso, referido a la composición total, de cargas, de 0,2 a 3,0 % en peso, referido a la composición total, de agentes desecantes de humedad químicos, y de 0,1 % en peso a 5,00 % en peso, preferentemente 0,2 a 3,00 % en peso, y en especial 0,1 a 5 % en peso, referido a la composición total de catalizadores de endurecimiento. En composiciones muy especialmente preferentes, las citadas proporciones de componentes de formulación se seleccionan de modo que la suma total de proporciones se suma para dar un 100 % en peso. Las composiciones según la invención pueden ser, por ejemplo, una sustancia de sellado o un pegamento, o se pueden emplear para la producción de una sustancia de sellado o un pegamento.

40 La composición según la invención, en especial la composición según la invención obtenida de este modo, se endurece en intervalos de tiempo comparables para dar productos disponibles comercialmente y empleados técnicamente hasta la fecha, y se reticula, de modo que se pudo aplicar en capas más gruesas, también en profundidad de modo muy conveniente. La adherencia a flancos y la unión de diversos sustratos, como por ejemplo acero, aluminio, diversos materiales sintéticos y sustratos minerales, como por ejemplo piedra, hormigón y mortero, es especialmente buena.

45 Las composiciones según la invención se pueden emplear en especial para el refuerzo, el nivelado, la modificación, la unión adhesiva, el sellado y/o el revestimiento de sustratos. Son sustratos apropiados, por ejemplo, sustratos en forma de partículas o laminares, en la industria de construcción o en la construcción de automóviles, elementos de construcción, componentes, metales, en especial materiales de construcción, como hierro, acero, acero refinado y hierro fundido, materiales cerámicos, en especial basados en óxidos metálicos o no metálicos sólidos o carburos, óxido de aluminio, óxido de magnesio u óxido de calcio, sustratos minerales u orgánicos, en especial corcho y/o madera, sustratos minerales, tableros aglomerados y placas de fibras de madera o corcho, materiales compuestos, como por ejemplo materiales compuestos de madera, como placas MDF (placas de fibras de densidad media), artículos WPC (Wood Plastic Composites), tableros aglomerados, artículos de corcho, artículos laminados, cerámicas, pero también (sustratos que presentan) fibras naturales y fibras sintéticas, o mezclas de diversos sustratos. Las composiciones según la invención se emplean de modo especialmente preferente para el sellado y/o

5 revestimiento de sustratos en forma de partículas o laminares, en la industria de construcción o en la construcción de automóviles, para el sellado y la unión adhesiva de elementos de construcción y componentes, así como para el revestimiento de sustratos porosos o no porosos, en forma de partículas o laminares, para el revestimiento y la modificación de superficies y para aplicaciones sobre metales, en especial sobre materiales de construcción, como
 10 hierro, acero, acero refinado y hierro fundido, para la aplicación sobre materiales cerámicos, en especial basados en óxidos metálicos o no metálicos sólidos o carburos, óxido de aluminio, óxido de magnesio u óxido de calcio, sobre sustratos minerales o sustratos orgánicos, en especial sobre corcho y/o madera, para la unión, el refuerzo y el nivelado de sustratos desiguales, porosos o frágiles, como por ejemplo superficies minerales, tableros aglomerados y placas de fibras de madera y corcho, materiales compuestos, como por ejemplo materiales compuestos de
 15 madera, como placas MDF (placas de fibras de densidad media, artículos WPC (Wood Plastic Composites), tableros aglomerados, artículos de corcho, artículos laminados, cerámicas, pero también fibras naturales y fibras sintéticas, o mezclas de diferentes sustratos.

15 Mediante este espectro de adherencia, éstas son también apropiadas para la unión adhesiva de combinaciones de materiales de los sustratos citados. En este caso no es determinante que las superficies sean lisas o rugosas o porosas. Son preferentes superficies rugosas o porosas debido a la mayor superficie de contacto con el pegamento.

20 Las composiciones según la invención se aplican preferentemente en un intervalo de temperaturas de 10°C-40°C, y también se endurecen convenientemente bajo estas condiciones. Debido al mecanismo de endurecimiento dependiente de la humedad, para una buena adherencia es especialmente preferente una humedad relativa del aire como mínimo de 35 % hasta un máximo de 75 %. La unión adhesiva endurecida (composición) es empleable en un intervalo de temperaturas de -10°C a 80°C. Las uniones adhesivas producidas con las composiciones según la invención son resistentes frente al agua a T<60°C y frente a disolventes no hinchables. La unión adhesiva no es resistente frente a la formulación de disolvente hinchable, como por ejemplo metanol, etanol, tolueno, tetrahidrofurano, acetona, isopropanol.

25 La hinchabilidad a través de etanol, que se produce en la reacción de reticulación de productos de alcoxilación, es una condición fundamental, ya que el etanol producido no impide el endurecimiento, tampoco dentro de uniones adhesivas laminares grandes. Éste se transporta hacia los bordes y se evapora en éstos. Por consiguiente, se garantiza un endurecimiento rápido de la unión adhesiva laminar con las formulaciones según la invención.

30 En los ejemplos indicados a continuación se describe la presente invención de manera ejemplar, sin que la invención, cuyo espectro de aplicación resulta de la descripción total y las reivindicaciones, se limite a las formas de realización citadas en los ejemplos.

Ejemplos:

General:

35 Se determinó la viscosidad dependiendo de la tasa de cizallamiento a 25°C con el reómetro MCR301 de Anton Paar en una disposición placa-placa con una anchura de ranura de 1 mm. El diámetro de la placa superior ascendía a 40 mm. Se leyó la viscosidad a una tasa de cizallamiento de 10 s⁻¹, y se indica en las Tablas 2 y 3.

Ejemplo 1:

Síntesis de un poliéter basado en PPG con funcionalidad alcoxisililo – empleado para formulaciones no según la invención (ejemplo comparativo):

40 En un autoclave de 5 litros se dispusieron 353 g de PPG 2000 y se mezclaron con 150 ppm (referidas a la carga total) de un catalizador de hexacianocobaltato de cinc-cianuro metálico doble. Para la inertización se cargó el reactor hasta a 3 bar con nitrógeno, y a continuación se descomprimió a presión normal. El proceso se repitió dos veces. Bajo agitación se calentó el contenido del reactor a 130°C y se evacuó a aproximadamente 20 mbar para eliminar componentes muy volátiles. Después de 30 minutos se dosificaron 80 g de óxido de propileno en el reactor evacuado para la activación del catalizador. La presión interna aumentó en primer lugar a aproximadamente 0,8 bar.
 45 Después de aproximadamente 6 min se inició la reacción, lo que se hizo evidente mediante un descenso en la presión del reactor. Ahora se dosificaron continuamente 1218 g de óxido de propileno en el intervalo de aproximadamente 50 minutos. Siguió una reacción posterior de una hora, durante la cual se redujo la temperatura a 95°C. A esta temperatura se dosificó continuamente una mezcla de 196 g de Dynasylan® GLYEO (firma Evonik) y 1233 g de óxido de propileno, de modo que la temperatura se mantuvo constante. Tras una nueva reacción posterior de una hora se desodorizó mediante aplicación de una presión (P < 100 mbar) para eliminar restos de óxido de alquileño no transformado. A continuación se introdujeron con agitación 500 ppm de Irganox® 1135 (firma BASF)
 50

durante 15 minutos. Se obtuvo un producto incoloro, altamente viscoso. Las respectivas proporciones molares de los reactivos empleados, referidas a 1 mol de iniciador, se pueden extraer de la Tabla 2.

Ejemplo 2-15, 18 y 19.

5 Síntesis de poliéteres con funcionalidad alcoxisililo con viscosidad reducida intrínsecamente (Ejemplos 2-7, 11 y 13-15 según la invención, Ejemplos 8-10, 12, 18 y 19 Ejemplos comparativos):

10 Las síntesis se realizaron análogamente al Ejemplo 1, estructurándose el producto objetivo mediante adición de tres bloques a la respectiva molécula iniciadora. Tras la adición del primer bloque, que se estructuró a partir de PO como óxido de alquileo, tras una reacción posterior de 30 minutos siguió un segundo bloque, en el que se dosificó una mezcla de PO y el respectivo iniciador (2). Una vez efectuada la dosificación siguió una reacción posterior de una hora. En el tercer bloque final se efectuó la adición de una mezcla de Dynasylan® GLYEO y PO, seguida de un tiempo de reacción posterior de una hora. Los dos primeros bloques se adicionaron a 130°C, el tercer bloque a 95°C. Finalmente se desgasificó la mezcla de reacción a 95°C durante 15 minutos, y se introdujeron con agitación 500 ppm de antioxidante (Irganox® 1135). Las proporciones molares de reactivos empleados, referidas a 1 mol de iniciador, se pueden extraer de la Tabla 2.

15 **Ejemplos 16 y 17:**

Síntesis de poliéteres con funcionalidad alcoxisililo (no según la invención):

Las síntesis se realizaron análogamente al Ejemplo 1, adaptándose correspondientemente el iniciador y las cantidades de empleo para garantizar la estructura documentada en la Tabla 1.

Tabla 1: estructura de sililpoliéteres de los Ejemplos 16 y 17

Ej.	Iniciador (1)	1.	2.	3.	
		n _{PO}	n _{PO}	n _{GLYEO}	n _{PO}
		[mol]	[mol]	[mol]	[mol]
16	PPG 2000*	18	46	2,67	68,67
17	BPG 400**	0	17,5	1,33	34,33

* Polipropilenglicolpoliéter con un peso molecular medio de 2000 g/mol
 ** Polipropilenglicol iniciado con butanol con un peso molecular medio de 400 g/mol

20 **Ejemplo 20:**

Producción de una mezcla polimérica de sililpoliéteres de los Ejemplos 16 + 17 para producir un sililpoliéter análogamente al Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo)

25 A partir de los sililpoliéteres de los Ejemplos 16 y 17 se produce una mezcla en proporción molar 2 : 1. A tal efecto, en un matraz de vidrio de 4 l se mezclan 2524 g de poliéter del Ejemplo 16 con 438 g de poliéter del Ejemplo 17, y se homogeneizan mediante agitación de 30 minutos a temperatura ambiente, y a continuación se determina la viscosidad. Ésta ascendía a 4,6 Pa.s a 25°C.

Tabla 2:

Estructura y viscosidad de alcoxisililpoliéteres de los Ejemplos 1-15 y 18-20

ES 2 764 094 T3

Ej.	Iniciador (1)	Iniciador (2)	1.	2.		3.		Viscosidad [Pa · s] (a 25°C)
			n _{PO}	n _{PO}	n _{Starter (2)}	n _{GLYEO}	n _{PO}	
			[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	
1	PPG 2000*	-	87	0	0	4	103	12,1
2	PPG 2000*	1-butanol	18	69	0,5	4	103	4,2
3	PPG 2000*	Texanol	18	69	0,5	4	103	4,3
4	PPG 2000*	2-propil-1-heptanol	18	69	0,5	4	103	4,2
5	PPG 2000*	2-propil-1-heptanol	37	50	0,5	4	103	3,9
6	PPG 2000*	2-etil-1-hexanol	18	69	0,25	4	103	5,1
7	PPG 2000*	2-etil-1-hexanol	18	69	0,8	4	103	3,0
8	PPG 2000*	Dipropilenglicol	18	69	0,25	4	103	8,6
9	PPG 2000*	Dipropilenglicol	18	69	0,5	4	103	7,3
10	PPG 2000*	Glicerina	18	69	0,5	4	103	7,0
11	PPG 2000*	BPG 400**	18	69	0,5	4	103	4,1
12	PPG 2000*	PPG 2000*	18	69	0,25	4	103	8,4
18	Desmophen 2200 ⁺	C -	106	0	0	4	84	79,1
13 [#]	Desmophen 2200 ⁺	C 1-butanol	18	0	0,5	4	120	46,7
14	Desmophen 2200 ⁺	C 1-butanol	18	69	0,5	4	103	37,5
19	Baycoll AD 2055 ⁺⁺	-	121	0	0	4	84	29,8
15	Baycoll AD 2055 ⁺⁺	1-butanol	18	69	0,5	4	119	11,9
20	2:1-mezcla de los Ejemplos 16 + 17							4,6

Estructura y viscosidad de alcoxisililpoliéteres de los Ejemplos 1-15 y 18-20								
Ej.	Iniciador (1)	Iniciador (2)	1.	2.	3.	Viscosidad		
			η_{PO}	η_{PO}	$\eta_{Starter (2)}$	η_{GLYEO}	η_{PO}	[Pa · s]
<p>* Polipropilenglicolpoliéter con un peso molecular medio de 2000 g/mol ** Polipropilenglicol iniciado con butanol con un peso molecular medio de 400 g/mol + Policarbonato dihidroxifuncional en posición terminal con un peso molecular medio de 2000 g/mol (disponible en Bayer Material Science) ++ Poliéster dihidroxifuncional en posición terminal con un peso molecular medio de 2000 g/mol (disponible en Bayer Material Science) # En el Ejemplo 13, tras el 1º bloque se dosificaron únicamente 0,5 moles de 1-butanol en el bloque 2a, y en un bloque 2b subsiguiente una mezcla de 30,6 moles de EO y 27,7 moles de PO. Finalmente se adicionó de modo correspondiente el bloque 3 documentado en la Tabla 2.</p>								

Protección terminal (procedimiento según el documento DE 102012203737):

Los productos de alcoxilación elaborados en los Ejemplos 1-12 y 20 se hicieron reaccionar a continuación por medio de IPDI según el procedimiento A. Los productos de alcoxilación elaborados en los Ejemplos 1, 13-15, 18 y 19 se hicieron reaccionar a continuación por medio de IPDI según el procedimiento B.

Ejemplos según el procedimiento A:

Ejemplo 21:

Se dispusieron 706,8 g de sililpoliéter del Ejemplo 1 y se calentaron a 60 °C. A continuación se añadieron 26,68 g de IPDI, se agitó cinco minutos y se añadieron 0,8 g de TIB Kat 722. Se agitó durante 45 minutos, se calentó a 80°C y se añadieron 53,5 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 3 h.

Ejemplo 22:

Se dispusieron 2541 g de sililpoliéter del Ejemplo 2 y se calentaron a 60 °C. A continuación se añadieron 96 g de IPDI, se agitó cinco minutos y se añadieron 2,83 g de TIB Kat 722 (carboxilato de bismuto). Se agitó durante 30 minutos, se calentó a 80°C y se añadieron 192 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 5 h.

Ejemplo 23:

Se dispusieron 2544 g de sililpoliéter del Ejemplo 3 y se calentaron a 60 °C erhitzt. A continuación se añadieron 95 g de IPDI, se agitó cinco minutos y se añadieron 2,83 g de TIB Kat 722 (carboxilato de bismuto). Se agitó durante 45 minutos, se calentó a 80°C y se añadieron 191 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 3 h.

Ejemplo 24:

Se dispusieron 2556 g de sililpoliéter del Ejemplo 4 y se calentaron a 60°C. A continuación se añadieron 96 g de IPDI, se agitó cinco minutos y se añadieron 2,84 g de TIB Kat 722 (carboxilato de bismuto). Se agitó durante 45 minutos, se calentó a 80°C y se añadieron 192 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 3 h.

Ejemplo 25:

Se dispusieron 2550 g de sililpoliéter del Ejemplo 5 y se calentaron a 60°C. A continuación se añadieron 96 g de IPDI, se agitó cinco minutos y se añadieron 2,83 g de TIB Kat 722 (carboxilato de bismuto). Se agitó durante 45

minutos, se calentó a 80°C y se añadieron 191 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 3 h.

Ejemplo 26:

5 Se dispusieron 2497 g de sililpoliéter del Ejemplo 6 y se calentaron a 60°C. A continuación se añadieron 94 g de IPDI, se agitó cinco minutos y se añadieron 2,78 g de TIB Kat 722 (carboxilato de bismuto). Se agitó durante 45 minutos, se calentó a 80°C y se añadieron 189 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 3 h.

Ejemplo 27:

10 Se dispusieron 2538 g de sililpoliéter del Ejemplo 7 y se calentaron a 60°C. A continuación se añadieron 95 g de IPDI, se agitó cinco minutos y se añadieron 2,82 g de TIB Kat 722 (carboxilato de bismuto). Se agitó durante 45 minutos, se calentó a 80°C y se añadieron 190 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 3 h.

Ejemplo 28:

15 Se dispusieron 890 g de sililpoliéter del Ejemplo 9 y se calentaron a 60°C. A continuación se añadieron 50 g de IPDI, se agitó cinco minutos y se añadieron 1,04 g de TIB Kat 722 (carboxilato de bismuto). Se agitó durante 45 minutos, se calentó a 80°C y se añadieron 101 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 3 h.

Ejemplo 29:

20 Se dispusieron 1349 g de sililpoliéter del Ejemplo 11 y se calentaron a 60°C. A continuación se añadieron 50 g de IPDI, se agitó cinco minutos y se añadieron 1,5 g de TIB Kat 722 (carboxilato de bismuto). Se agitó durante 45 minutos, se calentó a 80°C y se añadieron 101 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 3 h.

Ejemplo 30:

25 Se dispusieron 1414 g de sililpoliéter del Ejemplo 11 y se calentaron a 60°C. A continuación se añadieron 66 g de IPDI, se agitó cinco minutos y se añadieron 1,6 g de TIB Kat 722 (carboxilato de bismuto). Se agitó durante 45 minutos, se calentó a 80°C y se añadieron 132 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 3 h.

Ejemplo 31:

30 Se dispusieron 1499 g de sililpoliéter del Ejemplo 12 y se calentaron a 60°C. A continuación se añadieron 55 g de IPDI, se agitó cinco minutos y se añadieron 1,7 g de TIB Kat 722 (carboxilato de bismuto). Se agitó durante 45 minutos, se calentó a 80°C y se añadieron 110 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 3 h.

Ejemplo 32:

35 Se dispusieron 1302 g de sililpoliéter del Ejemplo 12 y se calentaron a 60°C. A continuación se añadieron 59 g de IPDI, se agitó cinco minutos y se añadieron 1,5 g de TIB Kat 722 (carboxilato de bismuto). Se agitó durante 45 minutos, se calentó a 80°C y se añadieron 119 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 3 h.

Ejemplo 33:

40 Se dispusieron 2863 g de sililpoliéter del Ejemplo 20 y se calentaron a 60°C. A continuación se añadieron 108 g de IPDI, se agitó cinco minutos y se añadieron 0,32 g de TIB Kat 722 (carboxilato de bismuto). Se agitó durante 45 minutos, se calentó a 80°C y se añadieron 216 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 3 h.

Ejemplos según el procedimiento B**Ejemplo 34:**

5 Se dispusieron 2969 g de sililpoliéter del Ejemplo 2 y se calentaron a 70 °C. A continuación se añadieron 101 g de IPDI, se agitó cinco minutos y se añadieron 0,2 g de TIB Kat 216 (dilaurato de dioctilestaño). Se agitó durante 45 minutos y se añadieron 202 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 5 h a 70°C.

Ejemplo 35:

10 Se dispusieron 2925 g de sililpoliéter del Ejemplo 13 y se calentaron a 70°C. A continuación se añadieron 100 g de IPDI, se agitó cinco minutos y se añadieron 0,2 g de TIB Kat 216 (dilaurato de dioctilestaño). Se agitó durante 45 minutos y se añadieron 201 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 5 h a 70°C.

Ejemplo 36:

15 Se dispusieron 2617 g de sililpoliéter del Ejemplo 14 y se calentaron a 70°C. A continuación se añadieron 100 g de IPDI, se agitó cinco minutos y se añadieron 0,2 g de TIB Kat 216 (dilaurato de dioctilestaño). Se agitó durante 45 minutos y se añadieron 200 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 5 h a 70°C.

Ejemplo 37:

20 Se dispusieron 2684 g de sililpoliéter del Ejemplo 15 y se calentaron a 70°C. A continuación se añadieron 95 g de IPDI, se agitó cinco minutos y se añadieron 0,2 g de TIB Kat 216 (dilaurato de dioctilestaño). Se agitó durante 45 minutos y se añadieron 191 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 5 h a 70°C.

Ejemplo 38:

25 Se dispusieron 2679 g de sililpoliéter del Ejemplo 18 y se calentaron a 70°C. A continuación se añadieron 95 g de IPDI, se agitó cinco minutos y se añadieron 0,2 g de TIB Kat 216 (dilaurato de dioctilestaño). Se agitó durante 45 minutos y se añadieron 191 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 5 h a 70°C.

Ejemplo 39:

30 Se dispusieron 2690 g de sililpoliéter del Ejemplo 19 y se calentaron a 70°C. A continuación se añadieron 96 g de IPDI, se agitó cinco minutos y se añadieron 0,2 g de TIB Kat 216 (dilaurato de dioctilestaño). Se agitó durante 45 minutos y se añadieron 192 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 5 h a 70°C.

Ejemplo 40:

35 Se dispusieron 703,1 g de sililpoliéter del Ejemplo 1 y se calentaron a 70 °C. A continuación se añadieron 26,5 g de IPDI, se agitó cinco minutos y se añadieron 0,05 g de TIB Kat 216 (dilaurato de dioctilestaño). Se agitó durante 30 min y se añadieron 53,2 g de un poliéter de la fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 5 h.

En los ejemplos protegidos en posición terminal de la Tabla 3 se trata de de ejemplos comparativos en el caso de los Ejemplos 21, 28, 31 a 33, 38, 39 y 40, los demás ejemplos son según la invención.

Tabla 3: viscosidades de sililpoliéteres protegidos en posición terminal de los Ejemplos 21-40

ES 2 764 094 T3

Ejemplo	Transformación de producto de alcoxilación del Ejemplo	Procedimiento	Viscosidad (25°C) [Pa · s]
21	1	A	72,0
22	2	A	23,6
23	3	A	22,8
24	4	A	22,4
25	5	A	24,0
26	6	A	26,3
27	7	A	20,6
28	9	A	35,3
29	11	A	25,9
30	11	A	16,9
31	12	A	55,2
32	12	A	41,2
33	20	A	41,0
40	1	B	34,5
34	2	B	20,5
38	18	B	186
35	13	B	152
36	14	B	125
39	19	B	85,6
37	15	B	34,5

Preparación de las formulaciones de pegamento/sustancia de sellado aplicables a temperatura ambiente:

5 Se mezcló intensivamente 25,9 % en peso de producto de alcoxilación según los respectivos ejemplos con 18,1 % en peso de ftalato de diisoundecilo, 51,1 % en peso de una creta precipitada (Socal® U1S2, Solvay), 0,5 % en peso de dióxido de titanio (Kronos® 2360, Kronos), 1,4 % en peso de agente adhesivo (Dynasylan® AMMO, Evonik), 1,1 % en peso de agente desecante (Dynasylan® VTMO, Evonik), 1,5 % en peso de partes de una mezcla de antioxidante-estabilizador (proporción Irganox® 1135:Tinuvin® 1130:Tinuvin® 292 = proporción 1:2:2 y 0,4 % en peso de catalizador de endurecimiento (TIB® KAT 223, TIB) en el mezclador (Speedmixer® FVS 600, Hausschild). La formulación acabada se trasladó a cartuchos de PE y se almacenó al menos 24 h a temperatura ambiente antes de la aplicación. Ya que las formulaciones de productos de alcoxilación era idénticas en todos los casos en los ejemplos citados anteriormente, la discusión de resultados se realizó por medio de la designación del producto de alcoxilación utilizado como base de la formulación.

10

Determinación de tensión de rotura y alargamiento de rotura en ajuste a la norma DIN 53504:

15 La formulación se aplicó con espátula con un grosor de capa de 2 mm sobre una superficie de PE. Las películas se almacenaron 7 días a 23°C y en un 50 % de humedad relativa del aire. A continuación se cortaron varas de hombro S2 a partir de las películas con ayuda de un molde de corte y una prensa de palanca oscilante. Las varas de hombro producidas de este modo se fijaron para el ensayo en una máquina de ensayo universal (firma Shimadzu), y se determinaron la fuerza de rotura y el alargamiento de rotura en la extensión de los cuerpos de ensayo con velocidad constante (200 mm/min).

Determinación de la resistencia al cizallamiento por tracción de uniones adhesivas por superposición en ajuste a la norma DIN EN 1465

20 Con la formulación fabricada se elaboraron uniones adhesivas por superposición. En este caso se emplearon dos sustratos de acero refinado (V2A, 1.4301). El área de unión adhesiva por superposición ascendía a 500 mm². El endurecimiento de las uniones adhesivas se efectuó a 23°C y en un 50 % de humedad relativa del aire. Después de 21 días se fijaron las uniones adhesivas en una máquina de ensayo universal (firma Shimadzu), y se ejerció una fuerza sobre la unión adhesiva con velocidad constante (10 mm/min) hasta que se produjo una rotura de la unión

25 adhesiva. Se determinó la tensión de rotura.

ES 2 764 094 T3

Tabla 4:

Valores característicos mecánicos de la formulación endurecida en la vara de hombro S2 y en una unión adhesiva por superposición de dos chapas V2A:				
Polímero Ejemplo	según	Vara de hombro S2		Unión adhesiva
		Alargamiento de rotura [%]	Tensión de rotura [N/mm ²]	Tensión de rotura [N/mm ²]
21		212	1,73	1,34
22		203	1,54	1,44
23		216	1,61	1,49
24		194	1,60	1,47
25		168	1,51	1,57
26		121	1,52	1,47
27		185	1,45	1,54
28		182	1,23	1,07
29		204	1,41	1,49
30		221	1,35	1,33
31		154	1,48	1,69
32		151	1,25	1,32
33		188	1,52	1,71
40		189	1,60	1,34
34		152	1,52	1,63
38		165	1,31	1,16
35		126	1,49	1,49
36		112	1,70	1,74

Valores característicos mecánicos de la formulación endurecida en la vara de hombro S2 y en una unión adhesiva por superposición de dos chapas V2A:				
Polímero Ejemplo	según	Vara de hombro S2		Unión adhesiva
		Alargamiento de rotura [%]	Tensión de rotura [N/mm ²]	Tensión de rotura [N/mm ²]
39		206	1,38	1,09
37		163	1,44	1,27

De las viscosidades mostradas en las Tablas 2 y 3 se desprende claramente que la viscosidad de los productos de alcoxilación según la invención, elaborados conforme al procedimiento según la invención, conduce a una reducción significativa de la viscosidad mediante el empleo de iniciadores (2) durante la alcoxilación. Las composiciones no según la invención presentan una viscosidad que se sitúa al menos 10 % por encima de la viscosidad de las composiciones según la invención.

Según la Tabla 2, en los productos de alcoxilación con grupos OH terminales de los Ejemplos 2-7 y 11 según la invención, en los que se ha empleado un poliéter (PPG 2000) como iniciador, se puede registrar una reducción de la viscosidad al menos en 50 % frente al Ejemplo comparativo 1, donde no se emplea un iniciador (2). Si la funcionalidad del iniciador (2) es idéntica a la del iniciador (1) o más elevada, todavía se puede observar una reducción perceptible de la viscosidad en comparación con el Ejemplo 1, en aproximadamente 30 % (Ejemplos 8, 9, 12). Este efecto de reducción de viscosidad menor es una clara demostración de que es especialmente ventajoso emplear el iniciador (2), con una funcionalidad reducida en 1 frente al iniciador (1). Como muestran el Ejemplo 14 (con iniciador (2)) en comparación con el Ejemplo 18 (sin iniciador (2)), así como el Ejemplo 15 (con iniciador (2)) en comparación con el Ejemplo 19 (sin iniciador (2)), el efecto de reducción de viscosidad se puede transferir también a iniciadores diferentes químicamente (no de poliéter). En el procedimiento según la invención se emplearon un policarbonato (Desmophen C 2200 en el Ejemplo 14, o bien 18), así como un poliéster (Baycoll AD 2055 en el Ejemplo 15, o bien 19), y en ambos casos se pudo observar una reducción de la viscosidad de al menos 40 % respecto a los Ejemplos comparativos debido a la adición de 1-butanol como iniciador (2).

Esta tendencia se puede ver también en la Tabla 3 en los productos de alcoxilación transformados con isocianatos. En los productos de alcoxilación protegidos en posición terminal según el procedimiento A se puede registrar una reducción de la viscosidad al menos en 60 %, para el caso de que los productos de alcoxilación se elaboraran previamente con iniciadores (2) que presentan una funcionalidad OH menor que el iniciador (1). Para el caso de que la funcionalidad OH de ambos iniciadores sea idéntica, se puede determinar una viscosidad menor en comparación con el Ejemplo 21, donde se empleó exclusivamente un iniciador (1). La reducción se mueve en el ámbito de 20-50 %. Esta tendencia continúa en los productos de alcoxilación protegidos en posición terminal según el procedimiento B. No obstante, en este caso se puede registrar una menor reducción absoluta de la viscosidad. En el Ejemplo 34, en comparación con el Ejemplo 40, la viscosidad se reduce en 40 %, mientras que para los productos análogos protegidos según el procedimiento A, en la comparación del Ejemplo 21 con el Ejemplo 22, se puede registrar una reducción de aproximadamente 65 %. En el caso de que los productos de alcoxilación se elaboraron previamente con iniciadores (2) que presentan una menor funcionalidad OH que el iniciador (1), se puede registrar una reducción de la viscosidad especialmente buena. Se sitúan en un intervalo similar también las reducciones de viscosidad para los productos según la invención basados en policarbonatos (reducción de la viscosidad en aproximadamente 30 %, véase Ejemplo 38 a 36) o poliésteres (reducción de la viscosidad en aproximadamente 60 %, véase Ejemplo 39 a 37).

Además, de los resultados de las Tablas 2 y 3 se puede deducir que para una reducción de la viscosidad significativa carece de importancia qué tipo de iniciador (2) se emplee, lo que se evidencia claramente para los ejemplos según la invención en los que el iniciador (1) presenta funcionalidad OH más elevada que el iniciador (2). Por lo demás, de los resultados de la Tabla 2 se puede observar que se puede influir sobre la reducción de la viscosidad mediante la cantidad de iniciador (2) añadido. Cuanto más iniciador (2) se emplea, tanto más marcado es el efecto de reducción de viscosidad. Este efecto se debilita un tanto, pero también se puede registrar claramente para los compuestos protegidos en posición terminal de la Tabla 3. Por medio de los Ejemplos 24, 25 y 35 se puede

identificar además que también se puede controlar la medida de la reducción de viscosidad por medio del momento de adición del iniciador (2).

5 Los valores característicos mecánicos de los productos de alcoxilación según la invención con viscosidad reducida intrínsecamente se reúnen en la Tabla 4 y, sorprendentemente, no muestran desviaciones significativas respecto a los valores característicos mecánicos del Ejemplo comparativo 21 con viscosidad elevada para productos de alcoxilación protegidos en posición terminal según el procedimiento A. En contrapartida, a los valores característicos mecánicos de productos de alcoxilación protegidos en posición terminal según el procedimiento A se muestra incluso una influencia positiva. Si bien los alargamientos de rotura de los Ejemplos 34 a 37 según la invención se reducen claramente en comparación con los Ejemplos comparativos 38 a 40, este efecto, no obstante, se
10 sobrecompensa mediante una mejora significativa de la tensión de rotura en la unión adhesiva.

Aún se deben abordar por separado y de modo un tanto más detallado los Ejemplos comparativos 20, o bien 33, no considerados hasta el momento. En el caso de estos poliéteres se trata de sililpoliéteres, que corresponden estructuralmente a los Ejemplos 2, o bien 22, según la invención, pero que no se produjeron conforme al procedimiento según la invención en contrapartida a éstos. Para copiar la estructura del Ejemplo 2 se hicieron reaccionar los iniciadores (1) y (2) en dos cargas separadas, y se adicionaron a éstos los moles de monómeros de los bloques 2 + 3 según la Tabla 2 en proporción cuantitativa considerando los grupos OH del iniciador. Por lo tanto, en el Ejemplo 16 se adicionaron 2/3 de monómeros de los bloques 2 y 3 a PPG 2000 análogamente al Ejemplo 2. En el Ejemplo 17 se adicionó análogamente 1/3 de los respectivos monómeros. Para una mayor simplicidad, en el Ejemplo 17 no se inició directamente a partir de butanol, sino a partir de un aducto de butanol + 5,5 PO. Éstos se
15 consideraron correspondientemente en la receta.
20

A continuación se mezclaron estos polímeros en el Ejemplo 20 y se hicieron reaccionar con IPDI en el Ejemplo 33. Por medio de la viscosidad del Ejemplo 20 se evidencia que también esta mezcla de sililpoliéteres de diferente funcionalidad conduce a una reducción de la viscosidad comparable, que se sitúa en el intervalo de los Ejemplos 2-7 y 11 según la invención, pero este efecto no es constante en la reacción siguiente deseada. El producto derivado protegido en posición terminal según el Ejemplo 33 aún presenta ciertamente una viscosidad reducida casi en 60 % en comparación con el Ejemplo comparativo 21, pero el efecto de reducción de la viscosidad en el Ejemplo de referencia 2 es aún mayor, es decir, casi el doble. Por medio de las propiedades de aplicación del Ejemplo comparativo 33 representado en la Tabla 4 tampoco se puede determinar un efecto notable. Tanto tensión, como también alargamiento de rotura, son comparables con el Ejemplo de referencia 21.
25

30 Por consiguiente, de modo sorprendente se puede determinar que la modificación de las composiciones de productos de alcoxilación según la invención mediante el empleo de iniciadores (2) no muestra una influencia notable sobre las propiedades de aplicación esenciales de las formulaciones que se basan en los productos de alcoxilación según la invención, que se produjeron conforme al procedimiento según la invención, y aun así se pueden obtener productos comparables desde el punto de vista técnico de aplicación con viscosidad
35 considerablemente reducida. Es tanto más sorprendente que incluso se pudo mejorar el alargamiento de rotura en la unión adhesiva.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Composición que contiene mezclas de productos de alcoxilación con viscosidad reducida intrínsecamente, obtenibles mediante alcoxilación de compuestos epoxifuncionales en presencia de al menos dos iniciadores OH-funcionales iniciador (1) e iniciador (2), caracterizada por que el iniciador (1) presenta un peso molecular de más de 400 g/mol, tratándose de la media numérica en el caso de valores medios, y el iniciador (2) presenta un peso molecular menor o igual a 400 g/mol, estando constituidos los productos de alcoxilación (1) del iniciador (1) por óxido de alquileo, al menos un epóxido que porta grupos alcoxisililo, y en caso dado otros monómeros, y estando constituidos los productos de alcoxilación (2) del iniciador (2) por óxido de alquileo, y en caso dado al menos un epóxido que porta grupos alcoxisililo y/u otros monómeros.
- 10 2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el peso molecular del iniciador (1) sobrepasa el peso molecular del iniciador (2) al menos en 200 g/mol.
- 3.- Composición según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el peso molecular del iniciador (1) sobrepasa el peso molecular del iniciador (2) al menos en 600 g/mol, preferentemente al menos en 1000 g/mol.
- 15 4.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el iniciador (1) presenta t grupos OH y el iniciador (2) presenta t – 1 grupos OH, con t = 2 a 8, preferentemente 2 a 5.
- 20 5.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que los productos de alcoxilación (1) del iniciador (1) están constituidos preferentemente por óxido de etileno y/u óxido de propileno, al menos un alcoxisililalquilglicidiléter, y en caso dado otros monómeros, y los productos de alcoxilación (2) del iniciador (2) están constituidos por óxido de etileno y/u óxido de propileno, y al menos un alcoxisililalquilglicidiléter y/u otros monómeros.
- 25 6.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que los productos de alcoxilación (1) están constituidos por las siguientes proporciones monoméricas: 10 a 97 % en peso de óxido de propileno, 0 a 60 % en peso de óxido de etileno, 0 a 25 % en peso de alcoxisililalquilglicidiléter y 0 a 25 % en peso de otros monómeros; referido al peso total de los productos de alcoxilación (1); y los productos de alcoxilación (2) están constituidos por las siguientes proporciones monoméricas: 10 a 97 % en peso de óxido de propileno, 0 a 60 % en peso de óxido de etileno, 0 a 25 % en peso de alcoxisililalquilglicidiléter y 0 a 25 % en peso de otros monómeros; referido al peso total de los productos de alcoxilación (2).
- 30 7.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que el iniciador (1) se selecciona a partir de polieteroles, polioles de policarbonato y carbonatos de poliéter, y el iniciador (2) se selecciona preferentemente a partir de butanol, etanol o etilhexanol.
- 8.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que la composición comprende al menos producto de alcoxilación (1) y producto de alcoxilación (2), correspondiendo el producto de alcoxilación (1) obtenible a partir del iniciador (1) a la Fórmula (I), y correspondiendo el producto de alcoxilación (2) obtenible a partir del iniciador (2) a la Fórmula (IIa):

35 $M_i D_j T_k Q_l UR_u AP_v$ Fórmula (I)

no estando los fragmentos M, D, T, Q unidos entre sí, sino a través de los grupos UR y/o AP conjuntamente, y no estando los grupos UR y AP unidos entre sí, sino correspondientemente a través de los fragmentos M, D, T o Q conjuntamente,

40 $i = 0$ a 16,

$j = 0$ a 10,

$k = 0$ a 6,

$l = 0$ a 4,

$u = 0$ a 17,

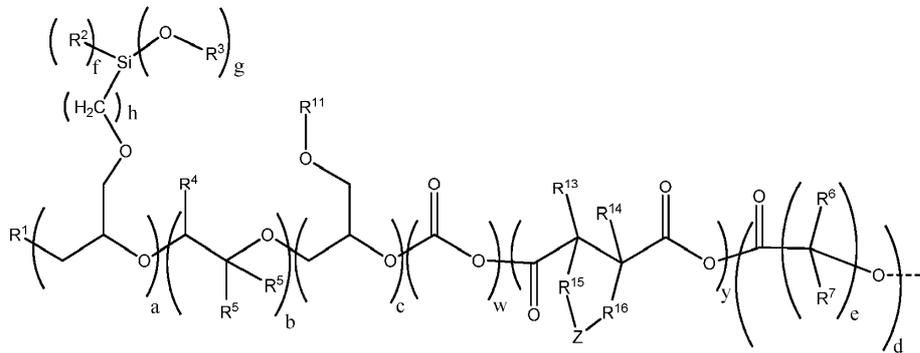
v = 0 a 6,

con la condición de que $i + j + k + l$ sea $> = 1$,

M es, independientemente entre sí, un resto hidrocarburo que porta un radical oxígeno con un peso molecular numérico mínimo de 32 g/mol, que puede estar interrumpido, en caso dado, por heteroátomos,

5

o un resto de la Fórmula (Ia) o de la Fórmula (Ib) o de la Fórmula (Ic), con



10 Fórmula (Ia)

siendo

a = 0 a 100,

b = 1 a 1000,

15 c = 0 a 200,

d = 0 a 200,

w = un número entero de 0 a 200,

y = un número entero de 0 a 500,

e = 1 a 10,

20 f = 0 a 2

g = 1 a 3

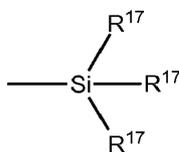
con la condición de que $g + f = 3$, y g sea al menos igual a 1,

h = 0 a 10,

25 y con la condición de que las diferentes unidades monoméricas de los fragmentos con los índices a, b, c, d, w e y puedan presentar estructura en bloques entre sí, o bien estar sujetas a una distribución estadística, y además sean libremente permutables, no debiendo seguirse los índices w e y respectivamente a sí mismos o al otro grupo en cada caso,

y siendo

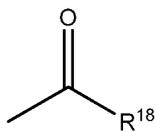
- R¹ = independientemente entre sí un resto hidrocarburo orgánico saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede contener como heteroátomos O, S y/o N,
- R² = independientemente entre sí un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono,
- 5 R³ = independientemente entre sí un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono,
- R⁴ = independientemente entre sí un radical hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o alcarilo,
- o R⁴ y uno de los restos R⁵ pueden formar conjuntamente un anillo, que incluye los átomos a los que están unidos R⁴ y R⁵, este anillo contiene preferentemente 5 a 8 átomos de carbono,
- 10 R⁵ = independientemente entre sí un radical hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono,
- R⁶ y R⁷ = independientemente entre sí un radical hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o alcarilo y/o un grupo alcoxi,
- R¹¹ = independientemente entre sí un resto hidrocarburo saturado o insaturado, alifático o aromático, con 2 a 30 átomos de C, en especial 24 átomos de C, que está sustituido en caso dado, preferentemente se trata de un grupo alquilo con 1 a 16 átomos de carbono, de modo especialmente preferente con 6 a 12 átomos de carbono, cuya cadena puede estar interrumpida por oxígeno y puede portar grupos funcionales adicionalmente,
- 15
- R¹³, R¹⁴ = independientemente entre sí hidrógeno y/o un resto orgánico, preferentemente grupos alquilo, alquenido, alquilideno, alcoxi, arilo y/o aralquilo, o en caso dado también pueden no estar presentes R¹³ y/o R¹⁴, estando presente un doble enlace C=C en lugar de los restos R¹³ y R¹⁴ si R¹³ y R¹⁴ no están presentes, el fragmento puente Z puede estar o no presente, si el fragmento puente Z no está presente,
- 20
- R¹⁵ y R¹⁶ = independientemente entre sí, hidrógeno y/o un resto orgánico, preferentemente grupos alquilo, alquenido, alquilideno, alcoxi, arilo y/o aralquilo, no estando presente el respectivo resto geminal para el caso de que uno de los restos R¹³ o R¹⁴ no esté presente (es decir, R¹⁵ si R¹³ no está presente y R¹⁶ si R¹⁴ no está presente) un resto alquilideno, preferentemente metilideno (=CH₂),
- 25
- si el fragmento puente Z está presente,
- R¹⁵ y R¹⁶ = son restos hidrocarburo, que están unidos de manera cicloalifática o aromática a través del fragmento Z, representando Z un resto alquileno o alquenileno divalente, que puede estar sustituido adicionalmente,
- 30



Fórmula (Ib)

siendo

- 35 R¹⁷ = independientemente entre sí un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, en caso dado sustituido adicionalmente, con 1 a 30 átomos de carbono, un grupo arilo o alcarilo,



Fórmula (Ic)

siendo

- 5 R^{18} = independientemente entre sí un grupo alquilo o arilo bienlazante lineal o cíclico, saturado o insaturado, que puede estar sustituido,

y considerándose para los fragmentos D, T y Q:

D es un resto poliéter $-(D^A)_t-D^X$ con t igual a 2,

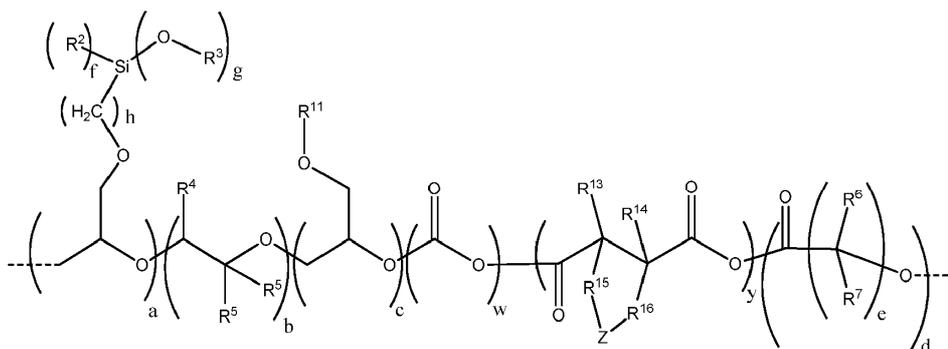
- 10 T es un resto poliéter $-(D^A)_t-D^X$ con t igual a 3 y

Q es un resto poliéter $-(D^A)_t-D^X$ con t igual a 4,

con

- 15 D^X es un resto hidrocarburo orgánico t-valente funcional, saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede contener como heteroátomos O, S, Si y/o N, estando unido cada uno de los restos D^A al resto D^X mediante enlace covalente,

y siendo D^A un fragmento de la Fórmula (II)

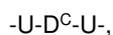


- 20 Fórmula (II)

con a hasta h, wx e y y R^2 hasta R^{16} , independientemente entre sí, definidos como en la Fórmula (Ia),

con la condición de que la suma de todos los índices de las Fórmulas (Ia) y (II) sea igual o mayor que 1,

UR son, independientemente entre sí, restos divalentes iguales o diferentes de la Fórmula



- 25 o un resto monovalente de la forma D^D-U- ,
o un resto trivalente de la forma $D^E U_3$,

o un resto tetravalente de la forma $D^F U_4$,
siendo

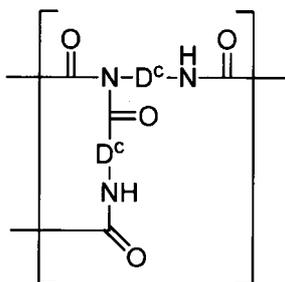
U un grupo $-C(O)-NH-$, que está unido a través de nitrógeno a D^C , D^E , D^F , o bien D^D , y

5 D^C independientemente entre sí un resto hidrocarburo divalente sustituido o no sustituido, lineal o ramificado, saturado o insaturado con 1 a 30 átomos de carbono, seleccionado a partir de restos alquilo, alquenilo, arilo o alcarilo, que puede estar interrumpido, en caso dado, por heteroátomos como O, N y/o S, y

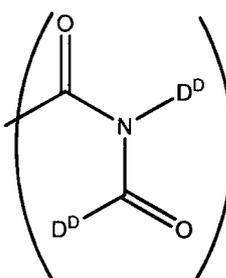
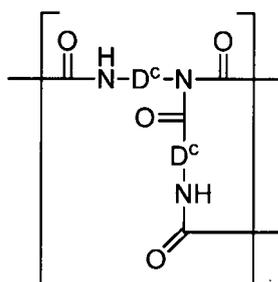
10 D^D independientemente entre sí un resto hidrocarburo monovalente sustituido o no sustituido, lineal o ramificado, saturado o insaturado con 1 a 30 átomos de carbono, seleccionado a partir de restos alquilo, alquenilo, arilo o alcarilo, que puede estar interrumpido, en caso dado, por heteroátomos como O, N y/o S, y/o puede portar otros grupos funcionales, y D^E independientemente entre sí un resto hidrocarburo trivalente sustituido o no sustituido, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 30 átomos de carbono, seleccionado a partir de restos alquilo, alquenilo, arilo o alcarilo, que puede estar interrumpido, en caso dado, por heteroátomos como O, N y/o S, y/o puede portar otros grupos funcionales, y

15 D^F independientemente entre sí, un resto hidrocarburo tetravalente sustituido o no sustituido, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 30 átomos de carbono, seleccionado a partir de restos alquilo, alquenilo, arilo o alcarilo, que puede estar interrumpido, en caso dado, por heteroátomos como O, N y/o S, y/o puede portar otros grupos funcionales, y

20 AP son, independientemente entre sí, restos iguales o diferentes de la fórmula general (IIIa), (IIIb) o (IIIc)



Fórmula (IIIa)

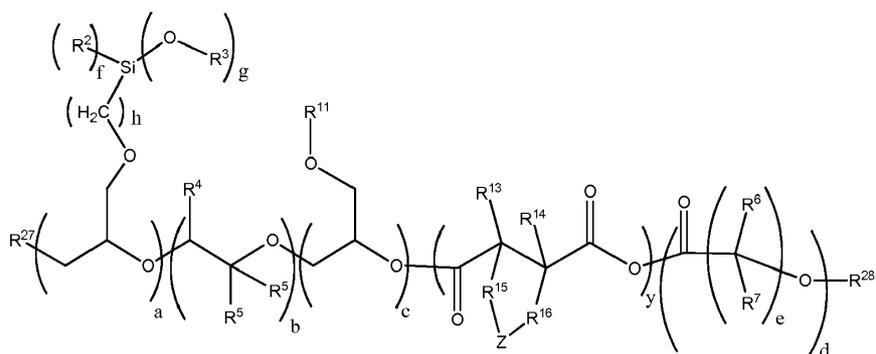


Fórmula (IIIb)

Fórmula (IIIc)

25 o para el caso de que se empleen poliisocianatos con las unidades estructurales D^E y/o D^F , adicionalmente elementos estructurales análogos a la Fórmula (IIIa) y/o (IIIb), haciéndose reaccionar adicionalmente las tres unidades uretano que están unidas a D^E , o bien las cuatro unidades uretano que están unidas a D^F , independientemente entre sí, en su totalidad o parcialmente para dar unidades estructurales alofanato, como se representa en la parte superior de las Fórmulas (IIIa) y (IIIb),

y con producto de alcoxilación (2) de la Fórmula (IIa)



Fórmula (IIa)

siendo

a = 1 a 100,

5 b = 1 a 200,

c = 0 a 100,

d = 0 a 100,

w = 0 a 100,

y = 0 a 50,

10 e = 1 a 10,

f = 0 a 2

g = 1 a 3

con la condición de que $g + f = 3$

h = 0 a 10,

15 con la condición de que los grupos con los índices a, b, c, d e y sean libremente permutables a través de la cadena molecular, no debiendo seguir el grupo con el índice y a sí mismo en cada caso,

con la condición de que las diversas unidades monoméricas, tanto de los fragmentos con los índices a, b, c, d e y, puedan presentar estructura en bloques entre sí, pudiéndose presentar los bloques individuales también varias veces y pudiendo éstos estar distribuidos estadísticamente entre sí, o bien estar sujetos a una distribución estadística y además ser libremente permutables entre sí, en el sentido de poderse disponer en cualquier orden, con la limitación de que los grupos con los índices w e y respectivamente no se sigan a sí mismos en cada caso,

20

con los restos R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^{11} , R^{13} , R^{14} , R^{15} y R^{16} como se definen en la Fórmula (Ia)

y siendo

25 $R^{27} =$ independientemente entre sí un resto hidrocarburo orgánico saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede contener como heteroátomos O, S y/o N, el resto hidrocarburo contiene preferentemente 1 a 50 átomos de carbono, preferentemente 2, 3 o 4 a 30 átomos de carbono,

los restos R^{27} resultan preferentemente de alcoholes monovalentes, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, iso-butanol, terc-butanol, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (Texanol de Exxon), octanol, 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, decanol, dodecanol, alcohol graso C_{12}/C_{14} , fenol, todos los isómeros de constitución de

cresol, alcohol bencílico, alcohol esteárico, de modo especialmente preferente butanol, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (Texanol de Exxon), 2-etilhexanol, alcohol alílico, 1-hexenol o 2-propilheptanol, en especial butanol o alcohol alílico,

R^{28} = independientemente entre sí es hidrógeno o un fragmento unido a través de UR o AP de las Fórmulas (II) o (IIa).

5 9.- Procedimiento para la producción de composiciones que contienen productos de alcoxilación (1) y (2) que comprende los pasos

a. reacción de al menos un iniciador (1) con al menos un óxido de alquileo, y

b. reacción de al menos un iniciador (2) con al menos un óxido de alquileo,

10 tratándose en el caso del iniciador (1) y (2) de compuestos OH-funcionales, y presentando el iniciador (1) un peso molecular mayor que 400 g/mol, tratándose en el caso de valores medios de la media numérica, y presentando el iniciador (2) un peso molecular menor que 400 g/mol,

15 estando constituidos los productos de alcoxilación (1) del iniciador (1) por óxido de alquileo, al menos un epóxido que porta grupos alcoxisililo, y en caso dado otros monómeros, y estando constituidos los productos de alcoxilación (2) del iniciador (2) por óxido de alquileo, y en caso dado al menos un epóxido que porta grupos alcoxisililo y/u otros monómeros.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que el paso b) se efectúa durante la alcoxilación continua del paso a).

11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 o 10, caracterizado por que el peso molecular del iniciador (1) sobrepasa el peso molecular del iniciador (2) al menos en 600 g/mol, preferentemente al menos en 1000 g/mol.

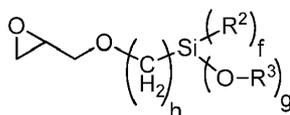
20 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que el iniciador (1) presenta t grupos OH y el iniciador (2) presenta t - 1 grupos OH, con t = 2 a 8, preferentemente 2 a 5.

13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 12, que comprende los pasos

25 c. reacción de al menos un iniciador (1) con 10 a 97 % en peso de óxido de propileno, 0 a 60 % en peso de óxido de etileno, 0 a 25 % en peso de alcoxisililalquilglicidiléter y 0 a 25 % en peso de otros monómeros, referido al peso total de monómeros empleados,

d. reacción de al menos un iniciador (2) con 10 a 97 % en peso de óxido de propileno, 0 a 60 % en peso de óxido de etileno, 0 a 25 % en peso de alcoxisililalquilglicidiléter y 0 a 25 % en peso de otros monómeros, referido al peso total de monómeros empleados.

30 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 13 para la elaboración de productos de alcoxilación según la Fórmula (I) o la Fórmula (IIa) según la reivindicación 10, caracterizado por que se hacen reaccionar al menos un compuesto de la fórmula general (V)



Fórmula (V)

35 con f, g, h, R^2 y R^3 según la Fórmula (Ia) y (IIa), y en caso dado al menos un óxido de alquileo.

15.- Composición endurecible que contiene al menos una composición según una de las reivindicaciones 1 a 8 y al menos un catalizador de endurecimiento.