

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 405**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/10** (2006.01)

**C08G 65/326** (2006.01)

**C08G 18/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2015 PCT/US2015/064148**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2016 WO16105914**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2015 E 15820358 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 3237477**

54 Título: **Método de hidrosililación**

30 Prioridad:  
**22.12.2014 US 201462095595 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.06.2020**

73 Titular/es:  
**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:  
**BENAVIDES, RAFAEL;  
BABB, DAVID, A.;  
SCHAEFER, MATHIAS;  
FONTANELLA, PATRICK;  
HEATH, WILLIAM, H. y  
LI, WENWEN, W.**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 767 405 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

## Método de hidrosililación

Esta invención se refiere a métodos para formar compuestos de organosilicona por hidrosililación de compuestos olefínicos.

5 La hidrosililación es un método por el cual pueden formarse compuestos que tienen enlaces carbono-silicio. En general, el método se lleva a cabo haciendo reaccionar un compuesto de hidruro de sililo con una olefina. La reacción está catalizada. Se utilizan más comúnmente los catalizadores de platino, pero también se sabe que algunos compuestos de rodio y níquel catalizan la reacción. Véase, p. ej., las patentes de EE.UU. N<sup>os</sup>. 2,823,218, 3,220,972 y 5,359,113.

10 Recientemente, se ha desarrollado un interés en preparar compuestos de poliéter que contengan grupos silano hidrolizables. Puede utilizarse una reacción de hidrosililación para prepararlos, con los materiales de partida siendo un poliéter que tiene tanto un grupo hidroxilo como un grupo alilo, y un hidruro de (di)alcoxi(di)alquilsilano. El poliéter hidrosililado así obtenido puede acoplarse, por ejemplo, mediante reacción con un poliisocianato y luego un polioli, para formar un poliéter que contiene múltiples grupos silano hidrolizables. Ese producto es útil para preparar productos selladores y adhesivos curables por humedad. Se describen estos productos y métodos para prepararlos, por ejemplo, en los documentos WO 2011/150161, WO2012/003216, WO 2012/003187 y US 2014/0100348.

15 De acuerdo con estas referencias, la reacción de hidrosililación puede llevarse a cabo de 0 a 150°C, se desfavorece con una temperatura inferior que 0°C debido a una velocidad de reacción lenta y se desfavorecen a temperaturas por encima de 150°C debido a la aparición de reacciones secundarias. En los ejemplos de trabajo de todos estos, excepto en el documento WO 2011/150161, la hidrosililación siempre se realiza a 60°C. En el documento WO 2011/150161, se ejemplifican diversas temperaturas de reacción entre 25°C y 80°C.

20 Todos los documentos WO 2011/150161, WO2012/003216, WO 2012/003187 y US 2014/0100348 describen conversiones altas (a veces expresadas como "eficiencias de hidrosililación") de los materiales de partida. La eficiencia de conversión se relaciona con el grado en el que las materias primas (normalmente el grupo alilo del poliéter de partida) se consumen en la reacción. Sin embargo, una alta eficiencia de conversión no significa un alto rendimiento del producto deseado, que es un asunto completamente diferente y que es más importante como un asunto económico. De hecho, las reacciones de hidrosililación realizadas bajo las condiciones descritas en los ejemplos de estas referencias están plagadas de rendimientos pobres del poliéter alcohol terminado en sililo deseado. Aunque uno o ambos de los reaccionantes de partida se consumen en la reacción, las reacciones secundarias convierten gran parte del poliéter de partida lejos del producto deseado. Aunque las conversiones son altas, los rendimientos del producto son decepcionantemente bajos.

25 Entre los productos secundarios no deseados están los materiales de alto peso molecular, que a veces se denominan como "materiales pesados". Estos tienen pesos moleculares aproximadamente el doble (o más) que los del producto pretendido, y se cree que se forman en una reacción de acoplamiento en la que las especies que contienen silicona (o el hidruro de sililo de partida o algún producto de reacción del mismo) reaccionan con los grupos hidroxilo de dos moléculas de poliéter. Esta reacción de acoplamiento consume los grupos hidroxilo del poliéter, por lo que las especies de alto peso molecular no son reactivas con los grupos isocianato y, entonces no pueden participar en reacciones posteriores para producir el producto deseado. Esto afecta de manera desventajosa a la distribución del peso molecular y la funcionalidad del producto final. Además, los materiales de alto peso molecular generalmente no participan en las reacciones de curado.

35 Otro problema con los procesos anteriores es que se sabe que el catalizador de platino es sensible al agua y, por esa razón, la reacción se ha llevado a cabo en presencia de niveles de agua muy pequeños, normalmente 100 ppm o menos basado en el peso del poliéter de partida. Ya que, como productos comerciales, la materia prima de poliéter generalmente contiene significativamente más agua que eso, ha sido necesario secar los poliéteres para reducir los niveles de agua. Debido a que los polioles son higroscópicos en diversos grados, el secado es difícil, normalmente conlleva calentamiento a presión subatmosférica durante varias horas. Esto aumenta significativamente el tiempo y los gastos de producción del producto.

40 Otro problema más con los procesos anteriores es que a veces se requieren tiempos de reacción muy largos para obtener conversiones altas. En algunos casos, no se obtienen en absoluto conversiones altas a pesar de los tiempos de reacción prolongados.

Lo que se desea es un proceso para hidrosililar alcoholes insaturados, especialmente poliéter polioles insaturados, para producir alcoholes terminados en alcoxisililo a velocidades de reacción rápidas y altos rendimientos para el producto deseado. En particular, se desea proporcionar un proceso en el que, como máximo, solo se produzcan niveles bajos de especies de alto peso molecular.

55 En la presente memoria se describe un proceso de referencia (no dentro del alcance de la invención) para producir un alcohol terminado en sililo haciendo reaccionar un alcohol vinil funcional con un hidruro de sililo hidrolizable en presencia de un catalizador de platino, el proceso de referencia comprende las etapas de:

a) calentar el alcohol vinil funcional a una temperatura de 40 a 65°C, después

b) añadir el catalizador de platino y de 0,8 a 1,1 moles del hidruro de sililo hidrolizable por mol de alcohol vinil funcional al alcohol vinil funcional calentado para formar una mezcla de reacción; después

5 c) hacer reaccionar la mezcla de reacción bajo condiciones tales que al menos parte del alcohol vinil funcional y al menos parte del hidruro de sililo hidrolizable reaccionen para formar el alcohol terminado en sililo, en donde la temperatura de la mezcla de reacción aumenta al menos parcialmente debido al calor de reacción exotérmico por encima de 75°C pero no mayor que 100°C, y después

10 d) tras la conversión del 90 al 99% de los grupos vinilo del alcohol vinil funcional, enfriar la mezcla de reacción a una temperatura de 65°C o por debajo, por lo que después de la etapa d) la conversión del alcohol vinil funcional es al menos el 90% y la cantidad de impurezas de alto peso molecular no es mayor que el 10% del peso combinado de las cantidades de partida de alcohol vinil funcional e hidruro de sililo hidrolizable.

15 Este proceso de referencia (no dentro del alcance de la invención) proporciona las ventajas de obtener una velocidad de reacción rápida junto con la formación solo de cantidades pequeñas y tolerables de impurezas de alto peso molecular. A diferencia de los procesos anteriores, no es necesario el control estricto sobre la reacción exotérmica durante las etapas iniciales de la reacción. Esta es una ventaja muy significativa, en particular a gran escala (como en el equipo de producción industrial) en el que las medidas necesarias para ejercer un estrecho control sobre la reacción exotérmica son difíciles y costosas hasta el punto de no ser prácticas. En este proceso, se permite que la temperatura aumente debido al calor de reacción exotérmico hasta tan alta como 100°C, lo que facilita velocidades de reacción rápidas y tiempos de ciclo cortos. Se aplica el enfriamiento con una conversión del 90 al 99%, lo que acorta más el tiempo del ciclo y se cree que favorece la producción de bajas cantidades de impurezas.

20 En un primer aspecto, la invención proporciona un proceso para producir un alcohol terminado en sililo haciendo reaccionar un alcohol vinil funcional con un hidruro de sililo hidrolizable en presencia de un catalizador de platino, el proceso comprende las etapas de:

25 a) formar una mezcla calentada de un alcohol vinil funcional y 150 a 2000 ppm de agua basada en el peso del alcohol vinil funcional, cuya mezcla calentada tiene una temperatura de 40 a 80°C, después

b) añadir el catalizador de platino y de 0,8 a 1,1 moles del hidruro de sililo hidrolizable por mol de alcohol vinil funcional a la mezcla calentada para formar una mezcla de reacción; y después

30 c) hacer reaccionar la mezcla de reacción bajo condiciones que incluyen una temperatura de 70 a 100°C tal que al menos parte del alcohol vinil funcional y al menos parte del hidruro de sililo hidrolizable reaccionen para formar el alcohol terminado en sililo, en donde la conversión del alcohol vinil funcional es al menos el 90% y la cantidad de impurezas de alto peso molecular no es mayor que el 10% del peso combinado de las cantidades de partida de alcohol vinil funcional e hidruro de sililo hidrolizable.

35 Sorprendentemente, la presencia de 150 a 2000 ppm de agua no solo se puede tolerar en el proceso, sino que también proporciona importantes beneficios. Las velocidades de reacción son rápidas y los tiempos de ciclo son cortos a pesar de la presencia del agua. Además, se ha encontrado que la presencia de agua suprime la formación de impurezas de alto peso molecular. Esto hace el proceso más tolerante a las temperaturas más altas que se desean para obtener velocidades de reacción rápidas y tiempos de ciclo cortos, pero que también se cree que contribuyen a la formación de impurezas de alto peso molecular. Por lo tanto, se ha encontrado que la presencia del agua conduce a un proceso rápido con altas conversiones y en el que solo se forman pequeñas cantidades de impurezas de alto peso molecular. Otra ventaja es que puede evitarse el secado riguroso de los materiales de partida, lo que conduce a una reducción más significativa en los costos y los tiempos de ciclo.

40 El alcohol vinil funcional de partida es un compuesto que tiene al menos un grupo vinilo ( $H_2C=CR-$ , donde R es hidrógeno, un alquilo o arilo no sustituido o sustituido de forma inerte) y al menos un grupo hidroxilo. R es preferiblemente hidrógeno. Un sustituyente inerte es uno que no reacciona bajo las condiciones de la(s) reacción(es) de formación de alcohol terminada(s) en sililo. El alcohol vinil funcional de partida tiene preferiblemente uno o dos, preferiblemente uno, grupos vinilo. El grupo vinilo es preferiblemente un grupo alilo, es decir, un grupo que tiene la forma



50 donde cada R es como se definió anteriormente, y todos los restos R pueden ser iguales o diferentes. En casos especialmente preferidos, cada R es hidrógeno.

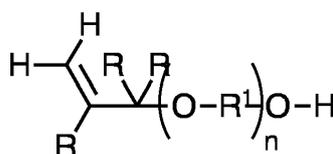
55 El alcohol vinil funcional de partida puede tener, por ejemplo, uno a cuatro, preferiblemente uno a dos y aún más preferiblemente un grupo hidroxilo. El(los) grupo(s) hidroxilo preferiblemente no está(n) unido(s) directamente a un átomo de carbono de un grupo vinilo. Ejemplos de alcoholes vinil funcionales incluyen alcohol vinílico, alcohol alílico, alcohol metilalílico, trimetilolpropano monoalil éter, trimetilolpropano dialil éter, glicerol monoalil éter, glicerol dialil éter, hidroxietil acrilato, hidroxietil metacrilato, un polibutadieno terminado en hidroxilo y similares.

En ciertas realizaciones, el alcohol vinil funcional es un poliéter alcohol vinil funcional. El grupo vinilo de dicho poliéter alcohol vinil funcional es preferiblemente terminal, estando en un extremo de una cadena de poliéter en lugar de estando colgante. Como antes, el(los) grupo(s) vinilo son preferiblemente alílicos. El(los) grupo(s) hidroxilo son preferiblemente terminales en lugar de colgantes, y son preferiblemente alifáticos. Los grupos hidroxilo pueden ser primarios, secundarios o terciarios, aunque se prefieren los grupos hidroxilo primarios y secundarios.

La cadena de poliéter puede ser un polímero de uno o más compuestos de oxirano que no contienen insaturación alifática carbono-carbono. Ejemplos de tales oxiranos incluyen óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, tetrahidrofurano, óxido de 1,2-hexeno, óxido de 1,2-octeno y óxido de estireno. Si es un copolímero, el copolímero puede ser aleatorio y/o tipo bloque. Preferiblemente, la cadena de poliéter es un polímero de óxido de 1,2-propileno, un polímero de óxido de etileno, o un copolímero aleatorio o de bloque de 70-99,5% en peso de óxido de 1,2-propileno y correspondientemente de 0,5 a 30% en peso de óxido de etileno.

El poliéter alcohol vinil funcional puede tener un peso molecular promedio en número de 500 a 10.000. En algunas realizaciones, su peso molecular promedio en número es de 500 a 6000, 600 a 3000 o 750 a 1500.

Tales poliéteres alcohol vinil funcional pueden corresponder a la estructura:



donde cada R se define antes, cada R<sup>1</sup> es independientemente alquileo o alquileo sustituido de forma inerte, y n es al menos 2. Como antes, cada R es preferiblemente hidrógeno. R<sup>1</sup> es preferiblemente etileno (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), propileno (o -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- o -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-) o una mezcla de etileno y propileno. N preferiblemente es tal que el poliéter alcohol vinil funcional tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 10.000, preferiblemente de 500 a 6000, 600 a 3000 o 750 a 1500.

El poliéter vinil funcional se prepara convenientemente polimerizando el(los) compuesto(s) de oxirano en presencia de un iniciador alcohólico que tiene uno o más grupos hidroxilo y uno o más sitios de insaturaciones vinilo. El iniciador alcohólico puede ser, por ejemplo, cualquiera de los alcoholes vinil funcionales mencionados anteriormente, siendo preferidos aquellos que tienen grupos alilo. La polimerización puede realizarse en presencia de un catalizador de polimerización tal como un hidróxido de metal alcalino (especialmente hidróxido de potasio) o un complejo catalizador de cianuro de metal doble tal como un complejo catalizador de hexacianocobaltato de zinc.

El hidruro de sililo hidrolizable tiene al menos un enlace silicio-hidrógeno, y preferiblemente exactamente uno, y al menos un sustituyente hidrolizable unido directamente a un átomo de silicio. Puede haber, por ejemplo, 1 a 8, 1 a 6, 2 a 6 o 2 a 4 sustituyente(s) hidrolizable(s). El(los) sustituyente(s) hidrolizable(s) puede(n) ser, por ejemplo, halógeno (tal como cloro), alcoxi, aciloxi, cetoximato, amino, amido, amida de ácido, aminoxi, mercapto o alquenilo. Se prefiere(n) entre estos el(los) sustituyente(s) alcoxi. Compuestos de hidruro de sililo hidrolizables adecuados incluyen los compuestos descritos en los párrafos [0025]-[0028] del documento WO 2012/003216.

Compuestos de hidruro de sililo hidrolizable específicos incluyen triclorosilano, metildiclorosilano, dimetildiclorosilano, fenildiclorosilano, trimetilsiloximetilclorosilano, 1,1,3,3-tetrametil-1-bromodisiloxano, trimetoxisilano, trietoxisilano, metildietoxisilano, metildimetoxisilano, fenildimetoxisilano, trimetilsiloximetilmetoxisilano, trimetilsiloxidietoxisilano, metildiacetoxisilano, fenildiacetoxisilano, triacetoxisilano, trimetilsiloximetilacetoxisilano, trimetilsiloxidiacetoxisilano, bis(dimetilcetoximato)metilsilano, bis(ciclohexilcetoximato)metilsilano, bis(dietilcetoximato)trimetilsiloxisilano, bis(metiletilcetoximato)metilsiloxano, tris(acetoxamato)siloxano y metilisopropeniloxisilano. Entre estos, se prefieren metildimetoxisilano, trimetoxisilano, metildietoxisilano, trietoxisilano, triclorosilano y metildiclorosilano de acuerdo con la reactividad favorable y facilidad de manejo.

El catalizador de platino puede ser, por ejemplo, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O, un complejo de platino-divinilsiloxano, un complejo de platino-olefina, platino metálico y similares. En algunas realizaciones, el platino se proporciona en el estado de valencia cero, o puede convertirse al estado de valencia cero durante el proceso. El complejo de platino-divinilsiloxano es un compuesto que resulta de la coordinación de un siloxano que contiene vinilo, polisiloxano o siloxano cíclico, como un ligando, a un átomo de platino. El ligando puede ser, por ejemplo, 1,1,3,3-tetrametil-1,3-divinilsiloxano. El complejo platino-olefina es un compuesto que resulta de la coordinación de una olefina, como un ligando, a un átomo de platino. Ejemplos de ligandos olefínicos son 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno y 1,5-ciclooctadieno. Un catalizador de platino de particular interés es el catalizador de Karstedt, que es un compuesto de platino diviniltetrametilsiloxano, normalmente suministrado en un disolvente u otro portador líquido.

#### 50 El proceso de referencia (no dentro del alcance de la invención)

En el proceso de referencia, se calienta el alcohol vinil funcional a una temperatura de 40 a 65°C (etapa a)).

En la etapa b) del proceso de referencia, se añaden el catalizador de platino y de 0,8 a 1,1 moles del hidruro de sililo

hidrolizable por mol de alcohol vinil funcional al poliéter vinil funcional calentado para formar una mezcla de reacción. Una cantidad preferida es hasta 1,02 moles y una cantidad más preferida es hasta 1,0 mol, por mol de alcohol vinil funcional. Se prefiere evitar un exceso del hidruro de sililo hidrolizable debido al coste del reactivo y la posibilidad de reacciones secundarias no deseadas.

- 5 Cuando el alcohol vinil funcional contiene la insaturación alilo, normalmente se isomeriza una parte de la insaturación alilo a un grupo propenilo ( $\text{CH}_3\text{-CH=CR-}$ ) bajo las condiciones de reacción. Normalmente, se ha encontrado que se isomeriza 10 a 25, especialmente 10 a 18%, de la insaturación alilo. La insaturación interna del grupo propenilo es mucho menos reactiva hacia el hidruro de sililo que la insaturación alilo o vinilo, y en la mayor parte pasará a través del proceso sin reaccionar más. En tales casos, la cantidad de hidruro de sililo hidrolizable proporcionado al proceso
- 10 generalmente se reduce para explicar la cantidad esperada de isomerización. Por lo tanto, cuando el alcohol de partida contiene la insaturación alilo, una cantidad preferida es 0,75 a 0,9 moles del hidruro de sililo por mol de alcohol de partida y una cantidad más preferida es 0,82 a 0,9 moles del hidruro de sililo por mol de alcohol de partida. Esto lleva la cantidad molar del hidruro de sililo próxima a la estequiometría que se espera en relación con la parte del alcohol vinil funcional que reacciona con el hidruro de sililo.
- 15 Se proporciona una cantidad catalítica del catalizador de platino a la reacción. A menudo se obtienen velocidades de reacción comercialmente adecuadas cuando está presente suficiente catalizador para proporcionar al menos 10 partes en peso de platino por millón de partes en peso de alcohol vinil funcional de partida. El catalizador puede proporcionar al menos 50 o al menos 100 partes por millón de platino sobre la misma base, y puede proporcionar hasta 5000, hasta 2000, hasta 1000, hasta 500 o hasta 250 partes por millón de platino sobre la misma base .

- 20 La mezcla de reacción puede contener solo los tres ingredientes (alcohol vinil funcional, hidruro de sililo y catalizador) enumerados anteriormente, o puede contener opcionalmente uno o más ingredientes adicionales. La mezcla de reacción puede incluir un disolvente. El disolvente, si está presente, puede ser un hidrocarburo tal como, por ejemplo, hexano, ciclohexano, heptano, octano, decano, dodecano, benceno, tolueno, xileno o dodecibenceno. El disolvente puede ser un compuesto halogenado tal como cloroformo, cloruro de metileno, clorobenceno y o-diclorobenceno o un compuesto de éter tal como dietil éter, tetrahidrofurano, etilenglicol dimetil éter y similares. Pueden utilizarse mezclas
- 25 de cualquiera de dos o más de los disolventes anteriores. El disolvente no debe ser reactivo con los materiales de partida bajo las condiciones del proceso.

- Si está presente el agua en el proceso de referencia, preferiblemente está presente en una cantidad de no más de 1000 partes por millón, y más preferiblemente no más de 500 o no más de 200 partes por millón, basado en el peso
- 30 del alcohol terminado en vinilo. Cualquiera de los materiales de partida, en particular el alcohol terminado en vinilo, pueden secarse, si es necesario, para eliminar el agua, antes de realizar el proceso. El proceso se realiza preferiblemente bajo condiciones que excluyen el agua adicional del recipiente de reacción que incluye, por ejemplo, realizarlo en un recipiente cerrado bajo una atmósfera sustancialmente anhidra.

- En la etapa c) del proceso de referencia, el alcohol vinil funcional y el hidruro de sililo hidrolizable reaccionan para
- 35 formar un alcohol terminado en sililo. La reacción generalmente comenzará espontáneamente tras la mezcla de los materiales de partida y el catalizador. La reacción se lleva a cabo bajo condiciones tales que la temperatura de la mezcla de reacción aumenta por encima de 75°C pero no mayor que 100°C. En realizaciones específicas, la temperatura aumenta de 75°C a 95°C, de 75°C a 90°C o de 80°C a 90°C. La reacción es exotérmica y, por lo tanto, el calor exotérmico de reacción producirá un aumento en la temperatura de la mezcla de reacción.

- 40 En algunos casos, el calor exotérmico de reacción es por sí mismo suficiente para producir el aumento en la temperatura antes mencionado. En tales casos, es innecesario e incluso indeseable aplicar un calentamiento adicional a la mezcla de reacción e incluso puede ser necesario proporcionar enfriamiento para evitar que la mezcla de reacción se sobrecaliente.

- Si el calor de reacción exotérmico es por sí mismo insuficiente para lograr el aumento de temperatura necesario, puede proporcionarse un calentamiento adicional. El calor de reacción exotérmico puede ser en sí mismo insuficiente para
- 45 lograr el aumento de temperatura en realizaciones específicas debido a diversos factores, que incluyen la selección de materiales de partida particulares, algunos de los cuales pueden reaccionar menos exotérmicamente que otros; la cantidad y tipo de catalizador; la velocidad de adición del hidruro de sililo hidrolizable; efectos de masa, en particular la presencia de un disolvente que aumenta la masa de la mezcla de reacción y, por lo tanto, reduce el grado del
- 50 aumento de temperatura por una cantidad dada de calor exotérmico; y otros efectos de disipación de calor tales como la masa y la capacidad calorífica de la mezcla de reacción y la del recipiente de reacción. Como se apreciará, estos y otros factores pueden seleccionarse en combinación, junto con el calentamiento y/o enfriamiento aplicados, para lograr la temperatura de reacción deseada.

- En realizaciones preferidas, la mezcla de reacción alcanza la temperatura antes mencionada en 20 minutos, preferiblemente en 10 minutos y más preferiblemente en 5 minutos desde el comienzo de la etapa b).
- 55

Para reducir o evitar que se produzca un sobrecalentamiento localizado, en particular en procesos discontinuos en los que se mezclan y reaccionan grandes volúmenes de materiales de partida, se prefiere agitar la mezcla de reacción durante las etapas b) y c). La agitación puede realizarse de cualquier manera adecuada, tal como revolviendo,

agitando, aplicando energía ultrasónica, pasando la mezcla de reacción a través de un dispositivo de mezcla, como un mezclador estático, y similares.

5 Durante la etapa c), el alcohol vinil funcional y al menos parte del hidruro de sililo hidrolizable reaccionan para formar el alcohol terminado en alcoxisililo. En el proceso de referencia, se permite proceder la reacción a la temperatura antes mencionada hasta que la conversión de los grupos vinilo del alcohol vinil funcional alcance de 90 a 99%, antes de llevar a cabo la etapa d). "Conversión" en el contexto de esta invención significa la reacción de los grupos vinilo, e incluye, por ejemplo, la reacción de los grupos vinilo con el hidruro de sililo hidrolizable, así como otras reacciones que dan como resultado la desaparición de los grupos vinilo, tal como la isomerización de los tipos alilo a grupos propenilo descritos anteriormente. En realizaciones específicas, la conversión de grupos vinilo es de 90 a 98%, de 92 a 98%, de 95 a 98%, de 92 a 97% o de 92 a 95%. Al lograr tales conversiones, la mezcla de reacción se enfría a una temperatura de 65°C o inferior.

La conversión puede seguirse analíticamente utilizando métodos de RMN de protones.

15 La etapa de enfriamiento d) se realiza preferiblemente lo antes posible después de que la conversión alcance los intervalos antes mencionados. La conversión normalmente no procede al 100%, sino que en cambio alcanza generalmente una meseta en uno o más de los intervalos antes mencionados, después de lo cual la conversión procede lentamente, tal como menos del 3% por minuto, menos del 2% por minuto o menos del 1% por minuto (basado en la cantidad de alcohol vinil funcional de partida). La etapa de enfriamiento d) comienza preferiblemente cuando se presenta tal meseta en la tasa de conversión. Se prefiere completar la etapa de enfriamiento d) en 30 minutos, más preferiblemente en 20 minutos, aún más preferiblemente en 10 minutos e incluso más preferiblemente no más de 5 minutos después de que la conversión de vinilo alcance el 90%, pero antes de que la conversión supere el 99%. A medida que se realiza la etapa de enfriamiento, la conversión puede proceder a mayor que el 90%, hasta el 99%, debido a la reacción continua, antes de que la temperatura de la mezcla de reacción se enfríe a 65°C. Puede ocurrir incluso alguna conversión adicional después de que la mezcla de reacción se haya enfriado a estas temperaturas.

25 En la etapa d), la temperatura puede reducirse a no mayor que 50°C y aún más preferiblemente no mayor que 40°C. En algunas realizaciones, estas temperaturas inferiores pueden lograrse en 30, 20, 10 o 5 minutos después de que la conversión alcance el 90%. En algunas realizaciones, la temperatura de la mezcla de reacción puede reducirse al intervalo de 40 a 64°C en la etapa d), y luego puede mantenerse en ese intervalo de temperatura para permitir la conversión adicional del alcohol vinil funcional al producto.

30 El enfriamiento puede lograrse de cualquier manera adecuada. La mezcla de reacción puede combinarse con un material de temperatura inferior. La mezcla de reacción puede ponerse en contacto con una superficie fría. La superficie fría puede ser, por ejemplo, un recipiente enfriado y/o tubos de enfriamiento que contienen un fluido térmico enfriado. Si la reacción se realiza en un recipiente con camisa, puede introducirse un fluido refrigerante en la camisa para enfriar las superficies internas del reactor y la mezcla de reacción.

35 Se ha encontrado que el control de la temperatura durante las etapas a)-d) logra el beneficio de velocidades de reacción rápidas y, correspondientemente, tiempos de ciclo cortos, al tiempo que produce solo niveles bajos y aceptables de impurezas de alto peso molecular. En particular, se cree que el precalentamiento del alcohol terminado en vinilo en la etapa a) y la selección de las temperaturas de reacción en la etapa c) conducen a una rápida conversión de los materiales de partida. Se cree que la etapa de enfriamiento d) es importante para suprimir la formación de impurezas de alto peso molecular. El peso de esas especies de alto peso molecular puede ser no más del 10%, preferiblemente no más del 8%, y a menudo no más del 6% del peso combinado de las cantidades de partida de alcohol vinil funcional e hidruro de sililo hidrolizable. En procesos anteriores, la masa de estas impurezas es a menudo del 15 al 20% o incluso más de la masa combinada de las cantidades de partida de alcohol vinil funcional e hidruro de sililo hidrolizable.

45 La masa o peso de las especies de alto peso molecular es para los fines de esta invención, la masa o peso de todos los productos de reacción que tienen un enlace Si-O-Si y un peso molecular al menos el doble que el alcohol terminado en vinilo de partida. La masa o peso de las especies de alto peso molecular puede determinarse, por ejemplo, utilizando métodos de cromatografía de permeación en gel u otros métodos por los cuales los productos de reacción pueden separarse de acuerdo con la masa y determinar sus respectivos pesos.

50 Después de la etapa d), la mezcla de producto resultante puede purificarse según sea deseable o necesario, por ejemplo, eliminando el catalizador residual, eliminando las impurezas de alto peso molecular, eliminando los materiales de partida sin reaccionar, eliminando otros subproductos de reacción, eliminando cualquier disolvente y similares. Es común dejar las impurezas de alto peso molecular en el producto, ya que la separación es difícil a escala industrial y las cantidades más pequeñas de las mismas que se producen en este proceso a menudo se toleran bien cuando el producto se procesa en productos aguas abajo, incluidos materiales curables por humedad, como se describe abajo.

## 55 El proceso de la invención

El proceso de la invención se lleva a cabo en presencia de 150 a 2000 ppm de agua basada en el peso del alcohol vinil funcional. Sorprendentemente, se ha encontrado que la presencia de estas cantidades de agua suprime la formación de impurezas de alto peso molecular mientras que tienen poco efecto sobre las velocidades de reacción.

Debido al efecto supresor sobre las impurezas pesadas, la presencia de agua permite utilizar temperaturas en cierto modo más altas durante las etapas a) y b). Además, es innecesaria la etapa de enfriamiento d) del proceso de referencia, aunque permanece preferida.

5 En el proceso de la invención, se calienta el alcohol vinil funcional a una temperatura de 40°C hasta tanto como 80°C (etapa a)). En la etapa b), se añaden el catalizador de platino y de 0,8 a 1,0 moles del hidruro de sililo hidrolizable por mol de alcohol vinil funcional al poliéter vinil funcional calentado para formar una mezcla de reacción, como se describe con respecto al proceso de referencia. Las cantidades preferidas en realizaciones en las que el grupo vinilo es alilo (para tener en cuenta la conversión anticipada de algunos de los grupos alilo a grupos propenilo no reactivos) también se describen en el proceso de referencia. La cantidad de catalizador es adecuadamente como se describe con respecto al proceso de referencia. La mezcla de reacción puede contener solo el agua y los otros tres ingredientes enumerados anteriormente, o puede contener opcionalmente uno o más ingredientes adicionales como se describió antes.

15 La cantidad de agua es preferiblemente al menos 200 partes por millón, y puede ser al menos 250 partes por millón, al menos 300 partes por millón o al menos 400 partes por millón, basado en el peso del alcohol terminado en vinilo. La cantidad de agua puede ser de hasta 1500 partes por millón, hasta 1000 partes por millón, hasta 800 partes por millón, hasta 600 partes por millón o hasta 500 partes por millón, sobre la misma base. Como antes, cualquiera de los materiales de partida, en particular el alcohol terminado en vinilo, puede secarse si es necesario para eliminar el agua para lograr estos niveles, antes de realizar el proceso. El proceso se realiza preferiblemente bajo condiciones que excluyen la introducción de agua adicional que incluye, por ejemplo, realizarlo en un recipiente cerrado bajo una atmósfera sustancialmente anhidra.

20 La etapa c) se realiza generalmente de la misma manera como se describe para la etapa correspondiente del proceso de referencia, aunque pueden tolerarse temperaturas en cierto modo más altas, tal como hasta 150°C, hasta 125°C o hasta 110°C con buenos resultados. En realizaciones específicas, la temperatura aumenta de 75°C a 95°C, de 75°C a 90°C o de 80°C a 90°C. La reacción es exotérmica y, por lo tanto, el calor de reacción exotérmico producirá un aumento en la temperatura de la mezcla de reacción. El control de la temperatura en esta etapa puede lograrse utilizando los mismos métodos descritos antes. Como antes, en las realizaciones preferidas, la mezcla de reacción alcanza la temperatura antes mencionada en 20 minutos, preferiblemente en 10 minutos y más preferiblemente en 5 minutos desde el comienzo de la etapa b). También como antes, la agitación puede utilizarse durante las etapas b) y c) para reducir o prevenir el sobrecalentamiento localizado. La etapa c) se realiza hasta que se obtienen las conversiones como se describe con respecto al proceso de referencia.

25 Debido a que se suprime la formación de materiales pesados en el proceso de la invención, el proceso es más tolerante a las temperaturas encontradas en la etapa c), y la mezcla de reacción, por lo tanto, puede mantenerse a esas temperaturas durante un período mayor sin producir grandes cantidades de materiales pesados. Por consiguiente, la etapa de enfriamiento d) como se describe en el proceso de referencia puede demorarse o incluso omitirse si se desea. Por lo tanto, en algunas realizaciones, la mezcla de reacción se mantiene a las temperaturas de la etapa c) hasta que no se vea más conversión del poliéter alcohol terminado en vinilo. En algunas realizaciones, la mezcla de reacción se enfría por debajo de 65°C en 10 horas, en 5 horas, en 2 horas, en 1 hora o en 30 minutos después de que la conversión alcance el 90%, entendiéndose que durante el período intermedio la conversión puede alcanzar el 100% o algún otro máximo. No obstante, se prefiere realizar una etapa de enfriamiento d), y se prefiere especialmente completar dicha etapa de enfriamiento en 20 minutos, en 10 minutos o en 5 minutos después de que la conversión de vinilo alcance el 90%.

35 Como antes, en la etapa de enfriamiento d), si se realiza, la temperatura puede reducirse a no mayor que 50°C, preferiblemente no mayor que 40°C. En algunas realizaciones, estas temperaturas inferiores pueden lograrse en 30, 20, 10 o 5 minutos después de que la conversión de vinilo alcance el 90%. En algunas realizaciones, la temperatura de la mezcla de reacción puede reducirse al intervalo de 40 a 64°C en la etapa d), y luego mantenerse en ese intervalo de temperatura para permitir la conversión adicional del alcohol vinil funcional al producto.

40 Como antes, siguiendo la etapa c) (o la etapa d) si se realiza), la mezcla de producto resultante puede purificarse según sea deseable o necesario, por ejemplo, eliminando el catalizador residual, eliminando las impurezas de alto peso molecular, eliminando los materiales de partida sin reaccionar, eliminando otros subproductos de reacción, eliminando cualquier disolvente, y similares. Es común dejar las impurezas de alto peso molecular en el producto, ya que la separación es difícil a escala industrial y las cantidades más pequeñas de las mismas que se producen en este proceso a menudo se toleran bien cuando el producto se procesa en productos aguas abajo, incluidos materiales curables por humedad como se describe abajo.

#### Utilidad del producto

55 Los productos alcoholes terminados en sililo, en particular los poliéter alcoholes terminados en sililo, son materiales precursores útiles para preparar polímeros reticulables terminados en silano que, a su vez, son útiles en aplicaciones de selladores, adhesivos y recubrimientos. El alcohol terminado en sililo puede estar, por ejemplo, acoplado con un agente de acoplamiento que tiene dos o más grupos que reaccionan con un grupo hidroxilo y forman un enlace con el átomo de oxígeno hidroxilo. Ejemplos de tales agentes de acoplamiento incluyen, por ejemplo, poliisocianatos, ácidos

policarboxílicos, anhídridos de ácido carboxílico, poli(haluros de ácido carboxílico), poliepóxidos y similares.

El alcohol terminado en sililo también puede formarse en un polímero reticulable terminado en silano protegiendo terminalmente primero el grupo hidroxilo con un agente de acoplamiento como se acaba de describir, para formar un compuesto intermedio que tiene un grupo silano y un grupo reactivo hidroxilo libre tal como un grupo isocianato y un grupo carboxilo, o un grupo epoxi. El compuesto intermedio puede entonces acoplarse mediante reacción con otro material que tiene dos o más grupos que reaccionan con el grupo reactivo hidroxilo libre. Este otro material puede ser, por ejemplo, un polioliol, una poliamina y similares, y en algunos casos es un poliéter polioliol o un poliéter terminado en amina. Los polímeros reticulados de silano terminados de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2012/003216 y WO 2013/003061.

- 10 El alcohol terminado en sililo y los polímeros reticulados terminados en silano preparados a partir de ellos forman reticulaciones mediante reacción con agua y, por lo tanto, los selladores, adhesivos y calafateos que contienen esos materiales también son materiales curables por humedad.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no pretenden limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

- 15 Ejemplo 1 y muestra comparativa A

El poliéter alcohol terminado en vinilo utilizado en este y en ejemplos posteriores es un polipropilenglicol monoalil éter que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 800. Contiene un promedio de un grupo alilo y un grupo hidroxilo por molécula. Una muestra de este poliéter alcohol terminado en vinilo se seca hasta un contenido de agua de 740 partes por millón.

- 20 El material seco se carga en un reactor y se calienta bajo nitrógeno a 75°C. Sin más adición de agua, se añade una mezcla de metildimetoxisilano y catalizador de Karstedt al poliéter alcohol calentado, para proporcionar una relación molar de 0,878 moles de silano por mol de poliéter alcohol y una concentración de platino de 200 ppm basada en el poliéter alcohol terminado en vinilo de partida. La temperatura de la mezcla de reacción se eleva a 95°C. Después de 8-10 minutos a esa temperatura (18-20 minutos después de la adición de hidruro de sililo y catalizador), la conversión de vinilo alcanza al menos el 90%, y la mezcla de reacción se enfría a 65°C sumergiendo el reactor en un baño de enfriamiento utilizando agua refrigerada como el fluido refrigerante. La temperatura se reduce a 65°C después de aproximadamente 10 minutos en el baño de enfriamiento y luego más a 60°C. Luego se toma una muestra y se analiza. La conversión de alilo es del 94%. Mediante GPC, el contenido de materiales pesados es menos que el 5% en peso.

- 30 La muestra comparativa A se prepara de la misma manera general como en el ejemplo 1, y utilizando los mismos materiales de partida, excepto que el polipropilenglicol monoalil éter se seca a 86 partes por millón de agua. Este material contiene 14% en peso de materiales pesados.

#### Ejemplo 2 y muestra comparativa B

Las muestras duplicadas del poliéter alcohol terminado en vinilo descrito en el ejemplo 1 se secan a 200 y 400 partes por millón de agua, respectivamente.

- 35 Cada una de las muestras secas se cargan por separado en un reactor y se calientan bajo nitrógeno a 40°C. Sin más adición de agua, se añade una mezcla de metildimetoxisilano y catalizador de Karstedt a los poliéter alcoholes calentados, para proporcionar una relación molar de 0,878 moles de silano por mol de poliéter alcohol y una concentración de platino de 50 ppm basada en el poliéter alcohol terminado en vinilo de partida. La temperatura de cada una de las mezclas de reacción aumenta y se controla a 75°C. Después de aproximadamente el 90% de conversión de los grupos alilo (menos de 10 minutos después de la adición de catalizador y metildimetoxisilano), la mezcla de reacción en cada caso se enfría por debajo de 60°C sumergiendo el recipiente de reacción en un baño refrigerado. El enfriamiento por debajo de 65°C se logra en 15-20 minutos después de la adición del silano y el catalizador. En cada caso, luego se toma la muestra y se analiza. La conversión de alilo es aproximadamente del 95% en cada caso. Mediante GPC, el contenido de materiales pesados es menos que el 5% en peso. Estos ejemplos forman en conjunto el ejemplo 2.

- 50 Para preparar la muestra comparativa B, se secan diferentes muestras del poliéter alcohol terminado en vinilo a 110, 200, 300 y 600 ppm de agua, respectivamente. Cada uno se hace reaccionar por separado con metildimetoxisilano de la misma manera como en el ejemplo 2, excepto que la temperatura de la mezcla de reacción se controla a 60°C en cada caso mediante enfriamiento aplicado durante la reacción. La conversión de la muestra con 110 ppm de agua se aproxima al 100%; sin embargo, el producto contiene 15-25% de materiales pesados. Las conversiones de las muestras que contienen 200, 300 y 600 ppm de agua son solo aproximadamente 94%, 89% y 67%, respectivamente, y en cada caso el producto contiene grandes cantidades de materiales pesados.

- 55 Tomados en conjunto, el ejemplo 2 y la muestra comparativa B muestran el efecto del contenido de agua y la temperatura de reacción. A la temperatura de reacción inferior de la muestra comparativa B, la conversión es alta e inversamente dependiente al contenido de agua, con conversiones inadecuadas obtenidas por encima de 200 ppm de agua. Además, los materiales pesados contenidos son altos. El ejemplo 2 muestra que se toleran fácilmente los

## ES 2 767 405 T3

contenidos de agua por encima de 200 ppm cuando se utiliza la temperatura de reacción más alta, y que estos resultados se logran sin formar gran cantidad de materiales pesados.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para producir un alcohol terminado en sililo haciendo reaccionar un alcohol vinil funcional con un hidruro de sililo hidrolizable en presencia de un catalizador de platino, el proceso comprende las etapas de:
  - 5 a) formar una mezcla calentada de un alcohol vinil funcional y 150 a 2000 ppm de agua basada en el peso del alcohol vinil funcional, cuya mezcla calentada tiene una temperatura de 40 a 80°C, después
  - b) añadir el catalizador de platino y de 0,8 a 1,1 moles del hidruro de sililo hidrolizable por mol de alcohol vinil funcional a la mezcla calentada para formar una mezcla de reacción; y después
  - 10 c) hacer reaccionar la mezcla de reacción bajo condiciones que incluyen una temperatura de 70 a 100°C tal que al menos parte del alcohol vinil funcional y al menos parte del hidruro de sililo hidrolizable reaccionen para formar el alcohol terminado en sililo, en donde la conversión del alcohol vinil funcional es al menos el 90% y la cantidad de impurezas de alto peso molecular no es mayor que el 10% del peso combinado de las cantidades de partida de alcohol vinil funcional e hidruro de sililo hidrolizable.
2. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además:
  - 15 d) tras la conversión del 90 al 99% de los grupos vinilo del alcohol vinil funcional durante la etapa c), enfriar la mezcla de reacción a una temperatura de 65°C o inferior.
3. El proceso de la reivindicación 2, en donde la etapa d) se completa en los 30 minutos de la conversión del 90% de los grupos vinilo del alcohol vinil funcional en la etapa c).
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en donde la cantidad de agua en la etapa a) es 200 a 1000 partes en peso por millón basado en el peso del alcohol vinil funcional.
- 20 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la cantidad de agua en la etapa a) es 300 a 600 partes en peso por millón basado en el peso del alcohol vinil funcional.
6. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde el(los) grupo(s) vinilo del alcohol vinil funcional son grupo(s) alilo.
- 25 7. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde el alcohol vinil funcional es un poliéter alcohol vinil funcional.
8. El proceso de la reivindicación 7, en donde el poliéter alcohol vinil funcional tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 10.000.
9. El proceso de la reivindicación 8, en donde el poliéter alcohol vinil funcional tiene un peso molecular promedio en número de 750 a 1500.
- 30 10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 7-9, en donde el poliéter alcohol vinil funcional es un polímero de óxido de 1,2-propileno, un polímero de óxido de etileno, o un copolímero aleatorio o de bloque de 70-99,5% en peso de óxido de 1,2-propileno y correspondientemente de 0,5 a 30% en peso de óxido de etileno.
11. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde el hidruro de sililo hidrolizable es uno o más de metildimetoxisilano, trimetoxisilano, metildietoxisilano, trietoxisilano, triclorosilano y metildiclorosilano.
- 35 12. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde en la etapa c) la temperatura de la mezcla de reacción aumenta al menos parcialmente debido al calor de reacción exotérmico por encima de 75°C pero no mayor que 100°C en los 5 minutos desde el comienzo de la etapa b).
13. El proceso de cualquier reivindicación precedente en donde en la etapa c) la temperatura aumenta a no mayor que 95°C.
- 40