

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 862 186**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2017** **E 17206708 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.03.2021** **EP 3498719**

54 Título: **Alcoxisilanos con funcionalidad hidroxilo terciario y métodos para su preparación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.10.2021

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

DAMKE, JAN-ERIK;
KLEIN, JOHANN;
MEJIA, ESTEBAN y
BRISAR, ROK

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 862 186 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

Alcoxisilanos con funcionalidad hidroxilo terciario y métodos para su preparación

5 La presente invención se refiere a un método para preparar un alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario.

Uno de los agentes comunes de silano para las composiciones curables con humedad es alcoxisilanos funcionalizados con aminas primarias, que son extremadamente reactivos hacia muchos electrófilos como por ejemplo: isocianatos, aldehídos y anhídridos. Esto hace que sean difíciles de manejar y almacenar. Además, las reacciones rápidas y altamente exotérmicas implican dificultades de procesamiento y seguridad en la producción a gran escala de los prepolímeros. Las elevadas velocidades de reacción también dan como resultado una baja selectividad de reacción y oligomerización.

15 La estabilidad del grupo -OH en presencia de alcoxisilanos es pobre, como lo demostraron muchos autores. Rossmly y Koerner fueron uno de los primeros que mostraron la reacción de auto-desalcoholización que sufren los alcoxisilanos que contienen OH. Ellos utilizaron esto ventajosamente para preparar alcoxisilanos cíclicos (también llamados siloxacicloalquenos) (Die Makromolekulare Chemie 1964, 73, 85-108 y Die Makromolekulare Chemie 1966, 97, 241-247). Prepararon alcoxisilanos con funcionalidad hidroxilo primarios mediante reacción de transesterificación, que formaron un anillo de 5 o 6 miembros mediante la eliminación del alcohol. Proponen que el alcohol primario no es estable en presencia de alcoxisilano y por lo tanto tiende a ciclarse.

25 Trost y Ball (Journal of the American Chemical Society, 2005, 127, 17644-17655) investigaron la hidrosililación de alquinos catalizada por un catalizador de rutenio. También confirmaron que los grupos hidroxilo secundarios realizarán el intercambio de alcohol en presencia de alcoxisilanos, a pesar de que el alcohol secundario es menos nucleofílico.

Semenov et al (Ladilina, E. Y., Lyubova, T. S., Kuznetsova, O. V., Klapshin, Y. P., Baten'kin, M. A., Sidorenko, K. V., Glukhova, T. A., Gorshkov, O. N., Polymer Science Series B, 2015, 57, 150-158) prepararon alcoxisilanos que contienen flúor con funcionalidad hidroxilo terciario. Se hizo reaccionar el aminoalquilalcoxisilano con hexafluoroacetona para obtener un alcohol terciario, que era inestable en presencia de etoxisilano. Demostraron que incluso la funcionalidad hidroxilo terciario puede llevar a cabo la reacción de autodesalcoholización en condiciones ambientales. Los siloxacicloalquenos cíclicos preparados se utilizaron como un recubrimiento de bajo índice de reflexión para células solares o similares, ya que los polímeros preparados presentan una buena estabilidad térmica y mecánica y propiedades de autolimpieza.

35 El documento US 2007/0055036 A1 describe la preparación del compuesto con funcionalidad silano, que se sintetiza mediante una reacción de hidrosililación del alcohol alílico y el alquilalcoxisilano. La reacción de autodesalcoholización es inducida por el calentamiento para producir silanos cíclicos con altos rendimientos.

40 El documento JP 2014001152 A describe la preparación de agentes de acoplamiento de silano para aplicaciones de tratamiento superficial. Los epóxidos son abiertos en anillo por los aminosilanos para producir alcoxisilano con funcionalidad -OH como intermediarios. Dado que la funcionalidad hidroxilo no es estable, se forma un compuesto de siloxacicloalqueno como producto final.

45 El documento WO 2011/081409 A2 también describe intentos para obtener silanos hidroxilo funcionalizados mediante la reacción de aminosilanos con epóxidos. El compuesto se prepara mediante una reacción de óxido de propileno y óxido de etileno y aminosilano a 80 °C. La mezcla obtenida contiene (hidroxiisopropil)aminopropiltriatoxisilano y bis-(hidroxiisopropil)aminopropiltriatoxisilano en diferentes relaciones. Los bloqueadores de extremos ("end-cappers") producidos con este método contienen diferentes relaciones de alcoholes primarios y secundarios lo cual muestra la pobre selectividad de reacción.

50 Los documentos EP 2852649 A1, EP 2832757 A1, y EP 2268650 A1 describen polímeros que contienen grupos silano basados en hidroxisilanos obtenidos haciendo reaccionar láctidos o lactonas no sustituidas o monosustituidas con aminosilanos. El documento EP 0375611 A1 describe productos de reacción de lactona y aminosilano y un proceso de preparación de los mismos.

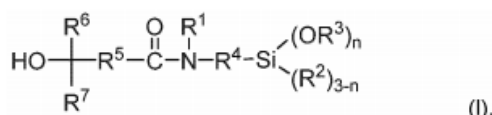
Otro método para producir alcoxisilanos con funcionalidad hidroxilo fue descrito por Narayan et al. (Yuya Tachibana, Xiangke Shi, Daniel Graiver, Ramani Narayan, Silicone, 4, 167-174). Se hizo reaccionar aminosilano con carbonato de etilo para producir la funcionalidad de hidroxilo primario. Informaron que la condensación parcial era inevitable incluso en ausencia de cualquier catalizador.

60 Por lo tanto, todavía existe la necesidad de proporcionar alcoxisilanos hidroxilo funcionales que puedan superar el problema de estabilidad.

65 El objetivo de esta invención consiste en proporcionar un método para preparar alcoxisilanos estables con funcionalidad hidroxilo.

Se ha descubierto que los alcoxisilanos con funcionalidad hidroxilo terciario que tienen la fórmula general (I) de acuerdo con la presente invención son significativamente menos nucleofílicos y por lo tanto son considerablemente menos reactivos que los sistemas estándar, permitiendo un mejor control de reacción y una mayor estabilidad de almacenamiento.

La presente invención proporciona un método para preparar silanos con funcionalidad hidroxilo terciario que tienen la fórmula general (I)



en donde

R¹ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de carbono;

R² y R³ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de carbono;

R⁴ se selecciona de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de carbono;

R⁵ se selecciona de un residuo de alquileo C₁₋₈ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido;

R⁶ y R⁷ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de carbono; y
n es 1, 2 o 3.

En el presente contexto, las formas singulares "un", "una", "el" y "la" incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

La expresión "al menos uno", en el presente contexto, significa 1 o más, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, o más. Con referencia a un ingrediente, la indicación se refiere al tipo de ingrediente y no al número absoluto de moléculas. "Al menos un polímero" significa, por ejemplo, al menos un tipo de polímero, es decir, que se puede utilizar un tipo de polímero o una mezcla de varios polímeros diferentes.

Las expresiones "que comprende" y "comprende" en el presente contexto son sinónimos de "que incluye", "incluye", "que contiene" o "contiene", y son inclusivos o de final abierto y no excluyen miembros, elementos o etapas del método adicionales, no mencionados.

Cuando las cantidades, concentraciones, dimensiones y otros parámetros se expresan en forma de un rango, un rango preferible, un valor límite superior, un valor límite inferior o valores superiores y límites preferibles, debe entenderse que cualquier rango que se pueda obtener combinando cualquier límite superior o valor preferible con cualquier límite inferior o valor preferible también se revela específicamente, independientemente de si los rangos obtenidos se mencionan claramente en el contexto.

Las palabras "preferido" y "preferiblemente" se utilizan con frecuencia en la presente invención para referirse a realizaciones de la descripción que pueden proporcionar beneficios particulares, en determinadas circunstancias. Sin embargo, la mención de una o más realizaciones preferibles o preferidas no implica que otras realizaciones no sean útiles y no tiene la intención de excluir esas otras realizaciones del alcance de la descripción.

R¹ en la fórmula general (I) se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un residuo de alquilo C_{1-C20} o arilo C_{6-C18}, que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo. En las realizaciones preferidas, R¹ es hidrógeno o se selecciona de un residuo de alquilo C_{1-C8}, más preferiblemente un residuo de metilo, etilo o n-propilo, más preferiblemente, R¹ es hidrógeno.

R² y R³ en la fórmula general (I) son iguales o diferentes y son, independientemente entre sí, seleccionados de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un residuo de alquilo C_{1-C20} o arilo C_{6-C18}, más preferiblemente un residuo de alquilo C_{1-C8}, que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo. Especialmente preferiblemente R² y R³ en la fórmula general (I) son iguales o diferentes y son seleccionados, independientemente entre sí, de un residuo de metilo, etilo, o n-propilo, con máxima preferencia un residuo de metilo.

De acuerdo con una realización de la presente invención, R² se selecciona de un residuo de hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un alquilo C₁-C₂₀, en donde uno o más átomo(s) de carbono son sustituidos con al menos un heteroátomo, preferiblemente seleccionado de O o N. Preferiblemente el átomo de carbono en posición alfa a Si es sustituido con O o N.

R⁴ se selecciona de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un alquileo C₁-C₂₀, más preferiblemente un residuo de alquileo C₁-C₈, que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo. R⁴ es especialmente preferiblemente seleccionado de un residuo de metileno, etileno, 1,3-propileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,4-butileno, 3-metil-1,4-butileno, o 3,3-dimetil-1,4-butileno, con máxima preferencia un residuo de 1,3-propileno.

R⁵ se selecciona de un residuo de alquileo C₁-8 lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo. R⁵ es especialmente preferiblemente seleccionado de un residuo de metileno, etileno o 1,3-propileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,4-butileno, 3-metil-1,4-butileno, o 3,3-dimetil-1,4-butileno, con máxima preferencia un residuo de etileno o 1,3-propileno.

R⁶ y R⁷ son iguales o diferentes y son seleccionados, independientemente entre sí, de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un residuo de alquilo C₁-C₂₀, alquienilo, o alquinilo, o arilo C₆-C₁₈, más preferiblemente un residuo de alquilo C₁-C₈, especialmente preferiblemente un residuo de metilo, etilo o n-hexilo, o un residuo de alquienilo C₁-C₈, que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo.

n es 1, 2 o 3, preferiblemente 2 o 3, más preferiblemente 3.

La expresión "residuo de hidrocarburo sustituido", tal y como se utiliza en este contexto, significa que uno o más átomos de carbono y/o átomos de hidrógeno de los residuos de hidrocarburo son reemplazados por heteroátomos o grupos funcionales. Los grupos heteroalquilo en los que uno o más átomos de carbono son reemplazados por heteroátomos, particularmente seleccionados de O, S, N, y/o Si, se obtienen mediante el reemplazo de uno o más átomos de carbono por heteroátomos. Ejemplos de tales grupos heteroalquilo son, sin limitación, metoximetilo, etoxietilo, propoxipropilo, metoxietilo, isopentoxipropilo, etilaminoetilo, trimetoxipropilsililo, etc. Los grupos funcionales que pueden reemplazar a los átomos de hidrógeno se seleccionan particularmente de =O, =S, -OH, -SH, -NH₂, -NO₂, -CN, -F, -Cl, -Br, -I, -OCN, -NCO, cicloalquilo C₃-8, arilo C₆-14, un anillo heteroarilo de 5-10 miembros, en el cual 1 a 4 átomos de anillo independientemente son nitrógeno, oxígeno, o azufre, y un anillo heteroalíclico de 5-10 miembros, en el cual 1 a 3 átomos de anillo son independientemente nitrógeno, oxígeno, o azufre.

En el presente contexto, un residuo de "alquilo C₁-C₂₀" o "alquilo C₁-C₈" se refiere a un grupo monovalente que contiene de 1 a 20 o de 1 a 8 átomos de carbono, que es un radical de un alcano e incluye grupos orgánicos lineales y ramificados. Los ejemplos de residuos de alquilo incluyen, pero no se limitan a: metilo; etilo; propilo (o n-propilo); isopropilo; n-butilo; isobutilo; sec-butilo; terc-butilo; n-pentilo; n-hexilo; n-heptilo; y, 2-etilhexilo. En la presente invención, tales residuos de alquilo pueden estar sin sustituir o pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes, tales como halo, preferiblemente fluoro o cloro, nitro, ciano, amido, amino, sulfonilo, sulfínilo, sulfanilo, sulfoxi, urea, tiourea, sulfamilo, sulfamida e hidroxilo, y opcionalmente pueden ser interrumpidos por al menos un heteroátomo. Los derivados halogenados de los residuos de hidrocarburo ejemplares enumerados anteriormente pueden mencionarse, en particular, como ejemplos de residuos de alquilo sustituido adecuados.

En el presente contexto, un residuo de "arilo C₆-C₁₈" se utiliza solo o como parte de una resto más grande - como en "residuo de aralquilo" - se refiere a sistemas de anillos monocíclicos, bicíclicos y tricíclicos opcionalmente sustituidos en los que el sistema de anillos monocíclicos es aromático o al menos uno de los anillos en un sistema de anillos bicíclicos o tricíclicos es aromático. El residuo de arilo puede ser opcionalmente interrumpido por al menos un heteroátomo. Los sistemas de anillos bicíclicos y tricíclicos incluyen anillos carbocíclicos de 2-3 miembros benzofusionados. Los residuos de arilo ejemplares incluyen, pero no se limitan a: fenilo; indenilo; naftalenilo, tetrahidronaftilo, tetrahidroindenilo; tetrahidroantracenilo; y, antracenilo. Se prefiere un residuo de fenilo.

El término "alquienilo", en el presente contexto, se refiere a un residuo de alquienilo que comprende al menos dos átomos de carbono y al menos un doble enlace carbono-carbono, por ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo, o pentenilo e isómeros estructurales de los mismos, tales como 1- o 2-propenilo, 1-, 2-, o 3-butenilo, etc. Los residuos de alquienilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Si están sustituidos, los sustituyentes son los definidos anteriormente. El residuo de alquienilo comprende cadenas de hidrocarburos lineales o ramificadas.

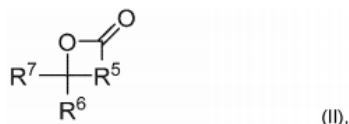
El término "alquinilo", en el presente contexto, se refiere a un residuo de alquinilo que comprende al menos dos átomos de carbono y al menos un triple enlace carbono-carbono, por ejemplo, etinilo (acetileno), propinilo o butinilo, y sus isómeros estructurales, como se ha descrito anteriormente. Los residuos de alquinilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Si están sustituidos, los sustituyentes son los definidos anteriormente.

El término residuos de "alquileo C₁-C₂₀" o "alquileo C₁-C₈" se refiere a un grupo divalente que contiene de 1 a 20 o de 1 a 8 átomos de carbono, que es un radical de un alcano e incluye grupos lineales, orgánicos ramificados o cíclicos, dichos grupos pueden estar no sustituidos o sustituidos y opcionalmente pueden estar interrumpidos por al menos un heteroátomo. En general, debe observarse una preferencia por los grupos alquileo que contienen de 1-20 átomos de carbono (alquileo C₁-C₂₀), por ejemplo, grupos alquileo sustituidos, no sustituidos, interrumpidos o no interrumpidos que contienen de 1 a 8 átomos de carbono (alquileo C₁-C₈). Cuando se utiliza la expresión "grupo alquileo C₁-C₈" para definir el componente A de la presente invención, es especialmente preferible que dicho grupo alquileo no esté interrumpido.

Cuando se menciona, la expresión "interrumpido por al menos un heteroátomo" significa que la cadena principal de un residuo comprende, como miembro de la cadena, al menos un átomo que difiere del átomo de carbono, preferiblemente oxígeno, azufre, flúor, nitrógeno, o cloruro.

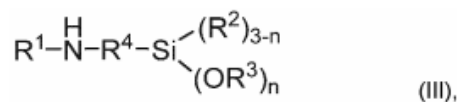
La presente invención proporciona un método para preparar el silano con funcionalidad hidroxilo terciario que tiene la fórmula general (I) según lo definido en la presente invención, que comprende hacer reaccionar al menos un compuesto de lactona disustituida y al menos un aminosilano con al menos un grupo amino primario o secundario en presencia de un catalizador de ácido de Lewis. El silano con funcionalidad hidroxilo terciario que tiene la fórmula general (I) se obtiene por apertura de anillo de lactona(s) di-sustituida(s) con aminosilano(s).

La lactona di-sustituida tiene la fórmula general (II)



en donde R⁵, R⁶ y R⁷ son los mismos que los definidos para la fórmula general (I) anterior.

El aminosilano es un aminoalquilenalcoxisilano que tiene la fórmula general (III)



en donde R¹ a R⁴ y n son los mismos que los definidos para la fórmula general (I) anterior.

Preferiblemente, el aminoalquilenalcoxisilano se selecciona del grupo que consiste en gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, gamma-aminopropilmetildietoxisilano, gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, gamma-aminopropiltriisopropoxisilano, gamma-aminopropilmetildiisopropoxisilano, alfa-aminometiltriethoxisilano, alfa-aminometiltrimetoxisilano, alfa-aminometildietoximetilsilano, alfa-aminometildimetoximetilsilano, alfa-aminometiltriisopropoxisilano, alfa-aminometildiisopropoximetilsilano, gamma-aminopropilsilanotriol, gamma-aminopropilmetilsilanodiol, gamma-(2-aminoetil)aminopropilsilanotriol, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltrimetoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropilmetildimetoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltriethoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropilmetildietoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltriisopropoxisilano, gamma-(6-aminohexil)aminopropiltrimetoxisilano, gamma-(6-aminohexil)aminopropiltriethoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltriisopropoxi, gamma-(2-aminoetil)aminopropilmetildiisopropoxi, gamma-(N-etilamino)-2-metilpropiltrimetoxisilano, N-fenil-gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, N-bencil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-bencil-gamma-aminopropiltriethoxisilano, N-bencil-gamma-aminopropilmetildietoxisilano, N-vinilbencil-gamma-aminopropiltriethoxisilano, N-metil-gamma-aminopropiltriethoxisilano, N-metil-gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, N-metil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-etil-gamma-aminopropiltriethoxisilano, N-etil-gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, N-etil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-propil-gamma-aminopropiltriethoxisilano, N-propil-gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, N-propil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-butil-gamma-aminopropiltriethoxisilano, N-butil-gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, N-butil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-ciclohexilaminometiltriethoxisilano, N-ciclohexilaminometiltriethoxisilano, N-ciclohexilaminometiltriethoxisilano, N-ciclohexilaminometildietoximetilsilano, N-fenilaminometiltrimetoxisilano, (2-aminoetil)aminometiltrimetoxisilano, N,N'-bis[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina, deltaaminoneohexiltrimetoxisilano, N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropilmetildimetoxisilano y deltaaminoneohexilmetildimetoxisilano, o las mezclas de los mismos.

La síntesis del silano hidroxilo funcional con fórmula general (I) puede realizarse a un amplio rango de temperaturas, por ejemplo, de -50 a 200°C, preferiblemente de -10 a 180 °C, más preferiblemente de 23 a 100 °C, con máxima preferencia de 30 a 60 °C. La reacción se realiza preferiblemente bajo atmósfera de argón o nitrógeno.

En realizaciones preferidas, la relación molar de la reacción del compuesto de lactona disustituida y el aminosilano es de 0,8 a 1,3, más preferiblemente de 1 a 1,2. Si el compuesto de lactona se añade en exceso, los compuestos de lactona no reaccionados se eliminan después de la reacción usando un vacío o permanecen en el producto final como una mezcla.

La reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador para aumentar las velocidades de reacción. El catalizador se selecciona entre un ácido de Lewis, preferiblemente un compuesto que contiene metal o un derivado del grupo principal, más preferiblemente un compuesto de organoaluminio, tal como el trietilaluminio.

El catalizador se puede añadir de 0,001 a 5 % mol, preferiblemente de 0,01 a 3 % mol, más preferiblemente de 0,5 a 2 % mol, en relación con el % mol de la funcionalidad amina del aminoalcoxisilano.

La reacción puede realizarse con o sin disolvente. Los disolventes preferibles son disolventes polares libres de agua tales como tolueno, acetonitrilo, tetrahidrofurano, etilenglicol, éter de dimetilo, éter dietílico, benceno, acetato de etilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno, isopropanol, butanol, etilenglicol, n-propanol, etanol, metanol, cloroformo, clorometano, preferiblemente en diclorometano. Antes de utilizar el producto, por ejemplo, para la preparación de composiciones curables, es preferible eliminar el disolvente por destilación.

El tiempo de reacción puede variar de 0,5 a 12 horas, preferiblemente de 1 a 5 horas, más preferiblemente de 1 a 3 horas.

Se ha encontrado que el método definido anteriormente produce el alcoxisilano hidroxilo funcional de la fórmula general (I) con altos rendimientos en una reacción de una etapa en condiciones leves. El método de acuerdo con la presente invención es eficiente desde el punto de vista energético, ya que no se necesita purificación del producto; por lo que se minimiza la cantidad de residuos producidos.

El alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de la fórmula general (I), tal como se define en la presente invención, puede utilizarse como promotor de adhesión, agente de acoplamiento de uretano, agente de bloqueo de extremos (también denominado "bloqueadores de extremos") para composiciones curables con humedad, agente de tratamiento de superficies, depurador de agua, agente de tratamiento de fibras, aditivo de pintura, y/o un monómero para preparaciones poliméricas.

En principio en la presente invención, todas las características enumeradas dentro del contexto del presente texto, particularmente las realizaciones, rangos proporcionales, componentes y otras características de la composición según la invención, del método de acuerdo con la invención y del uso según la invención identificada como preferida y/o especial, pueden implementarse en todas las combinaciones posibles y no mutuamente excluyentes, donde las combinaciones de características identificadas como preferidas y/o especiales también son consideradas como preferidas y/o especiales.

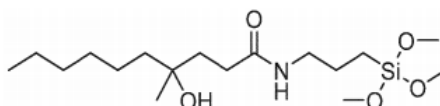
Los siguientes ejemplos se utilizan para explicar la invención; sin embargo, la invención no está limitada a los mismos.

Ejemplos

Ejemplos 1 a 3: Preparación de metoxisilanos con funcionalidad hidroxilo terciario

En un matraz seco de fondo redondo bajo atmósfera de argón, se agitaron 5 g (27,9 mmol) de (3-aminopropil)trimetoxisilano (AMMO) a 50 °C. Se añadieron lentamente 0,28 ml de solución de trietilaluminio 1M en hexano (0,279 mmol, 1 % mol). Posteriormente se añadieron 27,9 mmol de la lactona disustituida que figura en la Tabla 1 y se agitaron vigorosamente durante 3 horas. Se obtuvieron los siguientes compuestos como líquidos incoloros con una pureza del 96-98 %.

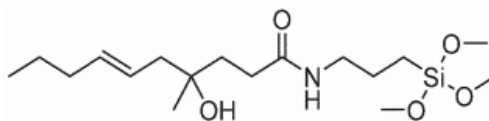
Ejemplo 1



^1H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 6,44 (s, 1H), 3,54 (s, 4H), 3,18 (q, $J = 7,0$, Hz, 1H), 2,28 (t, $J = 7,5$, Hz, 1H), 1,82 - 1,65 (m, 1H), 1,63 - 1,52 (m, 1H), 1,45 - 1,38 (m, 1H), 1,25 (s, 3H), 1,11 (s, 2H), 0,85 (t, $J = 1,3$ Hz, 1H), 0,66 - 0,57 (m, 1H); ^{13}C RMN (101 MHz, CDCl_3) δ = 174,13, 71,51, 50,46, 42,54, 41,93, 36,69, 31,81, 29,89, 26,47, 23,99, 22,63, 22,57, 14,00, 6,46; ^{29}Si RMN (79 MHz, CDCl_3) δ = -42,27.

Ejemplo 2

5



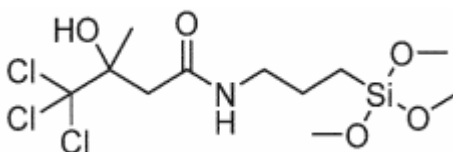
10

^1H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 6,51 (s, 0H), 5,22 (qd, J = 6,1, 1,7 Hz, 1H), 3,45 (s, 4H), 3,11 (q, J = 7,0, Hz, 1H), 2,21 (dd, J = 6,2, 3,8 Hz, 1H), 2,04 - 1,85 (m, 2H), 1,77 - 1,56 (m, 1H), 1,55 - 1,44 (m, 1H), 1,39 (dt, J = 11,2, 4,2 Hz, 1H), 1,05 (d, J = 1,9 Hz, 1H), 0,84 (td, J = 7,5, 2,1 Hz, 1H), 0,53 (m, 1H); ^{13}C RMN (101 MHz, CDCl_3) δ = 174,12, 131,54, 128,91, 71,30, 50,39, 42,36, 41,92, 36,76, 30,93, 26,25, 22,60, 21,81, 20,37, 14,22, 6,43; ^{29}Si RMN (79 MHz, CDCl_3) δ = -42,28.

Ejemplo 3

15

20



25

^1H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 6,83 (s, 0H), 3,57 (s, 6H), 3,31 - 3,19 (m, 1H), 3,04 - 2,59 (m, 1H), 1,71 - 1,59 (m, 3H), 0,70 - 0,61 (m, 1H); ^{13}C RMN (101 MHz, CDCl_3) δ = 171,16, 107,83, 81,59, 50,61, 41,97, 40,80, 23,35, 22,41, 6,56; ^{29}Si RMN (79 MHz, CDCl_3) δ = -42,48.

30

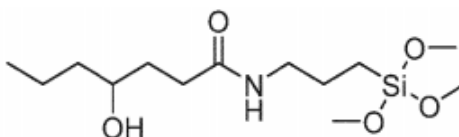
Ejemplos comparativos 1 y 2: Preparación de metoxisilanos con funcionalidad hidroxilo secundario

En un matraz seco de fondo redondo bajo atmósfera de argón, se agitaron 5 g (27,9 mmol) de (3-aminopropil)trimetoxisilano (AMMO) a 50 °C. Se añadieron lentamente 0,28 ml de solución de trietilaluminio 1M en hexano (0,279 mmol, 1 % mol). Posteriormente se añadieron 27,9 mmol de la lactona monosustituida que figura en la Tabla 1 y se agitaron vigorosamente durante 3 horas.

35

Se obtuvo el siguiente producto amarillento y viscoso del Ejemplo comparativo 1.

40



45

^1H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 6,55 (s, 0H), 3,51 (s, 5H), 3,19 - 3,12 (m, 1H), 2,32 - 2,26 (m, 1H), 1,84 - 1,71 (m, 1H), 1,65 - 1,49 (m, 2H), 1,37 (m, 2H), 0,86 (t, J = 7,0 Hz, 1H), 0,63 - 0,55 (m, 1H); ^{13}C RMN (101 MHz, CDCl_3) δ = 173,95, 70,74, 50,46, 41,92, 39,78, 33,10, 32,81, 22,62, 18,86, 14,03, 6,45; ^{29}Si RMN (79 MHz, CDCl_3) δ = -42,22.

50

La RMN del producto del Ejemplo comparativo 2 mostró una estructura altamente entrecruzada que no puede seguir utilizándose.

Ejemplo comparativo 3: Preparación de metoxisilano con funcionalidad hidroxilo primario

55

En un matraz seco de fondo redondo bajo atmósfera de argón, se agitaron 5 g (27,9 mmol) de (3-aminopropil)trimetoxisilano (AMMO) a 50 °C. Se añadieron lentamente 0,28 ml de solución de trietilaluminio 1M en hexano (0,279 mmol, 1 % mol). Después se añadieron 27,9 mmol de δ -valerolactona y se agitaron vigorosamente durante 3 horas. Se obtuvo un producto amarillo muy viscoso. La RMN del producto del Ejemplo comparativo 3 mostró una estructura altamente entrecruzada que no puede seguir utilizándose.

60

Pruebas de estabilidad de los silanos preparados

65

Después de la preparación de los silanos hidroxilo funcionales como se ha descrito anteriormente, se colocó un matraz de fondo redondo con la muestra bajo atmósfera de nitrógeno en el horno de calentamiento a 50 °C durante 8 días. Se retiró una pequeña cantidad de muestra para el análisis de RMN del matraz inmediatamente antes de ponerlo en el horno y después de 2, 5 y 8 días. Se evaluó el grado de entrecruzamiento y, por consiguiente, la

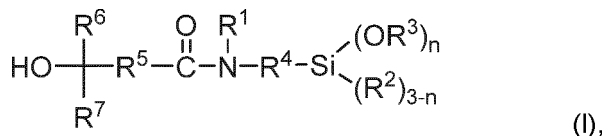
pureza en función de la integración de los espectros de RMN ^{29}Si . El pico a aproximadamente -42 ppm correspondió al trimetoxisilano no hidrolizado, el pico a aproximadamente -41 ppm correspondió al producto autodesalcoholizado y los picos por debajo del valor de -44 ppm corresponden al silano mono, di o trihidrolizado (oligomerizado o entrecruzado). Se determinó que sólo los silanos con una pureza superior al 90 % después de 8 días a 50 °C son suficientes para las aplicaciones posteriores.

Tabla 1: Comparación de la pureza de los silanos hidroxilo funcionales

	Lactona	Pureza (%)			
		Justo después de la reacción	2 días	5 días	8 días
Ejemplo 1	4-metildecilactona	98	98	98	97
Ejemplo 2	4-hidroxil-4-metil-7-cis-deceno gamma lactona	96	95	94	92
Ejemplo 3	4-metil-4-(triclorometil)-2-oxetanona	97	94	93	91
Ejemplo Comp. 1	gamma-heptalactona	92	88	85	82
Ejemplo Comp. 2	gamma-valerolactona	Completamente entrecruzada			
Ejemplo Comp. 3	delta-valerolactona	Completamente entrecruzada			

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de la fórmula general (I)



en donde

R¹ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de carbono;

R² y R³ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de carbono;

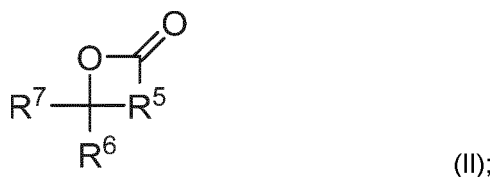
R⁴ se selecciona de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de carbono;

R⁵ se selecciona de un residuo de alquileo C₁-C₈ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; R⁶ y R⁷ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de carbono; y

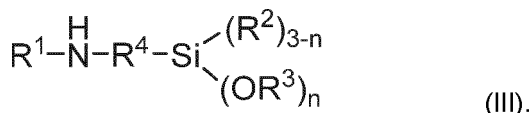
n es 1, 2 o 3,

comprendiendo dicho método la reacción de al menos un compuesto de lactona disustituida y al menos un aminosilano que tiene al menos un grupo amino primario o secundario en presencia de un catalizador de ácido de Lewis,

en donde dicho compuesto de lactona disustituida tiene la fórmula general (II)



y, en donde dicho aminosilano es un aminoalquilenalcoxisilano que tiene la fórmula general (III)



2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R¹ se selecciona de hidrógeno o un residuo de alquilo C₁-C₈, preferiblemente hidrógeno.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde R² y R³ se seleccionan de un residuo de alquilo C₁-C₂₀ o arilo C₆-C₁₈ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, preferiblemente un residuo de alquilo C₁-C₈, más preferiblemente un residuo de metilo, etilo o n-propilo; y n es 2 o 3, preferiblemente 3.

4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde R⁴ se selecciona de un alquileo C₁-C₂₀, preferiblemente un residuo de alquileo C₁-C₈, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, más preferiblemente un residuo de metileno, etileno, 1,3-propileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,4-butileno, 3-metil-1,4-butileno, o 3,3-dimetil-1,4-butileno.

5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde R⁵ se selecciona de un residuo de metileno, etileno o 1,3-propileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,4-butileno, 3-metil-1,4-butileno, o 3,3-dimetil-1,4-butileno.

6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde R⁶ y R⁷ se seleccionan, independientemente entre sí, de un residuo de alquilo C₁-C₂₀, alquienilo o alquinilo, o arilo C₆-C₁₈, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, preferiblemente de un residuo de alquilo C₁-C₈ o alquienilo.

7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la reacción se realiza a una temperatura en el rango de -50 a 200 °C.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la reacción se realiza a una temperatura en el rango de 23 a 100°C.
- 5 9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el catalizador está presente en una cantidad de 0,01 a 5 % mol. en función de los moles de funcionalidad amina del aminoalcoxilano.
10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, el cual se realiza en presencia de un compuesto de organoaluminio o de ácido de Lewis.
- 10 11. El método de acuerdo con la reivindicación 10 el cual se realiza en presencia de trietilaluminio.