

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 743**

51 Int. Cl.:

C09D 183/12 (2006.01)

C08G 77/38 (2006.01)

C08G 77/42 (2006.01)

C08G 77/46 (2006.01)

C09J 183/12 (2006.01)

C08L 83/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2018** E 18210646 (8)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024** EP 3663371

54 Título: **Preparación de copolímeros en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GUTACKER, ANDREA;
HEMERY, THERESE;
KLEIN, JOHANN;
DIETRICH, ANNIKA;
MEJIA, ESTEBAN y
MOHEBBATI, NAYEREH

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 985 743 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

Preparación de copolímeros en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol

La presente invención se refiere a copolímeros en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol unimodales y funcionalizados con hidroxilo que no presentan sustancialmente ninguna fracción SiH, y a un procedimiento para la preparación de los mismos en la presencia de un catalizador. La invención proporciona productos definidos y sustancialmente completamente convertidos con una masa molar controlable y sin productos secundarios o reacciones secundarias.

Se conocen varias clases de copolímeros de polisiloxano-polialquilenglicol de la literatura técnica. La combinación de ambos polímeros en un copolímero puede utilizarse en formulaciones para surfactantes, adhesivos o sellantes. Dependiendo de sus proporciones relativas en los copolímeros, sus propiedades pueden combinarse y modificarse.

La preparación de copolímeros de polisiloxano-polialquilenglicol puede llevarse a cabo mediante diversos métodos. Los copolímeros en bloque pueden formarse mediante reacción de oligómeros de siloxano con terminación difuncional con monómeros u oligómeros de alquilenglicol con terminación mono- o difuncional. Dichas técnicas se informan en la patente US n.º 3.723.491. Con frecuencia se utilizan reacciones de hidrólisis, hidrosililación o alquilación. Los copolímeros formados son copolímeros en bloque lineales AB o ABA.

Mediante el cambio de grupos terminales funcionales a grupos laterales unidos al esqueleto principal del polímero, pueden obtenerse copolímeros en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol. Sin embargo, la copolimerización de grupos laterales presenta muchas mayores dificultades que la de los grupos terminales. Por ejemplo, la conversión, la velocidad de reacción, la polidispersidad o la viscosidad dependen de los impedimentos estéricos que ocurren por grupos laterales situados en proximidad. Por lo tanto, no ha sido trivial transferir una copolimerización de grupo terminal a una polimerización de grupo lateral.

El método de «injerto sobre» (en inglés, *grafting onto*) es una técnica para unir oligómeros o polímeros entre sí. Las técnicas de injertación son descritas en N. Hadjichristidis, graft copolymers, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, 2002. Por lo tanto, el esqueleto principal del polímero y las cadenas laterales poliméricas ya están preparadas y conectadas en la etapa final. Un método habitual es la reacción de hidrosililación de un polisiloxano que contiene grupos SiH y un grupo vinilo de un oligómero o polímero de alquilenglicol. Las diferentes cadenas de polímero se unen entre sí mediante enlaces C-C. La masa molecular está limitada a la masa molecular de los materiales de partida. Dichas técnicas se han informado en los documentos n.º US2008/0171829 A1, JP2011231073 A, JP2000327785 A, CN103665385 A y B. Marciniak, Hydrosilylation, vol. 1, Springer Netherlands, 2009.

La patente n.º US 2011/301254 describe un procedimiento para preparar siloxanos modificados orgánicamente mediante hidrosililación de un polisiloxano que comprende SiH con un compuesto que comprende una funcionalidad alilo. La hidrosililación se lleva a cabo en presencia de cloruro de di- μ -clorobis(1,2- η)ciclohexeno-platino (II) como catalizador con compuestos de polioxialquileno que comprenden un grupo terminal alilo.

La patente n.º WO 2010/074297 describe una composición cosmética que comprende un organopolisiloxano, una silicona modificada con poliglicerol como surfactante y un medio acuoso. El polisiloxano modificado con poliéter se prepara mediante hidrosililación de un poliglicerol con terminación aliloxietoxi con un organopolisiloxano que comprende grupos SiH en la cadena. Dicho polisiloxano modificado también puede prepararse mediante el sometimiento del glicidol a polimerización de apertura de anillos en presencia de alcohol monoalílico glicerol, obteniendo de esta manera un poliglicerol con terminación aliletóxi, que seguidamente se hace reaccionar con un organopolisiloxano que comprende SiH, mediante hidrosililación.

Finalmente, el documento de patente n.º US 2011/294933 describe un polisiloxano polihidroxifuncional obtenido mediante reacción de adición (hidrosililación) de un poliéter alílico polifuncional con un organopolisiloxano que contiene SiH. Puede tener lugar una polimerización de apertura de anillos del glicidol con óxido de alquileno con el fin de preparar un compuesto poliglicidol hiperramificado funcionalizado con alilo, antes de su adición mediante hidrosililación a un polisiloxano que contiene SiH.

Aunque la hidrosililación es una ruta de reacción bien conocida, comporta algunas desventajas en los copolímeros en cepillo. En términos de tamaño, es menos probable que un grupo lateral reactivo comparativamente pequeño en un material de partida polimérica entre en contacto con otro grupo funcional para formar una red polimérica. El resultado es una mezcla del producto deseado, productos semirreaccionados, dobles enlaces C=C y grupos SiH no reaccionados, así como reacciones laterales de los grupos terminales funcionalizados con OH. Por lo tanto, no puede controlarse correctamente la masa molecular. Además, no existe la opción de modificar la longitud de cadena de las cadenas laterales en los modos descritos.

Otro modo de «injerto sobre» para formar copolímeros en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol se describe en el documento n.º US 2014/0221549 A1. Las cadenas laterales poliéter poliméricas se unen a un esqueleto de

polisiloxano mediante un enlace tioéter. La utilización de reactivos monotiol poliméricos comporta el problema de un fuerte olor. Además, la ruta de reacción descrita para sintetizar el producto deseado con un enlace tioéter requiere una reacción multietapa que es cara con por lo menos cinco etapas.

5 Por lo tanto, sigue existiendo una necesidad de superar por lo menos algunas de las desventajas de los sistemas conocidos.

10 Es un objetivo de la presente invención proporcionar copolímeros en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol unimodales funcionalizados con hidroxilo, con un grado controlable de polimerización de las cadenas laterales y una polidispersidad de entre 1,3 y 5,0. El contenido de fracción SiH en el esqueleto de polisiloxano es inferior a 500 ppm % molar respecto a los moles totales de átomo de silicio que constituye el esqueleto de polisiloxano.

15 El objetivo se consigue en la presente invención mediante la provisión de copolímeros en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol funcionalizados con hidroxilo, obtenidos mediante el método de copolimerización de «injerto sobre».

20 Un primer aspecto de la presente invención, por lo tanto, se refiere a un copolímero en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol unimodal funcionalizado con hidroxilo de estructura $[A(-X-B)]_s$, en la que:

25 A representa dicho esqueleto de polisiloxano,
 B representa dicha cadena lateral de polialquilenglicol,
 X es un grupo conector caracterizado por la inclusión de la fracción Si-C-C- de la que dicho Si es una parte del esqueleto polisiloxano A, y
 s es un número entero entre 1 y 100,
 en donde el esqueleto polisiloxano A contiene menos de 500 ppm % molar de fracción de Si respecto a los moles
 30 totales del átomo de silicio que constituye el esqueleto de polisiloxano, y
 dicho copolímero presenta un índice de polidispersidad de entre 1,3 y 5,0.

35 Según un segundo aspecto de la presente invención se proporciona un método para producir un copolímero en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol tal como se ha definido anteriormente y en las reivindicaciones adjuntas.

40 Tal como se utilizan en la presente memoria, las formas singulares "un", "una", "el" o "la" incluyen los referentes plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

45 Las expresiones «que comprende» y «comprende» tal como se utilizan en la presente memoria son sinónimas de «incluyendo», «que incluye», «conteniendo» y «que contiene» y son inclusivas o abiertas y no excluyen miembros, elementos o etapas de método adicionales no indicadas.

50 Cuando las cantidades, concentraciones, dimensiones u otros parámetros se expresen en forma de un intervalo, un intervalo preferente o un valor límite superior, un valor límite inferior o valores superiores y límite preferentes, debe entenderse que cualesquiera intervalos obtenibles mediante combinación de cualquier límite superior o valor preferente con cualquier límite inferior o valor preferente también están específicamente descritos, con independencia de que los intervalos obtenidos se mencionen claramente en el contexto o no.

55 Los términos «preferente» y «preferentemente» se utilizan con frecuencia en la presente memoria para referirse a realizaciones de la exposición que podrían proporcionar beneficios particulares, bajo determinadas circunstancias. Sin embargo, la mención de una o más realizaciones preferibles o preferentes no implica que otras realizaciones no resulten útiles y no pretende excluir aquellas otras realizaciones del alcance de la exposición.

60 Tal como se utiliza en la presente memoria, la temperatura ambiente es 23 °C, más o menos 2 °C.

65 Los pesos moleculares proporcionados en el presente texto se refieren a pesos moleculares medios en número (Mn), a menos que se estipule otra cosa. Todos los datos de peso molecular se refieren a valores obtenidos mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) llevada a cabo utilizando un aparato HP1090 II Chromatography con detector de matriz de diodos (DAD, por sus siglas en inglés) (Hewlett Packard) a 40 °C. Se utilizó tetrahidrofurano (THF) como eluyente. Se pasó THF a través de tres columna de gel PSS SDV con intervalos de peso molecular de 102, 103 y 104 g·mol⁻¹ a un caudal de 0,9 ml·min⁻¹. La calibración del dispositivo se llevó a cabo utilizando patrones de poliestireno

70 Tal como se utiliza en la presente memoria, «índice de polidispersidad» se refiere a una medida de la distribución de la masa molecular en una muestra de polímero dada. Se calculó el índice de polidispersidad mediante división del peso molecular medio en peso (Mw) por el peso molecular medio en número (Mn).

75 Tal como se utiliza en la presente memoria, «unimodal» se refiere a una distribución de la masa molecular que presenta un solo modo único, que es el término para una distribución unimodal y se refiere a una distribución que presenta un solo máximo local, en ocasiones denominado «pico».

Por conveniencia, en la descripción del procedimiento de la presente invención la insaturación proporcionada por el grupo terminal $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ se denomina insaturación «alilo».

Tal como se utiliza en la presente memoria, "alquilo C_1-C_8 " se refiere a un grupo monovalente que contiene entre 1 y 8 átomos de carbono, que es un radical de un alcano e incluye grupos orgánicos de cadena lineal y ramificados. Entre los ejemplos de grupos alquilo se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo y 2-etilhexilo. En la presente invención, dichos grupos alquilo pueden estar no sustituidos o pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes, tales como halo, nitro, ciano, amido, amino, sulfonilo, sulfinilo, sulfanilo, sulfoxi, urea, tiourea, sulfamoilo, sulfamida e hidroxilo. Los derivados halogenados de los radicales hidrocarburo ejemplares enumerados anteriormente podrían mencionarse, en particular, como ejemplos de grupos alquilo sustituidos adecuados. Sin embargo, en general, debe indicarse una preferencia por grupos alquilo no sustituidos que contienen entre 1 y 6 átomos de carbono (alquilo C_1-C_6); por ejemplo, grupos alquilo no sustituidos que contienen entre 1 y 4 átomos de carbono (alquilo C_1-C_4).

La expresión «cicloalquilo C_3-C_{10} » se entiende que se refiere a un grupo hidrocarburo mono-, bi- o tricíclico saturado que presenta entre 3 y 10 átomos de carbono. Entre los ejemplos de grupos cicloalquilo se incluyen: ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, adamantano y norbornano.

Tal como se utiliza en la presente memoria, un grupo «arilo C_6-C_{18} » utilizado solo o como parte de una fracción más grande, tal como en «grupo aralquilo», se refiere a sistemas de anillos monocíclicos, bicíclicos y tricíclicos sustituidos opcionalmente en los que el sistema anular monocíclico es aromático o por lo menos uno de los anillos en un sistema anular bicíclico o tricíclico es aromático. Entre los sistemas de anillos bicíclicos o tricíclicos se incluyen anillos carbocíclicos de 2-3 elementos benzofusionados. Entre los grupos arilo ejemplares se incluyen: fenilo, indenilo, naftalenilo, tetrahidronaftilo, tetrahidroindenilo, tetrahidroantraceno y antraceno. Y puede señalarse una preferencia por los grupos fenilo.

Tal como se utiliza en la presente memoria, un grupo «aralquilo» se refiere a un grupo alquilo que está sustituido con un grupo arilo. Un ejemplo de dicho grupo aralquilo es bencilo.

Los grupos «alquilenos C_1-C_{60} » y «alquilenos C_1-C_{20} » se refieren a grupos divalentes que contienen entre 1 y 60, o entre 1 y 20, átomos de carbono, respectivamente, que son radicales de un alcano e incluyen grupos lineales, ramificados orgánicos o cíclicos, los cuales pueden contener por lo menos un heteroátomo, p. ej., que pueden estar sustituidos o no sustituidos y que opcionalmente pueden estar interrumpidos por como mínimo un heteroátomo.

Tal como se utiliza en la presente memoria, un grupo «arileno» se refiere a un grupo divalente que es un radical de un grupo arilo. Entre los grupos arileno adecuados se incluyen fenileno, furanileno, piperidileno y naftileno.

Tal como se utiliza en la presente memoria, el término «aralquileno» se refiere a un grupo divalente que es un radical de un grupo aralquilo. Un aralquileno puede representarse mediante la fórmula $-\text{R}-\text{Ar}-$, en la que R es un alquileno y Ar es un arileno, es decir, un alquileno está unido a un arileno. Entre los grupos aralquileno adecuados se incluyen xilileno y toluenileno.

En donde se menciona, la expresión «contiene por lo menos un heteroátomo» se refiere a que la cadena principal o cadena lateral de un residuo comprende por lo menos un átomo que difiere de átomo de carbono e hidrógeno.

Más particularmente, el término «heteroátomo» se refiere a nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo, halógeno o azufre. Pueden mencionarse oxígeno (O) y nitrógeno (N) como heteroátomos habituales en el contexto de la presente invención.

La expresión «condiciones de polimerización» se refiere a las condiciones de reacción necesarias para combinar monómeros para formar polímeros, y en el contexto de la presente invención, aquellas condiciones necesarias para que óxidos de alquileno de anillos que han sido abiertos se combinen entre sí para formar un polímero poliéter.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión «polimerización de apertura de anillos» denota una polimerización en la que se abre un compuesto cíclico (monómero) para formar un polímero lineal. Puede hacerse referencia en el presente contexto, entre otros, a: i) Duda, A. et al. Thermodynamics and Kinetics of Ring-Opening Polymerization, en: Handbook of Ring-Opening Polymerization, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania (2009), página 8; ii) Chojnowski, J. et al. Kinetically controlled ring-opening polymerization, J. Inorg. Organomet. Polym. (1991) 1, páginas 299-323; y iii) Nuyken et al. Ring-Opening Polymerization An Introductory Review Polymers 2013, 5, 361-403.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión «cantidad catalítica» se refiere a una cantidad subestequiométrica de catalizador respecto a un reactivo.

La expresión «compuesto cianuro de metal doble (DMC)» se utiliza de acuerdo con su significado estándar como un

compuesto inorgánico que comprende aniones cianuro y dos cationes metálicos diferentes. En aras de la completitud, los dos cationes metálicos difieren entre sí respecto al metal de por sí o por sus números de oxidación.

5 Tal como se utiliza en la presente memoria, un complejo de catalizador cianuro de metal doble comprende un compuesto de cianuro de metal doble (DMC, por sus siglas en inglés), por lo menos un agente de acomplejamiento orgánico y una sal metálica. El compuesto puede ser no soportado o estar soportado sobre un material de soporte adecuado.

10 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término «halógeno» se refiere a flúor, cloro, bromo o yodo y, en correspondencia, el término «haluro» denota aniones fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro.

15 El término «anhidro» pretende referirse en la presente memoria a que la mezcla de reacción o componente aplicable comprende menos de 0,25 % en peso de agua, respecto al peso de la mezcla o componente. La expresión «esencialmente libre de solvente» debe interpretarse análogamente como referida a que la composición relevante comprende menos de 0,25 % en peso de solvente.

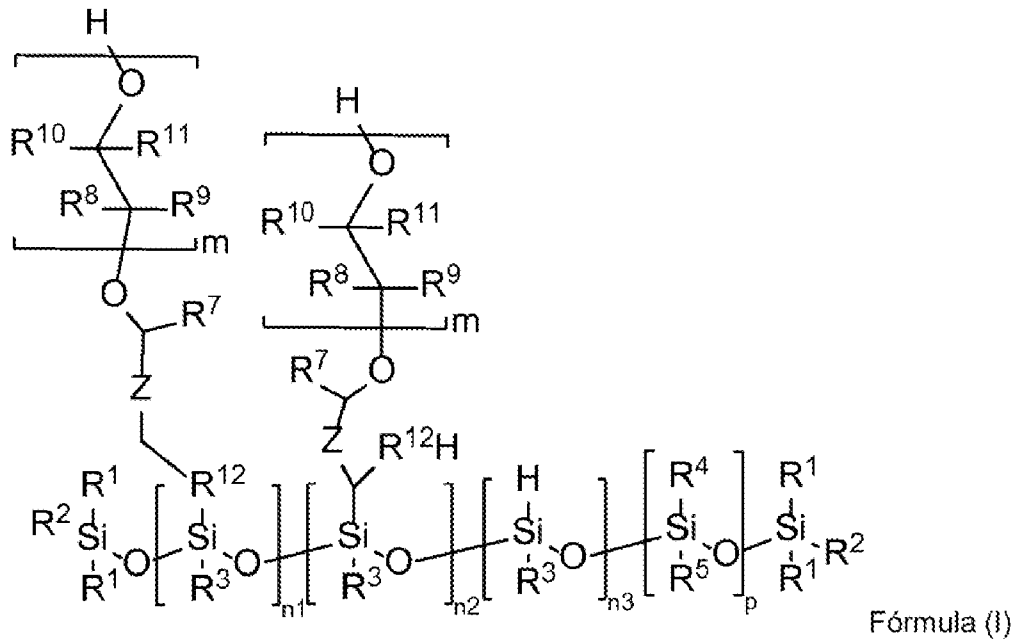
20 En las fórmulas (I), (II) y (V) tal como se definen en la presente memoria, las diferentes subunidades de siloxano n, n1, n2, n3 y p no están necesariamente presentes en el orden ilustrado en la presente memoria. Las subunidades n, n1, n2, n3 y p pueden estar distribuidas aleatoriamente en el esqueleto polisiloxano en todas las posibles combinaciones.

25 En realizaciones preferentes, los copolímeros en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol unimodales con terminación hidroxilo según la invención se caracterizan porque el esqueleto polisiloxano A contiene menos de 10 ppm % molar, más preferentemente menos de 2 ppm % molar de fracción SiH, respecto a los moles totales del átomo de silicio que constituye el esqueleto de polisiloxano.

En realizaciones preferentes, los copolímeros en cepillos de polisiloxano-polialquilenglicol con terminación hidroxilo según la invención se caracterizan porque dicho copolímero presenta un índice de polidispersidad de entre 1,6 y 3,0.

30 Los copolímeros en cepillos de polisiloxano-polialquilenglicol unimodales con terminación hidroxilo según la invención preferentemente se caracterizan adicionalmente por un peso molecular medio en número (Mn) de entre 1000 y 200.000 g/mol, preferentemente de entre 2000 y 100.000 g/mol.

35 Según realizaciones preferentes, el copolímero en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol unimodal funcionalizado con hidroxilo según la invención está representado por la fórmula (I):



40 en la que:

Z es un enlace covalente o se selecciona de un polioalquileno con un peso molecular inferior a 10000 g/mol, o un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo,

R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo, en el que R³, R⁴ y R⁵ pueden seleccionarse independientemente en cada unidad n₁, n₂, n₃ y p;

R¹² se selecciona de un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo;

R⁷ se selecciona de hidrógeno o un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo;

R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹¹ pueden ser iguales o diferentes, y en cada unidad se seleccionan independientemente de hidrógeno o un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo;

n₁ y n₂ son números enteros seleccionados independientemente de entre 0 y 1000, preferentemente de entre 2 y 500, más preferentemente de entre 5 y 100, con la condición de que no ambos, n₁ y n₂, sean 0;

n₃ es un número entero entre 0 y 10, preferentemente entre 0 y 5, más preferentemente entre 0 y 2, lo más preferentemente entre 0 y 1;

p es un número entero entre 0 y 1000, preferentemente entre 1 y 500, más preferentemente entre 5 y 100, y

m es un número entero entre 1 y 1500, preferentemente entre 1 y 1000.

En determinadas realizaciones, n₁ se selecciona de entre 1 y 1000, y n₂ se selecciona de entre 0 y 1000, en particular n₁ es un número entre 1 y 1000, y n₂ es 0. Alternativamente, en determinadas realizaciones, n₁ se selecciona de entre 0 y 1000, en particular es 0, y n₂ se selecciona de entre 1 y 1000.

La proporción entre n₃ y la suma n₁+n₂+n₃+p se selecciona de los intervalos definidos anteriormente, de manera que el esqueleto de polisiloxano contiene menos de 500 ppm % molar, preferentemente menos de 10 ppm % molar, más preferentemente menos de 2 ppm % molar, de fracción SiH respecto al total de moles del átomo de silicio que constituye el esqueleto de polisiloxano.

En la fórmula (I), Z es un enlace covalente o se selecciona de un polioxilalquileno con un peso molecular inferior a 10000 g/mol, o un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado de un grupo alquileno C₁-C₂₀, más preferentemente un grupo alquileno C₁-C₈, un grupo arileno C₆-C₁₈ o un grupo aralquileno C₆-C₁₈, que pueden contener por lo menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado de entre O, N, S, Cl, Br o F.

En realizaciones más preferentes, Z se selecciona de un grupo alquileno C₁-C₂₀, en particular un grupo alquileno C₁-C₈, un grupo arileno C₆-C₁₈ o un grupo aralquileno C₆-C₁₈, que pueden contener por lo menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado de entre O, N, S, Cl, Br o F.

En particular, Z es un grupo alquileno C₁-C₂₀, más preferentemente un grupo alquileno C₁-C₈, que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado de O, N, S, Cl, Br o F, en particular O. En realizaciones particularmente preferentes, Z es un grupo alquileno C₁-C₈ que contiene O.

En la fórmula (I), R⁷ se selecciona de entre hidrógeno o un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado de entre un grupo alquilo C₁-C₁₂, más preferentemente un grupo alquilo C₁-C₈, un grupo cicloalquilo C₃-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₈ o un grupo aralquilo C₆-C₁₈, que pueden contener por lo menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado de entre O, N, S, Cl, Br o F.

En realizaciones más preferentes, R⁷ se selecciona de entre hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₈, un grupo cicloalquilo C₃-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₈ o un grupo aralquilo C₆-C₁₈, que pueden contener por lo menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado de entre O, N, S, Cl, Br o F.

En la mayoría de realizaciones preferentes, R⁷ se selecciona de entre hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₈, en particular el grupo metilo.

En la fórmula (I), R¹² se selecciona de entre un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferentemente CR^a₂ en donde cada R^a puede ser igual o diferente y se selecciona independientemente de entre hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₂, en particular un grupo alquilo C₁-C₈, un grupo cicloalquilo C₃-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₈ o un grupo aralquilo C₆-C₁₈, que pueden contener por lo menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado de entre O, N, S, Si, Cl, Br o F. Alternativamente, ambos R^a pueden formar una estructura cíclica que puede contener por lo menos un heteroátomo.

En realizaciones preferentes, ambos R^a son hidrógenos.

En la fórmula (I), R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de entre un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado de entre un grupo alquilo C₁-C₁₂, más preferentemente un grupo alquilo C₁-C₈, un grupo cicloalquilo C₃-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₈ o un grupo aralquilo C₆-C₁₈, que pueden contener por lo

menos un heteroátomo, preferentemente O, N, S, Cl, Br o F. En particular, R³, R⁴ y R⁵ pueden seleccionarse independientemente en cada unidad de siloxano, es decir, en las unidades n₁, n₂, n₃ y p.

En realizaciones más preferentes, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de un grupo alquilo C₁-C₈, más preferentemente un grupo alquilo C₁-C₄ que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferentemente O, N, S, Cl, Br o F, en particular metilo, etilo, n-propilo, fluoropropilo, n-butilo, sec-butilo o terc-butilo, o un grupo arilo C₆-C₁₈ que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferentemente O, N, S, Cl, Br o F, en particular fenilo, toliilo o benzoilo. En realizaciones más preferentes, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de metilo o fenilo.

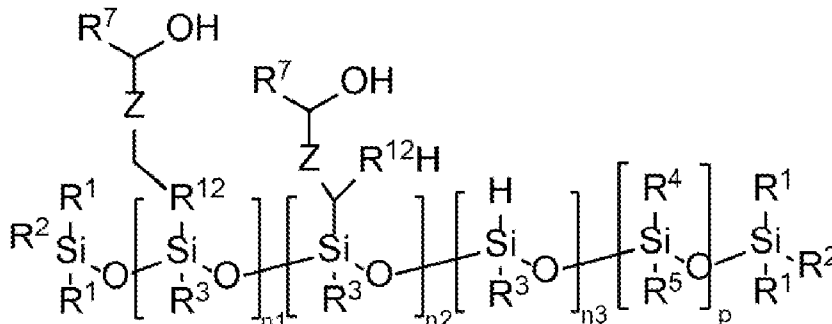
En la fórmula (I), cada R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹¹ puede ser igual o diferente y en cada unidad m se seleccionan independientemente de hidrógeno o un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo preferentemente seleccionado de entre un grupo alquilo C₁-C₁₂, más preferentemente un grupo alquilo C₁-C₈, un grupo cicloalquilo C₃-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₈ o un grupo aralquilo C₆-C₁₈, con la condición de que por lo menos uno de entre R¹⁰ y R¹¹ no sea hidrógeno, y puede contener por lo menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado de entre O, N, S o S.

Resulta preferente que R⁸, R⁹ y R¹¹ sean hidrógenos y R¹⁰ sea un grupo fenilo o un grupo alquilo C₁-C₈ y, más preferentemente, un grupo alquilo C₁-C₄.

El copolímero en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol funcionalizado con hidroxilo según la presente invención puede obtenerse mediante un procedimiento de dos etapas, en donde la primera etapa es una reacción de hidrosililación para formar un prepolímero de polisiloxano funcionalizado con hidroxilo y la segunda etapa es la polimerización de apertura de anillos de por lo menos un óxido de alquileo en la presencia de dicho prepolímero de polisiloxano funcionalizado con hidroxilo como un compuesto de partida.

El método para producir copolímeros en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol funcionalizados con hidroxilo según la presente invención comprende las etapas de:

- a) reaccionar un éter hidroxialquil-álílico que presenta un grupo alcohol primario o secundario, con un polihidruro siloxano bajo condiciones anhidras y bajo catálisis con un catalizador de metal de transición del que el metal de transición se selecciona de entre los grupos 8 a 10 de la Tabla periódica a fin de proporcionar un prepolímero de polisiloxano funcionalizado con hidroxilo que presenta la fórmula (II):



Fórmula (II),

en la que:

Z es un enlace covalente o se selecciona de un polioxilalquileo con un peso molecular inferior a 10000 g/mol, o un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo,

R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ pueden ser iguales o diferentes, y se seleccionan independientemente de un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo;

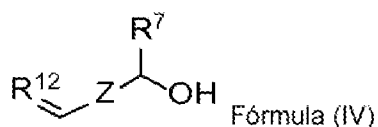
R¹² se selecciona de un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo;

R⁷ se selecciona de hidrógeno o un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo;

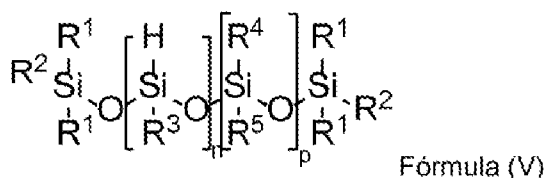
n₁ y n₂ son números enteros seleccionados independientemente de entre 0 y 1000, preferentemente de entre 2 y 500, más preferentemente de entre 5 y 100, con la condición de que no ambos, n₁ y n₂, sean 0;

n₃ es un número entero entre 0 y 10, preferentemente entre 0 y 5, más preferentemente entre 0 y 2, lo más preferentemente 0 o 1, y

p es un número entero entre 0 y 1000, preferentemente entre 1 y 500, más preferentemente entre 5 y 100, en donde dicho éter hidroxialquil-álílico se representa mediante la fórmula (IV), y



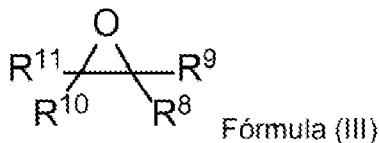
en la que Z, R¹² y R⁷ son tal como se ha definido anteriormente, en donde dicho polihidruro siloxano se representa media la fórmula (V):



en la que:

R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y p son tal como se ha definido anteriormente, y n es n₁+n₂+n₃, y

b) en la presencia del prepolímero de polisiloxano funcionalizado con hidroxilo obtenido de fórmula (II) y un catalizador, realizando una polimerización de apertura de anillos de por lo menos un monómero óxido de alqueno que presenta la fórmula (III):



en la que:

cada R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹¹ puede ser igual o diferente, y se selecciona independientemente de entre hidrógeno o un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo.

Las realizaciones preferentes con respecto a R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, Z, n₁, n₂, n₃, p y m son tal como se ha definido anteriormente.

En realizaciones preferentes, en la etapa a), los grupos SiH están sustancialmente hidrosilados completamente para formar grupos laterales funcionalizados con hidroxilo, los cuales se alcoxilan en la segunda etapa de reacción, b). El prepolímero de polisiloxano funcionalizado con hidroxilo contiene menos de 500 ppm % molar, preferentemente menos de 10 ppm % molar, más preferentemente menos de 2 ppm % molar, de fracción SiH respecto a los moles totales de átomo de silicio que constituyen el esqueleto de polisiloxano.

En la etapa a), mediante la reacción de un éter hidroalquil-álifico de fórmula (IV) con un polihidrurosiloxano de fórmula (V), pueden generarse prepolímeros de polisiloxano funcionalizados con hidroxilo de fórmula (II) que presentan un aducto lineal representado por la subunidad de siloxano n₁ y/o un aducto ramificado representado por la subunidad siloxano n₂. En el aducto lineal, la fracción SiH se convierte en Si-R¹²-CH₂-Z-(R⁷)OH, mientras que en el aducto ramificado, la fracción SiH se convierte en Si-CH(R¹²H)-Z-(R⁷)OH. El aducto lineal y el aducto ramificado pueden estar distribuidos aleatoriamente en el esqueleto de siloxano, en el que la proporción de n₁ a n₂ dependerá del catalizador utilizado.

El polihidruro siloxano de fórmula (V) contiene unidades de -Si(R₄)(R₅)O-, p. ej., unidades de dimetilsiloxano, en el esqueleto. La proporción entre unidades de -Si(H)(R_s)O- y unidades de -Si(R₄)(R₅)O- puede modificarse.

Resulta importante que la reacción de hidrosilación anteriormente indicada se lleva a cabo bajo condiciones anhidras y bajo catálisis, en donde el catalizador utilizado es un catalizador metal de transición del que el metal de transición se selecciona de entre los grupos 8 a 10 de la Tabla periódica (<https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>) y más habitualmente del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino y combinaciones de los mismos.

A modo de ejemplos ilustrativos pero no limitativos de dichos catalizadores pueden mencionarse: catalizadores de platino, tales como polvo negro de platino, platino soportado sobre polvo de silicio, platino soporte sobre polvo de

alúmina, platino soportado sobre polvo de carbono (p. ej., carbón activado), ácido cloroplátínico, complejos de 1,3-diviniltetrametildisiloxano de platino, complejos de carbonilo de platino y complejos de olefina de platino; catalizadores de paladio, tales como paladio soportado sobre polvo de sílice, paladio soportado sobre polvo de alúmina, paladio soportado sobre polvo de carbono (p. ej., carbón activado), complejos de carbonilo de paladio y olefina; catalizadores de rutenio, tales como $\text{RhCl}_3(\text{Bu}_2\text{S})_3$, 1,3-cetoenolato de rutenio y compuestos de carbonilo de rutenio, tales como 1,1,1-trifluoroacetilacetato de rutenio, acetilacetato de rutenio y dodecacarbonilo de rutenio; y catalizadores de rodio, tales como rodio soportado sobre polvo de sílice, rodio soportado sobre polvos de alúmina, rodio soportado sobre polvos de carbono (p. ej., carbón activado), complejos de carbonilo y complejos de olefina de rodio. Los catalizadores preferentes adoptan la forma de dichos metales de transición soportados sobre unos polvos, tales como alúmina, sílice o carbono; el platino soportado sobre polvos de carbono resulta particularmente preferente para la utilización como el catalizador en el presente método.

Sin deseo de limitar la cantidad catalítica de los catalizadores de metal de transición utilizados en la etapa de síntesis a) i) de la presente realización, normalmente el catalizador se utiliza en una cantidad que proporciona entre 0,0001 y 1 gramo de metal catalítico por equivalente de hidrógeno unido a silicio en el siloxano.

El avance de la reacción y, en particular, el consumo del grupo insaturado del éter hidroxialquil-alílico puede monitorizarse mediante métodos conocidos. Aparte lo anterior, la reacción generalmente requiere un tiempo de entre 0,03 y 72 horas para completarse, más habitualmente entre 0,25 y 30, o entre 0,25 y 16 horas.

Tras completarse la reacción, resulta fácil eliminar cualesquiera compuestos sólidos en suspensión mediante, por ejemplo, filtración, filtración de flujo cruzado o centrifugación. Además, el producto de reacción pueden tratarse, utilizando métodos conocidos de la técnica, para aislar y purificar el producto. Por ejemplo, cualquier solvente presente puede eliminarse mediante despojado a presión reducida.

En la etapa b), la polimerización de «injerto sobre» de por lo menos un monómero óxido de alquileo en un esqueleto de polisiloxano en la presencia de un catalizador, preferentemente el catalizador DMC, tal como se define en la presente memoria.

Son óxidos de alquileo de ejemplo utilizados en la etapa b): óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, epíclorohidrina, óxido de 1,2-butileno, óxido de 1,2-pentileno, óxido de isopentileno, óxido de 1,2-hexileno, óxido de 1,2-heptileno, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno, éter metilglicídílico, éter etilglicídílico, éter alilglicídílico, éter fenilglicídílico, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, éter toliglicídílico, óxido de ciclohexeno, epóxido de ciclooctano, epóxido de ciclododecano, óxido de (+)-cis-limoneno, óxido de (+)-cis,trans-limoneno y óxido de (-)-cis,trans-limoneno; resultan preferentes para la presente invención, óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, normalmente denominados simplemente óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de estireno y óxido de ciclohexeno. Resulta particularmente preferente la utilización de óxido de propileno.

En el caso de que se utilice más de un monómero óxido de alquileo, cada R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} puede seleccionarse de manera independiente. En tal caso, cada R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} en la fórmula (I) se selecciona independientemente en cada unidad m.

Entre los catalizadores adecuados, que pueden utilizarse individualmente o en mezcla, se incluyen: hidróxidos de metal alcalino, tales como KOH, NaOH y CsOH; hidróxidos de metal alcalinotérreo, tales como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Sr}(\text{OH})_2$; alcóxidos de metal alcalino, tales como KOMe, NaOMe, KOt-Bu y NaOt-Bu; alcóxidos de metal alcalinotérreo, tales como $\text{Ca}(\text{OMe})_2$ y $\text{Sr}(\text{OMe})_2$; y catalizador de cianuro de metal doble.

Los catalizadores pueden utilizarse habitualmente en una cantidad de entre 0,05 % y 0,5 % en peso respecto al peso total de los reactivos, y pueden utilizarse en forma de sólidos, soluciones o suspensiones. También resulta posible añadir solo parte del catalizador al inicio de la reacción e introducir catalizadores adicionales en una o más partes en un punto posterior del tiempo; la fracción añadida posteriormente de catalizador puede ser idéntica o diferente del catalizador inicial, y la cantidad de solvente presente en cada adición de catalizador puede moderarse a fin de garantizar la eficacia del catalizador.

En realizaciones preferentes, la reacción en la etapa b) está catalizada por un catalizador de cianuro de metal doble (DMC). Los complejos de catalizador de cianuro de metal doble y los métodos mediante los que se preparan dichos complejos son conocidos de la técnica. Puede referirse al lector a, por ejemplo: los documentos n.º US 2008/0167502 (BASF), n.º US 2003/0158449 (Bayer); n.º US 2003/0069389 (Shell); n.º US 2004/0220430 (Repsol Química); n.º US 2005/0065383 (Dow); n.º WO2012/136657 A1 (Henkel AG & Co. KGaA); n.º EP0894108 (Arco); patente US n.º 5.767.323 (Yiannakis et al.) y patente US n.º 5.536.883 (Arco).

La cantidad de catalizador DMC requerida para la síntesis del copolímero en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol funcionalizado con hidroxilo según la presente invención preferentemente está comprendida en el intervalo de entre 10 y 5000 ppm, lo más preferentemente entre 50 y 500 ppm, respecto al peso del producto final.

La reacción de polimerización puede llevarse a cabo en un modo de semilotos, en el que el prepolímero de polisiloxano

funcionalizado con hidroxialquilo de fórmula (II) y la cantidad catalítica del catalizador, preferentemente catalizador DMC, se cargan en el reactor y se precalientan bajo vacío para eliminar el agua incidental. Una parte del óxido de alquileo de fórmula (III) se alimenta al reactor a la temperatura deseada. La activación del catalizador se advierte por la súbita reducción de la presión, después de la cual se añade el resto del óxido de alquileo en continuo a una determinada tasa hasta la introducción en el reactor de la cantidad requerida de monómero, necesaria para conseguir el peso molecular deseado del producto. La temperatura de reacción para este procedimiento puede estar comprendida entre 0 °C y 300 °C, siendo especialmente deseada una temperatura de entre 60 °C y 240 °C.

Si se desea, la oxialquilación puede llevarse a cabo en un solvente adecuado, tal como un hidrocarburo aromático (a título ilustrativo, tolueno o benceno), o alternativamente, un solvente hidrocarburo alifático que presenta 5 a 12 átomos de carbono, tal como heptano, hexano u octano. En donde se utilizan solventes, resultan preferentes los solventes alifáticos, a fin de evitar las posibles asociaciones tóxicas de la utilización de solventes hidrocarburo aromáticos.

En virtud de la polimerización de «injerto sobre», la segunda etapa de reacción b) ofrece la oportunidad de disponer de un control completo del número de cadenas laterales alcoxiladas en el esqueleto de polisiloxano, así como el control completo del grado de polimerización de las cadenas laterales de poliéter. Además de lo anterior, pueden evitarse los productos secundarios de bajo peso molecular. La ruta sintética según la presente invención es selectiva del producto obtenido sin ninguna reacción secundaria y se consigue una conversión sustancialmente completa de los grupos SiH. El grado de polimerización de las cadenas laterales puede calcularse y controlarse con la cantidad de óxido de alquileo utilizada. De esta manera, es posible un control completo de la masa molecular deseada con baja polidispersidad. Las masas moleculares calculadas concuerdan bien con las medidas experimentalmente. Además, la presente invención proporciona la oportunidad de modificar las masas moleculares después de completar la reacción, debido al hecho de que los grupos terminales de las cadenas laterales pueden activarse nuevamente. De esta manera, pueden incrementarse a demanda las longitudes de cadena de las cadenas laterales.

El rendimiento del procedimiento proporcionado es superior a 90 %, preferentemente superior a 95 %, y lo más preferentemente, superior a 99 %, calculado mediante la resta del % en peso del monómero residual después de la síntesis.

Se describen diversas características y realizaciones de la exposición en los ejemplos a continuación, que pretenden ser representativos y no limitativos. Los ejemplos a continuación sirven para explicar la invención, aunque la invención no está limitada a los mismos.

Breve descripción de los dibujos

La fig. 1 muestra la curva de la cromatografía de permeación en gel (CPG) del Ejemplo 3.

La fig. 2 muestra la curva de CPG del Ejemplo 4.

La fig. 3 muestra la curva de CPG del Ejemplo 5.

La fig. 4 muestra la curva de CPG del Ejemplo 6.

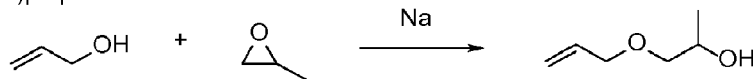
La fig. 5 muestra la curva de CPG del Ejemplo comparativo 7.

La fig. 6 muestra la curva de CPG del Ejemplo comparativo 8.

Ejemplos

Ejemplo 1:

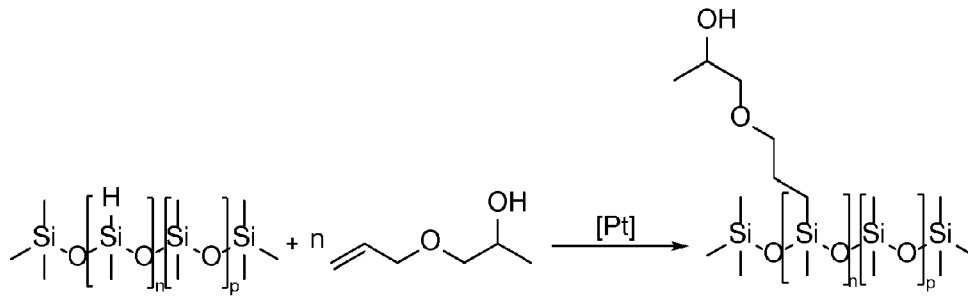
Preparación de 1-(aliloxi)propán-2-ol



En un autoclave de 1 l dotado de un sistema de dosificación, se introdujeron 637,5 g (10,98 moles) de alcohol alílico. Bajo flujo de argón se añadió Na (2,9 % molar) al vaso. La mezcla se sometió a agitación a temperatura ambiente hasta cesar la producción de gas. A continuación, se cerró el autoclave y se calentó a 110 °C. En la etapa siguiente, se añadió óxido de propileno (OP) (520 ml, tasa de adición: 1,25 g/min). Tras completar la adición de OP, se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y la mezcla de reacción se sometió a agitación durante la noche. Se obtuvo una mezcla transparente amarilla. La mezcla se neutralizó utilizando HCl (solución al 37 % en agua) y se secó con Na₂SO₄. La mezcla se filtró a través de Celite y se destiló al vacío (100 mbar, 85-95 °C). El producto se obtuvo con un buen rendimiento (70-75 %) y se confirmó la estructura mediante espectroscopía de RMN y espectrometría de masas.

Ejemplo 2:

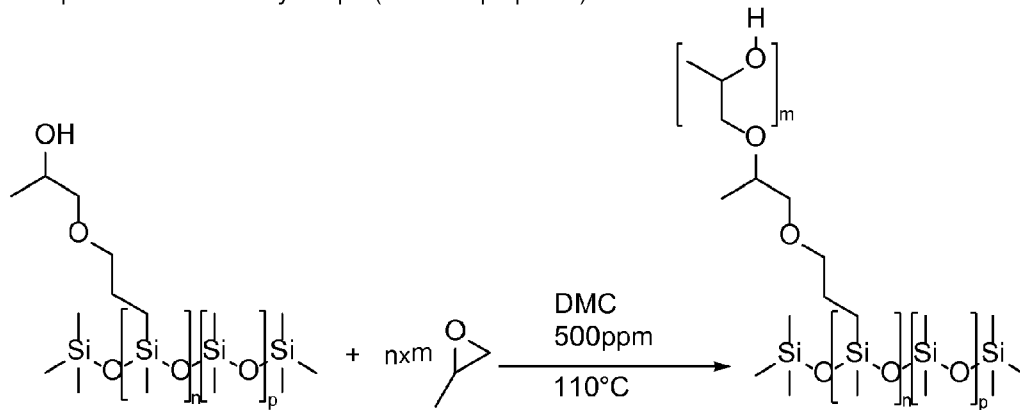
Preparación de (3-(2-hidroxipropoxi)metilsiloxano-co-polidimetilsiloxano



5 Un matraz de fondo redondo y tres cuellos de 250 ml se desgasificó bajo alto vacío (10^{-3} mbar) y se enjuagó con argón. A continuación, se añadieron 110 μ l de Karstedt (2 % de Pt en el catalizador, 0,1 % molar en la mezcla) y tolueno (50 ml, secado a través de tamices moleculares) al matraz bajo una atmósfera de argón y se sometió a agitación a temperatura ambiente (20 $^{\circ}$ C) durante un par de minutos. A continuación, se añadió 1-(aliloxi)propán-2-ol (el producto del Ejemplo 1, 3,8 ml) al sistema. Se añadió gota a gota polihidrurometilsiloxano-co-polidimetilsiloxano (12,5 g, Mn: 2900 g/mol). La mezcla se sometió a agitación y a reflujo (temperatura del baño de aceite: 120 $^{\circ}$ C) bajo una atmósfera inerte (Ar) hasta conseguir la conversión completa de los grupos SiH (se realizó un seguimiento de la reacción mediante RMN- 1 H). La mezcla (en caso necesario) se decoloró mediante la adición de carbono activado y un exceso de pentano y se sometió a agitación durante 16 h a temperatura ambiente. El compuesto en bruto se filtró a través de Celite y se evaporaron los solventes y volátiles bajo vacío. El producto obtenido (rendimiento de 85-95 %) era un líquido viscoso transparente e incoloro. Se confirmó el peso molecular y la estructura del producto mediante CPG y espectroscopía de RMN. No eran detectables trazas de Pt en la mezcla (según ICP).

Ejemplo 3:

Preparación de polidimetilsiloxano-*injerto*-poli(óxido de propileno)



20 Se cargaron 5,0 g de (3-(2-hidroxipropoxi)propil)metilsiloxano-co-polidimetilsiloxano (del Ejemplo 3; Mn: 3596 g/mol) junto con 0,015 g del catalizador DMC (500 ppm según la cantidad del copolímero) y 20,0 g de heptano en un autoclave bajo agitación de 100 ml. La mezcla de reacción se sometió a agitación a temperatura ambiente bajo agitación constante a 350 rpm durante varios minutos al vacío (0,001 bar) y atmósfera de argón (1 bar). A continuación, se incrementó la temperatura de reacción a 110 $^{\circ}$ C. Tras alcanzar esta temperatura, se añadieron 3,5 ml de óxido de propileno (OP) a la mezcla de reacción y se sometió a agitación constante a 350 rpm. Tras la filtración (en caso necesario), se eliminó el solvente y las trazas de monómero no reaccionado al vacío (0,001 bar) durante tres horas. Se encontró que el rendimiento del producto era de 90 %. El producto era un líquido viscoso, incoloro y lechoso.

Ejemplo 4:

Preparación de polidimetilsiloxano-*injerto*-poli(óxido de propileno)

35 El procedimiento fue el mismo que el mostrado en el Ejemplo 3. El volumen de OP añadido fue de 7,0 ml.

Ejemplo 5:

Preparación de polidimetilsiloxano-*injerto*-poli(óxido de propileno)

40 El procedimiento fue el mismo que el mostrado en el Ejemplo 3. El volumen de OP añadido fue de 10,5 ml.

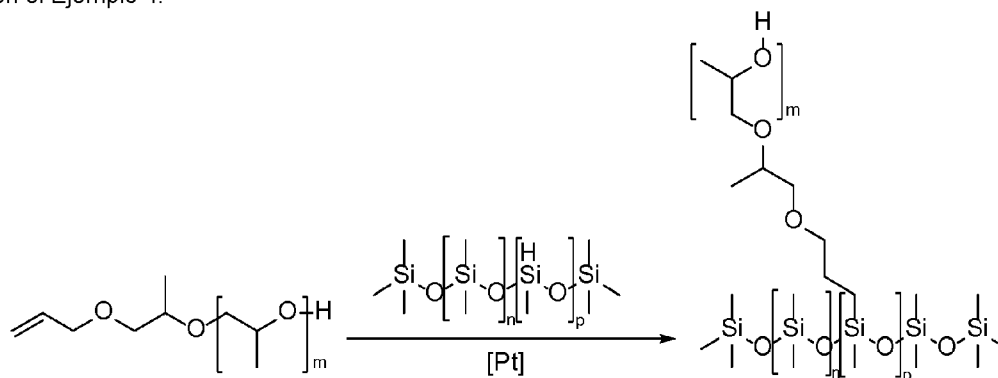
Ejemplo 6:

Preparación de polidimetilsiloxano-*injerto*-poli(óxido de propileno)

5 El procedimiento fue el mismo que el mostrado en el Ejemplo 3. El volumen de OP añadido fue de 14,0 ml.

Ejemplo comparativo 7 (adaptado de High Performance Polymers (2005), 17(2), 303-312):

10 El presente ejemplo comparativo se utiliza para describir la ventaja de la presente invención en comparación con la copolimerización por injerto del estado de la técnica. El producto deseado debe proporcionar un producto idéntico al mostrado en el Ejemplo 4.



15 Un matraz de fondo redondo y tres cuellos de 50 ml dotado de un condensador de enfriamiento se desgasificó bajo alto vacío (10^{-3} mbar) y se enjuagó con argón. Se introdujo polihidrurometilsiloxano-co-polidimetilsiloxano (5,0 g, Mn: 2900 g/mol) y 5 ml de tolueno seco en dicho matraz y se calentó a 90 °C. A 0,05 ml de solución de 2 % de H_2PtCl_6 en isopropanol anhidro se añadieron 8,4 g de 1-(aliloxi)propán-2-ol propoxilado (Mn: 813 g/mol) y se añadieron a la mezcla 5 ml de tolueno seco. La reacción se sometió a agitación a 130 °C tras completar la adición, durante 24 horas. A

20 continuación, se eliminó el tolueno mediante calentamiento de la mezcla de reacción al vacío y se obtuvo el copolímero en bruto. El producto en bruto se diluyó en pentanol y metanol y después se secó nuevamente al vacío. El producto obtenido (rendimiento: 90 %) era un líquido viscoso, marrón y ligeramente lechoso. Se confirmó el peso molecular y la estructura del producto mediante CPG y espectroscopía de RMN.

25 Ejemplo comparativo 8 (adaptado del documento n.º JP2011231073 A):

30 El presente ejemplo comparativo se utiliza para describir la ventaja de la presente invención en comparación con la copolimerización por injerto del estado de la técnica. El producto deseado debe proporcionar un producto idéntico al mostrado en el Ejemplo 4.

35 Un matraz de fondo redondo y tres cuellos de 50 ml dotado de un condensador de enfriamiento se desgasificó bajo alto vacío (10^{-3} mbar) y se enjuagó con argón. Se introdujo polihidrurometilsiloxano-co-polidimetilsiloxano (5,0 g, Mn: 2900 g/mol) y 5 ml de tolueno seco en dicho matraz y se calentó a 70 °C. Se añadieron gota a gota 8,4 g de 1-(aliloxi)propán-2-ol propoxilado (Mn: 813 g/mol) y 0,04 g de Karstedt (2 % de Pt en el catalizador), a 70 °C bajo agitación bajo argón. Se continuó la reacción a 100 °C hasta completar la adición. La mezcla se sometió a agitación y a reflujo (temperatura del baño de aceite: 100 °C) bajo una atmósfera inerte (Ar) durante 24 horas. El producto en bruto se filtró (en caso necesario) y los solventes y volátiles se evaporaron bajo vacío. El producto obtenido (rendimiento: 65 %) era un líquido viscoso transparente marrón. Se confirmó el peso molecular y la estructura del producto mediante CPG y espectroscopía de RMN.

Métodos:

45 *Espectroscopía de RMN:*

Todas las mediciones de RMN se llevaron a cabo en un instrumento Bruker 600 MHz. Las mediciones de RMN eran de RMN- 1H cuantitativas (D1=30s) con cloroformo deuterado como solvente y naftaleno (0,00770848 mmoles) como patrón externo. Todas las muestras se midieron a temperatura ambiente (297 °K). Los desplazamientos químicos se proporcionan en ppm. La calibración de los desplazamientos químicos en los espectros de 1H se llevó a cabo mediante la utilización de los desplazamientos de los solventes deuterados ($CDCl_3$; δH 7,26).

50 *CPG:*

ES 2 985 743 T3

La cromatografía de permeación en gel se llevó a cabo utilizando un cromatógrafo HP1090 II con detector DAD (Hewlett Packard) a 40 °C. Se utilizó tetrahidrofurano (THF) como un eluyente. Se pasó THF a través de tres columnas de gel PSS SDV con intervalos de peso molecular de 102, 103 y 104 g·mol⁻¹ a un caudal de 0,9 ml·min⁻¹. La calibración del dispositivo se llevó a cabo utilizando patrones de poliestireno

La Tabla 1 muestra las condiciones de reacción de los Ejemplos 3 a 6.

Tabla 1: Ejemplos 3 a 6 con diferentes cantidades de óxido de propileno (OP)

	Iniciador	Disolvente	Catalizador DMC	PO	Grado de polimerización	Peso molecular	Polidispersidad
Ej. 3	5 g	20 g	15 mg	3,5 ml	6	5684 g/mol	2,02
Ej. 4	5 g	20 g	15 mg	7,0 ml	12	7424 g/mol	2,32
Ej. 5	5 g	20 g	15 mg	10,5 ml	18	10208 g/mol	2,89
Ej. 6	5 g	20 g	15 mg	14,0 ml	23	11948 g/mol	1,85

Se calculó el peso molecular mediante RMN-¹H y se midió la polidispersidad mediante CPG.

La Tabla 2 muestra que no se consiguió una conversión completa en los Ejemplos comparativos 7 y 8, mientras que se alcanzó una conversión sustancialmente completa en el Ejemplo 4. Se calcularon los porcentajes mediante integración de la espectroscopía de RMN-¹H y el patrón externo naftaleno.

Tabla 2

	Contenido de fracción SiH no reaccionada	Grado de polimerización	Peso molecular	Polidispersidad
Ej. 4	17 ppm % molar	12	7347 g/mol	2,02
Ej. comparativo 7	655 ppm % molar	12	2571 g/mol	3,29
Ej. comparativo 8	621 ppm % molar	12	4665 g/mol	22,63

REIVINDICACIONES

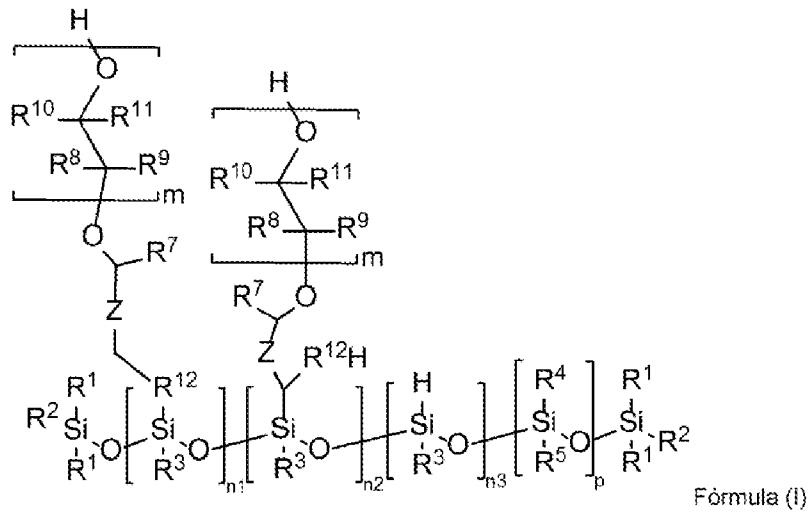
1. Copolímero en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol unimodal funcionalizado con hidroxilo de estructura $[A(-X-B)]_s$, en la que:

A representa dicho esqueleto de polisiloxano,
 B representa dicha cadena lateral de polialquilenglicol,
 X es un grupo conector caracterizado por la inclusión de la fracción Si-C-C- de la que dicho Si es una parte del esqueleto polisiloxano A, y
 s es un número entero entre 1 y 100,
 en donde el esqueleto polisiloxano A contiene menos de 500 ppm % molar de fracción de Si respecto a los moles totales del átomo de silicio que constituye el esqueleto de polisiloxano, y
 dicho copolímero presenta un índice de polidispersidad de entre 1,6 y 3,0, según medición mediante cromatografía de permeación en gel de acuerdo con el método de la descripción.

2. Copolímero en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol unimodal funcionalizado con hidroxilo, según la reivindicación 1, caracterizado porque el esqueleto polisiloxano A contiene menos de 10 ppm % molar, más preferentemente menos de 2 ppm % molar de fracción SiH, respecto a los moles totales del átomo de silicio que constituye el esqueleto de polisiloxano.

3. Copolímero en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol unimodal funcionalizado con hidroxilo, según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque dicho copolímero presenta un peso molecular medio en número (Mn) de entre 1000 y 200.000 g/mol, preferentemente de entre 2000 y 100.000 g/mol, según medición mediante cromatografía de permeación en gel de acuerdo con el método de la descripción.

4. Copolímero en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol unimodal funcionalizado con hidroxilo, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicho copolímero está representado por la fórmula (I):



en la que:

Z es un enlace covalente o se selecciona de un polioxilalquileo que presenta un peso molecular inferior a 10000 g/mol, según medición mediante cromatografía de permeación en gel de acuerdo con el método de la descripción,

o un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo;

R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo, en el que R³, R⁴ y R⁵ pueden seleccionarse independientemente en cada unidad n₁, n₂, n₃ y p;

R¹² se selecciona de un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo;

R⁷ se selecciona de hidrógeno o un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo;

R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹¹ pueden ser iguales o diferentes, y en cada unidad se seleccionan independientemente de hidrógeno o un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo;

n₁ y n₂ son números enteros seleccionados independientemente de entre 0 y 1000, preferentemente de entre 2 y 500, más preferentemente de entre 5 y 100, con la condición de que no ambos, n₁ y n₂, sean 0; n₃ es un número entero entre 0 y 10, preferentemente entre 0 y 5, más preferentemente entre 0 y 2, lo más preferentemente entre 0 y 1;

p es un número entero entre 0 y 1000, preferentemente entre 1 y 500, más preferentemente entre 5 y 100, y

m es un número entero entre 1 y 1500, preferentemente entre 1 y 1000.

5. Copolímero en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol unimodal funcionalizado con hidroxilo, según la reivindicación 4, en el que en la fórmula (I):

Z se selecciona de entre un grupo alquileo C₁-C₂₀, un grupo arileno C₆-C₁₈ o un grupo aralquileo C₆-C₁₈, que pueden contener por lo menos un heteroátomo, preferentemente un grupo alquileo C₁-C₂₀ que puede contener por lo menos un heteroátomo, y/o

R⁷ se selecciona de entre un grupo alquilo C₁-C₁₂, un grupo cicloalquilo C₃-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₈ o un grupo aralquilo C₆-C₁₈, que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferentemente un grupo alquilo C₁-C₈, más preferentemente un grupo metilo, y/o

R¹² es CR^a₂ donde cada R^a puede ser igual o diferente y se selecciona independientemente de entre hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₂, un grupo cicloalquilo C₃-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₈ o un grupo aralquilo C₆-C₁₈, que pueden contener por lo menos un heteroátomo, en donde preferentemente ambos R^a son hidrógenos.

6. Copolímero en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol unimodal funcionalizado con hidroxilo, según la reivindicación 4 o 5, en el que en la fórmula (I), cada R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ se selecciona independientemente de entre un grupo alquilo C₁-C₁₂, un grupo cicloalquilo C₃-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₈ o un grupo aralquilo C₆-C₁₈, que pueden contener por lo menos un heteroátomo, preferentemente un grupo alquilo C₁-C₈ o un grupo arilo C₆-C₁₈.

7. Copolímero en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol unimodal funcionalizado con hidroxilo, según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que en la fórmula (I), cada uno de R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ se selecciona independientemente de un grupo alquilo C₁-C₈, preferentemente un grupo metilo o fenilo.

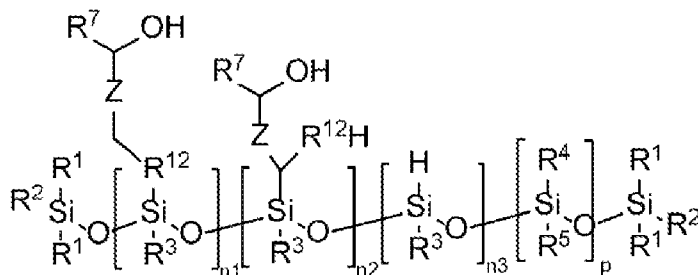
8. Copolímero en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol unimodal funcionalizado con hidroxilo, según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que en la fórmula (I):

R⁸, R⁹ y R¹¹ son hidrógenos, y

R¹⁰ es un grupo fenilo o un grupo alquilo C₁-C₈, preferentemente un grupo alquilo C₁-C₄.

9. Método para producir un copolímero en cepillo de polisiloxano-polialquilenglicol unimodal funcionalizado con hidroxilo, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho método comprende las etapas de:

a) reaccionar un éter hidroxialquil-alílico que presenta un grupo alcohol primario o secundario, con un polihidruro siloxano bajo condiciones anhidras y bajo catálisis con un catalizador de metal de transición del que el metal de transición se selecciona de entre los grupos 8 a 10 de la Tabla periódica a fin de proporcionar un prepolímero de polisiloxano funcionalizado con hidroxilo que presenta la fórmula (II):



Fórmula (II),

en la que:

Z es un enlace covalente o se selecciona de un polioxilalquileo con un peso molecular inferior a 10000 g/mol, o un residuo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo,

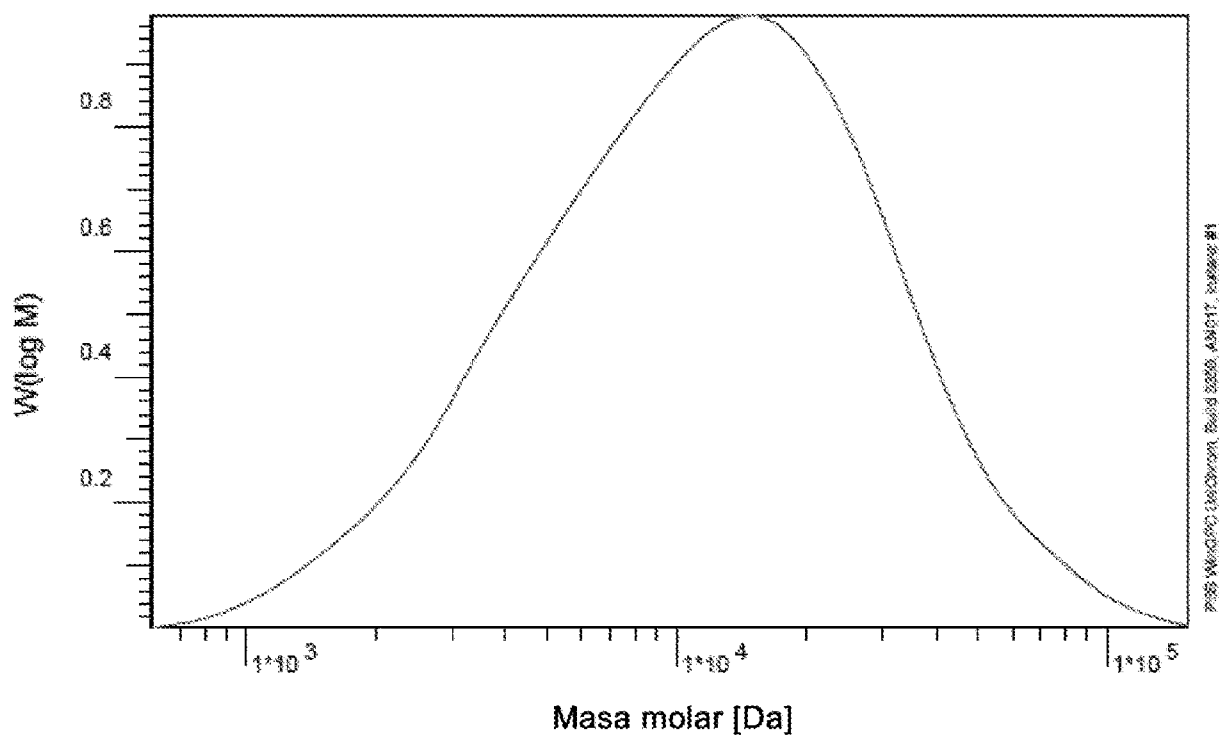


Fig. 1

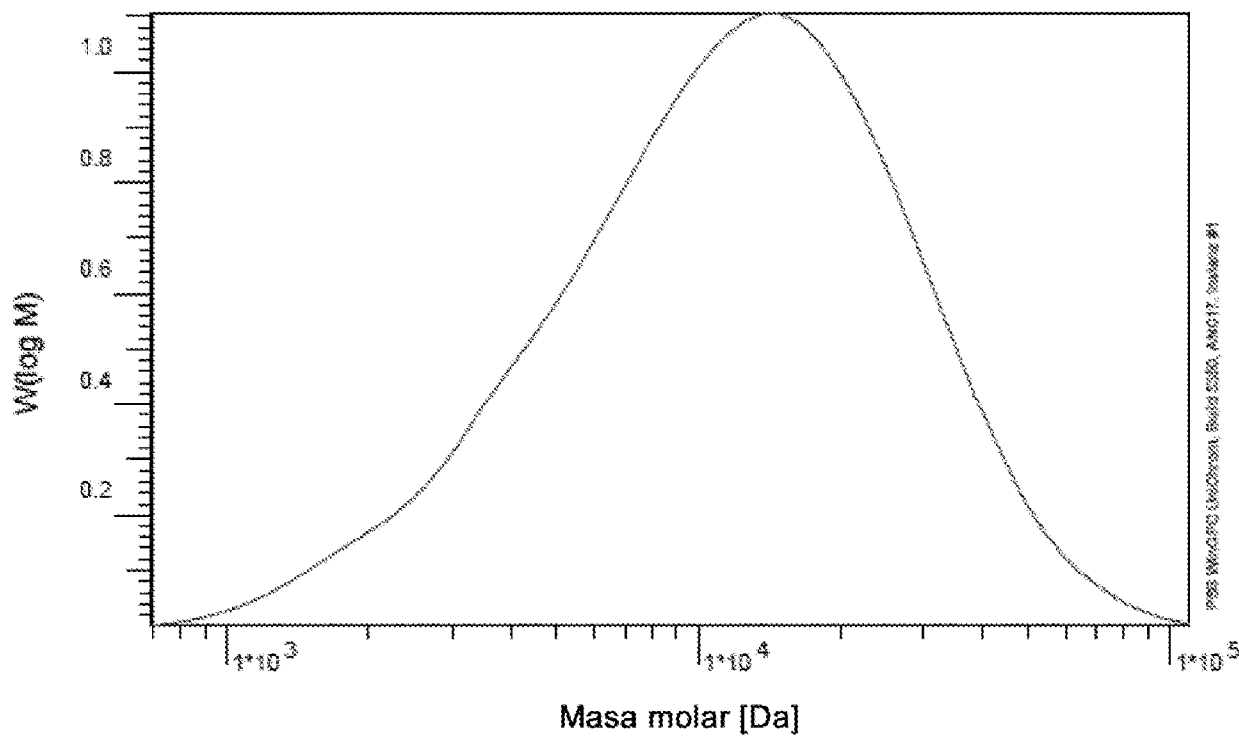


Fig. 2

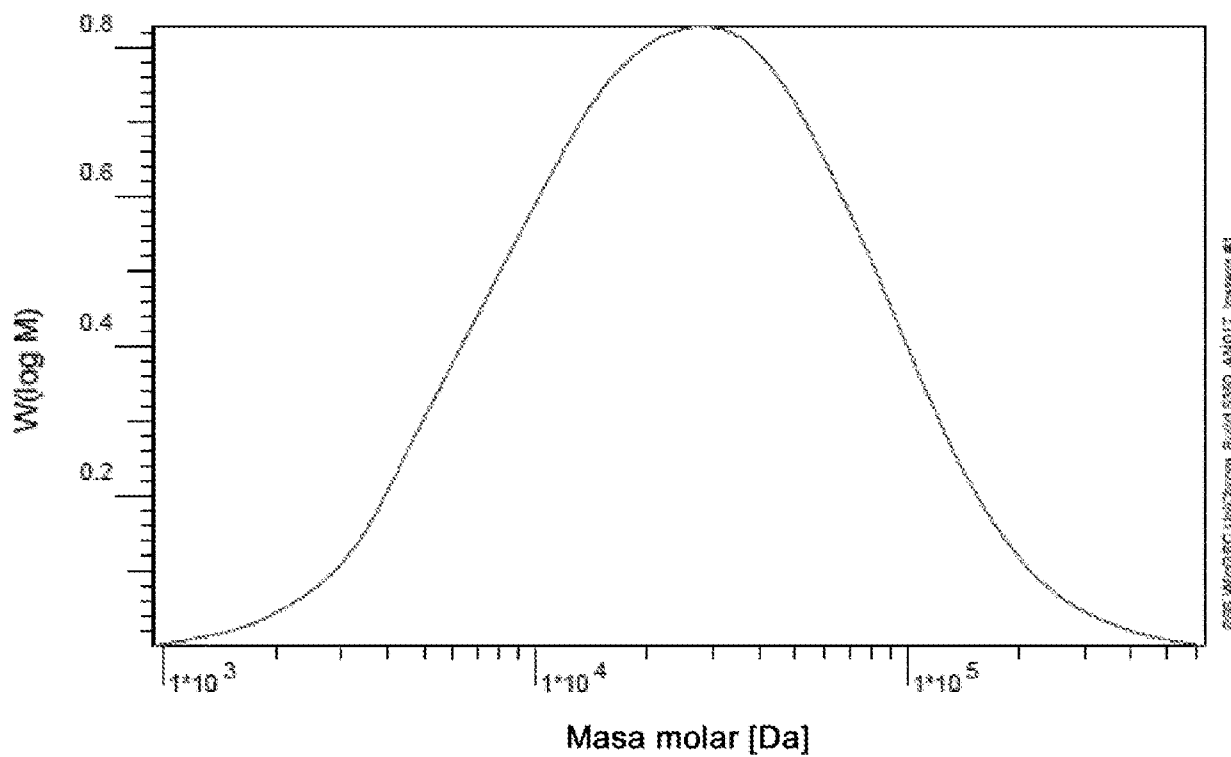


Fig. 3

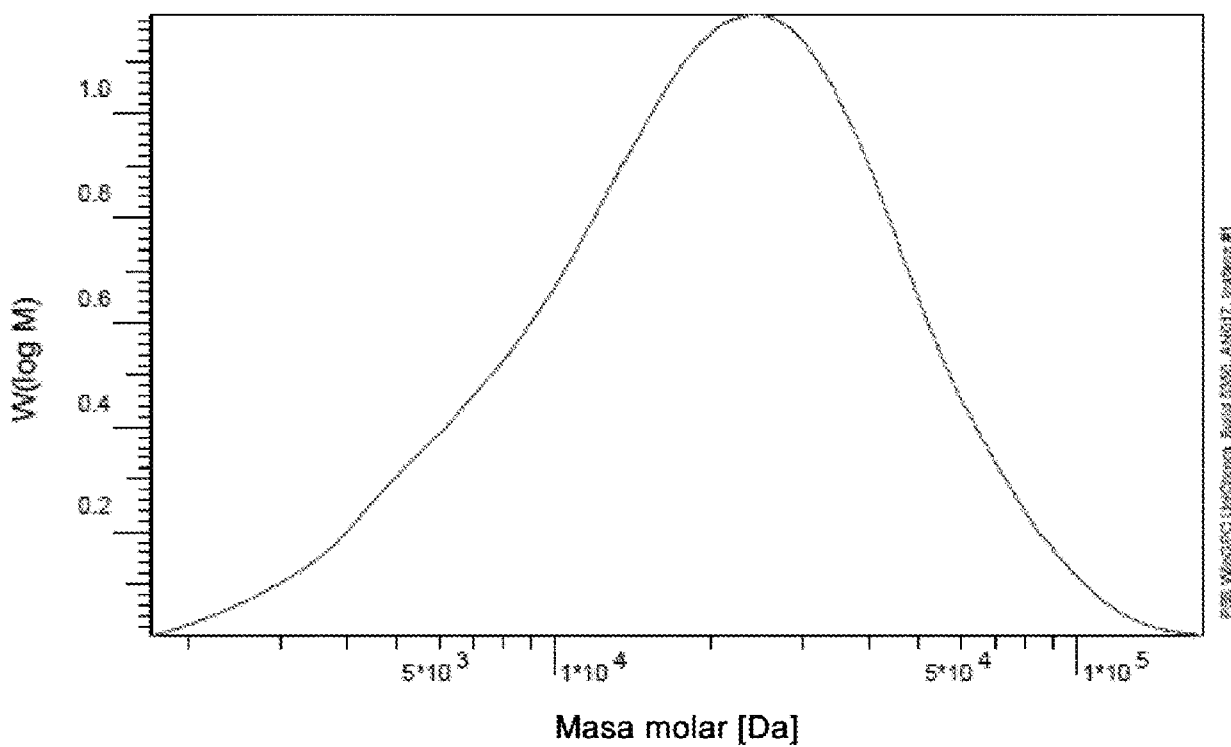


Fig. 4

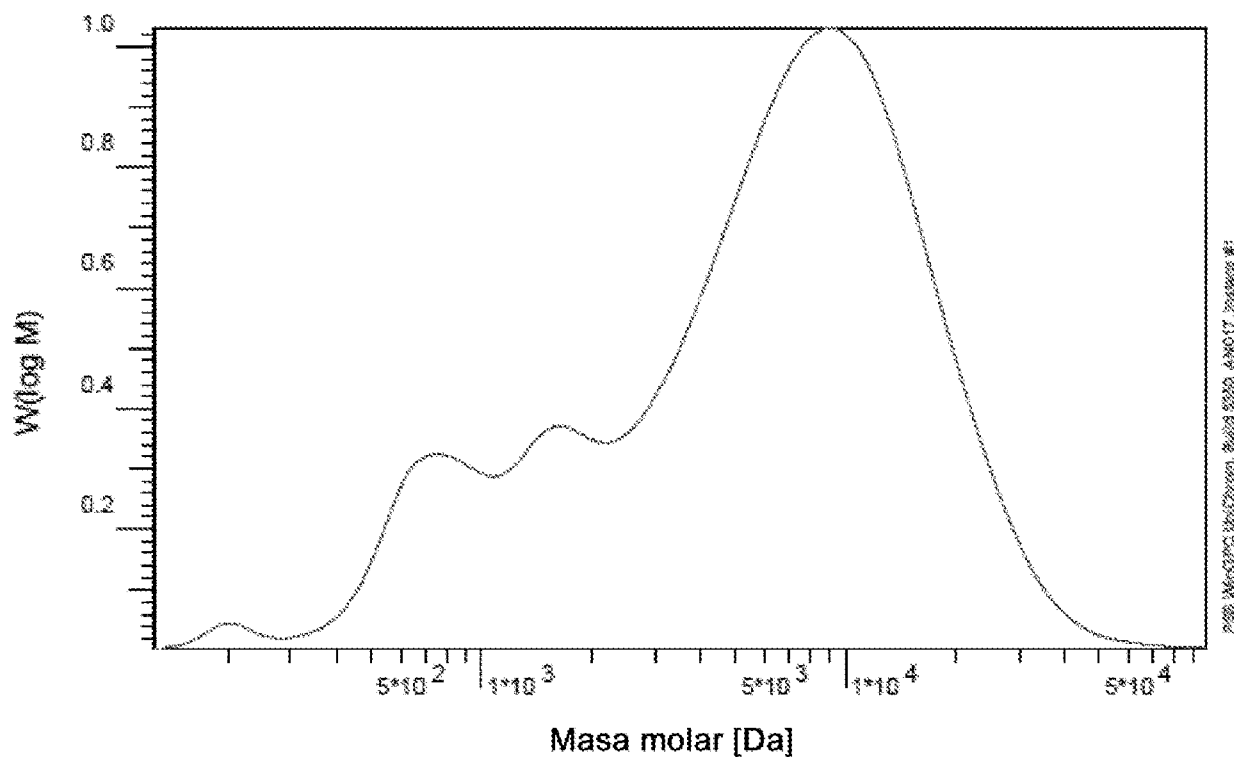


Fig. 5

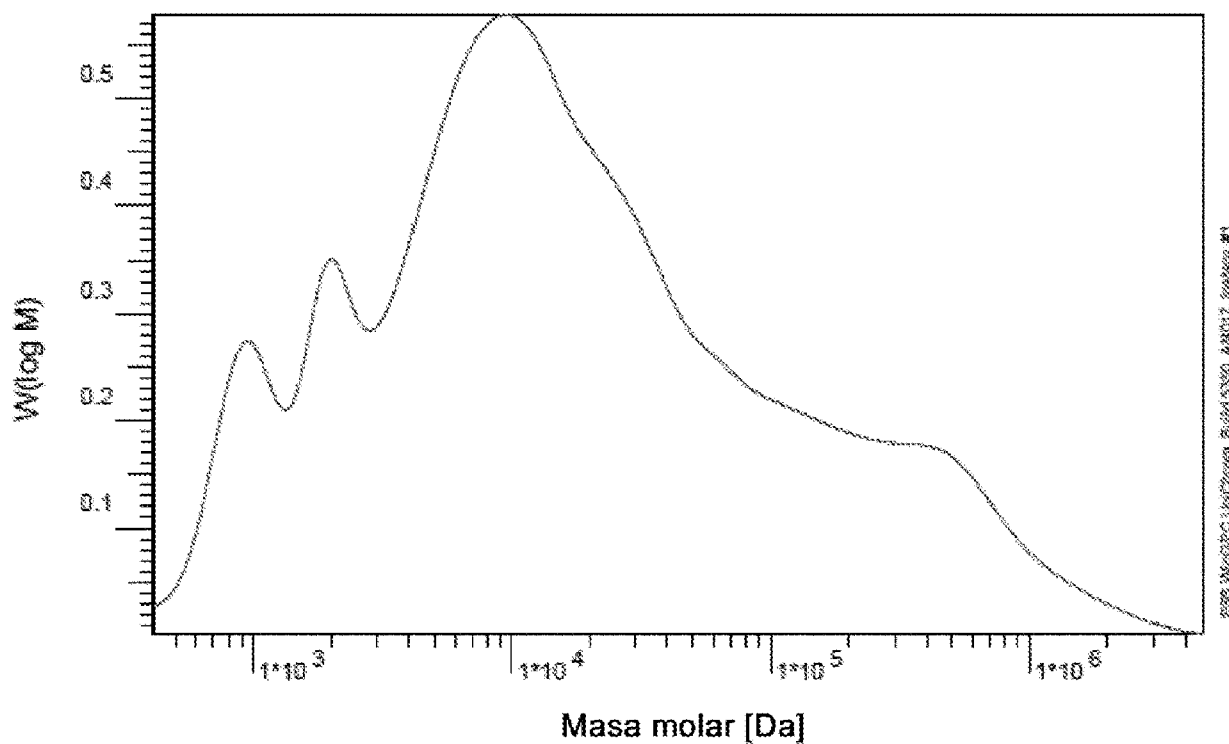


Fig. 6