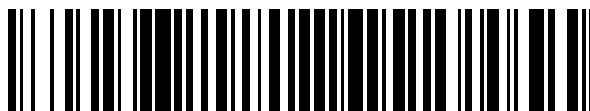


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 417 480**

51 Int. Cl.:

C08G 77/04 (2006.01)

C08G 77/26 (2006.01)

C08K 5/5465 (2006.01)

C08L 83/08 (2006.01)

C09D 183/08 (2006.01)

C09J 183/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2007 E 07711537 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013 EP 1999187**

54 Título: **Aditivo que contiene un compuesto de azometina**

30 Prioridad:

17.03.2006 DE 102006012774

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

08.08.2013

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (100.0%)
DR.-ALBERT-FRANK-STRASSE 32
83308 TROSTBERG, DE**

72 Inventor/es:

MACK, HELMUT

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 417 480 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

Aditivo que contiene un compuesto de azometina

La presente invención se refiere a un aditivo fluido, a un proceso para la producción de dicho aditivo fluido y el uso del aditivo fluido.

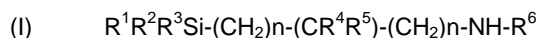
- 5 Se conocen numerosos agentes de curado, agentes de reticulación y promotores de la adherencia que se aplican en forma de aditivos en el curado o ligados a los sustratos, tales como superficies de polímeros. En la práctica, en particular, los aditivos son necesarios, bien como agentes endurecedores, agentes de reticulación y de acoplamiento para poliuretanos, siliconas, acrílicos, polisulfuros, polímeros sililados (polímero MS®, XMAP®, TRACE®, etc) y formulaciones epoxi tales como resinas epoxi, polisulfuros epoxidados etc. Un grupo importante de tales aditivos forman oligómeros de siloxano, tales como oligómeros de siloxano aminopropil-funcionales que se describen en el documento DE-A-198 49 308. Además, también como se describe en el documento JP-B-7247295, en la formación de los compuestos orgánicos de silicio monoméricos contienen base cetimina para tales aditivos.

- 15 El objeto de la presente invención es proporcionar un aditivo que garantice ventajas con respecto a la manipulación (identificación, sensibilidad, el contenido de compuestos orgánicos volátiles = COV, punto de inflamación, etc.) y en términos de eficacia (reactividad, formación de la película, etc.), que funcionen como agentes de curado, agentes de reticulación y/o promotores de adherencia, proveyendo aditivos que contienen compuestos orgánicos de silicio.

La solución para lograr este objeto es un aditivo fluido que contiene un oligómero de activable por Si de azometinasilano A) y un componente de azometina B) en una relación molar de 100: 0,1 a 1: 1 con una cantidad de un total de > 5 en peso %

- 20 en donde

El azometinasilano es activable por Si A) por reacción de un oligómero (por ejemplo, el compuesto de la fórmula (CH₃O)₃Si(CH₂)₃NH₂ amino silano c) de la fórmula general



donde

- 25 n = 0 o 1;

R⁴ y R⁵ cada uno independientemente del otro = H o C₁-C₄ n-Alquilo (en particular Metilo, Etilo);

R¹ y R² cada uno independientemente del otro = Cl, OR⁷, C₁-C₁₈ n-Alquilo (en particular Metilo, Etilo), C₅-C₈ Cicloalquilo (en particular Ciclohexilo) o C₁-C₁₈ Alquilo ramificado (en particular iso-Propilo);

R³ = Cl o OR⁷;

- 30 R⁷ = C₁-C₆ n-Alquilo (en particular. Metilo, Etilo), C₁-C₆ Alquilo ramificado (en particular iso-Propilo) o Fenil;

R⁶ = H, CH₂-CH₂-NH₂ o CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH₂

con el compuesto intermedio (presente como sec-butil-metil-cetona, metil etil cetona o acetona, por ejemplo) (in situ) la formación de un enlace Si-azometinasilan monomérico activable por el agua con un compuesto de carbonilo d) de la fórmula general

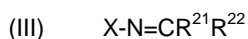
- 35 (II) $R^{11}-CO-R^{12}$

donde

R¹¹ = C₁-C₃₀ n-Alquilo (en particular Metilo, Etilo), C₁-C₃₀ Alquilo ramificado (en particular iso-Propilo), C₅-C₈ Cicloalquilo (en particular Ciclohexilo), C₆-C₁₈ Arilo (en particular Fenilo), C₁-C₃₀ Alquilarilo (en particular Toluido) o H;

- 40 R¹² = C₁-C₃₀ n-Alquilo (en particular Metilo, Etilo), C₁-C₃₀ Alquilo ramificado (en particular iso-Propilo), C₅-C₈ Cicloalquilo (en particular Ciclohexilo), C₆-C₁₈ Arilo (en particular Fenilo) o C₁-C₃₀ Alquilarilo (en particular Toluido);

5 y R¹² o R¹¹ junto con el átomo de carbono que forma la unión de R¹¹ y R¹² con el grupo alquilo C₅-C₈ cíclico en particular grupo Ciclopentilo o ciclohexilo) se pueden producir, con la condición de que por mol de aminosilano, c) 0,6 a 1,2 moles (por lo general 0,6 a 1 mol) de agua estén disponibles del agua formada como un componente intermedio se pueda consumir para la oligomerización de los compuestos intermedios monoméricos resultantes de azometinesilanos activables por Si de forma libre y son (por ejemplo, el compuesto de la fórmula (CH₃)₂C=N-(CH₂)₆N=C(CH₃)₂ presente) azometina B) con la siguiente fórmula general



donde

10 R²¹ = C₁-C₃₀ n-Alquilo (en particular Metilo, Etilo), C₁-C₃₀ Alquilo ramificado (en particular iso-Propilo), C₅-C₈ Cicloalquilo (en particular Ciclohexilo), C₆-C₁₈ Arilo (en particular Fenilo), C₁-C₃₀ Alquilarilo (en particular Toluilo) o H; R²² = C₁-C₃₀ n-Alquilo (en particular Metilo, Etilo), C₁-C₃₀ Alquilo ramificado (en particular iso-Propilo), C₅-C₈ Cicloalquilo (en particular Ciclohexilo), C₆-C₁₈ Arilo (en particular Fenilo) o C₁-C₃₀ Alquilarilo (en particular Toluilo);

o R²¹ y R²² forman junto con el átomo de carbono que conecta R²¹ y R²² con el grupo alquilo C₅-C₈ cíclico (en particular grupos Ciclopentilo o Ciclohexilo);

15 X = C₁-C₁₈ n-Alquil- (en particular C₁-C₆ n-Alquilo, z. B. n-Hexilo), C₅-C₈ Cicloalquilo- (en particular Ciclohexilo) o

Grupo alquilo ramificado C₁-C₁₈ (preferiblemente grupo alquilo C₁-C₆, tales como grupo iso-propilo), heteroátomos O y / o N como heteroátomos que tienen C₁-C₁₈ n-Alquilo (en especial CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₃, CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃), heteroátomos O y / o N que contienen C₅-C₈ Cicloalquilo (en especial grupos pirrolidina, piperidina n) o heteroátomos O y/o N como en grupos C₁-C₁₈ Alquilo ramificados (preferiblemente-CH₂-NH-CH (CH₃)₂, -CH₂-O-CH (CH₃)₂), describiéndose de cada uno que tiene diversos sustituyentes de 0 a 3 N = CR²¹R²² idénticos o diversos.

Como aditivo fluido, ha de entenderse en el sentido más amplio, que cada aditivo tiene una viscosidad que es suficientemente baja para que el aditivo sea una superficie revestible.

25 Los medios activables por Si en un compuesto particular, tienen al menos un átomo de silicio al cual puede atacar una molécula de agua, por el que es necesaria una oligomerización disponible a través de un puente Si-O-Si. Normalmente, los sustituyentes cloro y/o alcoxi n el átomo de silicio garantizan la "activación por Si". El término "azometina" incluye en general "compuestos de cetimina" y "enlaces aldimina".

Los amino silanos ácidos utilizados pueden ser preparados especialmente de la siguiente manera:

Variante de obtención i)

30 El cloruro de alilo (Cl-CH₂-CH = CH₂) se hace reaccionar en una primera etapa con triclorosilano (HSiCl₃) a 3-cloropropil-triclorosilano (Cl-CH₂-CH₂-CH₂-SiCl₃). El 3-cloropropiltriclorosilano es luego esterificado para dar 3-cloropropiltrialcoxisilano (Cl-CH₂-CH₂-CH₂-Si (OR)₃), que finalmente se hace reaccionar con amoniaco (sustitución nucleofílica), para obtener el aminosilano H₂N-(CH₂)₃-Si (O).

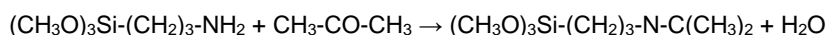
Variante de obtención ii)

35 El acrilonitrilo (NC-CH=CH₂) se hace reaccionar con triclorosilano a NC-CH₂-CH₂-SiCl₃. El producto resultante se esterifica hasta NC-CH₂-CH₂-Si(OR). Con la subsiguiente hidrogenación se obtiene finalmente H₂N-(CH₂)₃-Si (OR).

En la reacción del aminosilano c) (por ejemplo, 3-aminopropiltrióxosilano - disponible comercialmente bajo los nombres comerciales

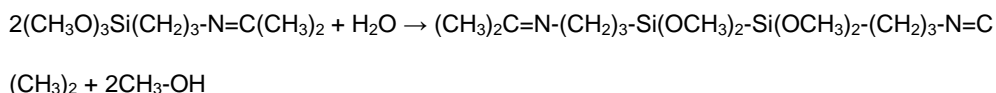
40 DYNASYLAN AMEO ® (Degussa AG) o Silquest ® A-1100 (GE)) con el compuesto de carbonilo d) se forma en una primera etapa de reacción, con eliminación de agua, un azometinasilano monomérico activado con silicio (un amino bloqueado). Este último reacciona (in situ) con los grupos intermedios en la primera etapa de la reacción de agua con oligomerización por puentes Si-O-Si. El mecanismo de reacción subyacente se explica en el siguiente ejemplo:

Paso 1 - Bloquear el grupo amina



c amino) carbonil d) Si-activado, azometinasilano monomérica

45 Paso 2 - Oligomerización



Si activado, oligómero (dímero) azometinasilano A) \Rightarrow si oligomerización progresiva por reacción con el agua que se forma como un intermedio en el Paso 1

- 5 El grado de oligomerización (o polimerización) depende directamente de la cantidad de agua que se coloca de forma libre - por lo general se aplica lo siguiente: a más agua disponible, mayor es el grado de oligomerización (o grado de polimerización). De acuerdo con la invención, el grado de oligomerización se ajusta de manera que por cada mol de aminosilano c) a 1,2 moles (normalmente Si activado 0,6 a 1 mol) de agua formados como producto intermedio, como la
- 10 reacción del componente de oligomerización consume el intermedio resultante, se produce azometinasilano monomérico. Los oligómeros resultantes son entonces típicamente de un grado medio de oligomerización (número medio) de aproximadamente 2 a 100 (preferiblemente de aproximadamente 2 a 20). Si (en una realización no preferida) se provee agua por mol de aminosilano c) correspondiente a más de 1 mol de agua (1.2 mol), esto significa que el agua provista adicionalmente de forma adicional (además del agua formada como intermediario), debería obtenerse por ejemplo mediante la adición de agua (adicional). Por supuesto, el grado de oligomerización también depende de la
- 15 cantidad de grupos salientes (es decir, de los grupos alcoxi y/o cloro unidos a Si) utilizados en el caso de presencia de aminosilano c) (en los grupos alquilo Enlazados a Si no actúan como grupos salientes). El uso selectivo/dosificado de mezclas de diferentes especies de amino silanos c) teniendo cada uno un número diferente de grupos salientes (es decir, 1 a 3), el grado de oligomerización también puede ser influenciado de una manera controlada. Por lo general, es posible utilizar diferentes tipos de silanos amino c).
- 20 Las mezclas de diferentes especies pueden ser utilizadas como compuesto de carbonilo c). El uso de formaldehído como compuesto de carbonilo c) no se considera debido a la toxicidad ambiental y del suelo.

El aditivo fluido de la invención es muy adecuado para sustratos húmedos, lo que da como resultado la formación de una película eficaz provista en las superficies tratadas en consecuencia. Debido a la proporción relativamente alta de oligómeros que contienen los aditivos capaces de fluir relativamente hay poca cantidad de ingredientes volátiles. Se supone que el aditivo se considera como no sensibilizante. El azometinasilano A) oligomérico activado con Si (generalmente oligómeros con aminosilanos bloqueados) cumple la definición de polímero de la OCDE y no necesita que se enumeren más adelante los registros correspondientes (ELINCS). Otra ventaja de la porción relativamente alta de oligómero es que el aditivo de la invención tiene un punto de ebullición relativamente alto (generalmente 140-280 ° C) y un punto de inflamación relativamente alto (típicamente de 90 a 140 ° C). También con respecto a la promoción de la adhesión de reticulación y propiedades de curado el aditivo fluido de la invención exhibe buenos resultados. La azometina B) (la amina bloqueada) se desbloquea más rápidamente durante la formación de redes, en general, (bajo la influencia de agua añadida) en comparación, el azometinasilano A) oligomérico activado por Si, creando una especie de "abrasador" de los sustratos tratados con el aditivo fluido que forma reticulación en la superficie. El uso de mezclas de diferentes especies de azometina B puede modificar las propiedades de reticulación. En muchos casos, las propiedades mecánicas del sustrato curado se pueden mejorar por dicha pre-reticulación. El componente de azometina B) o su subproducto amina no bloqueado suelen ser relativamente no costosos y así contribuyen a la buena eficacia del aditivo de la invención. Como principio de uso, pero no de acuerdo con la invención se proporciona un aditivo correspondiente al azometinasilano A) activable por Si Si-activable, oligomérico, pero no el componente B que contiene azometina.

40 En una forma de realización preferida de la invención, el aditivo fluido contiene, además, un monómero (por ejemplo, el compuesto de la fórmula $(\text{CH}_3)_3\text{Si-CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ presente) Si azometinasilano inerte E) en una relación molar al azometinasilano oligomérico activable por Si A) de 1: 99 a 1: 3, en el que el enlace Si-azometinasilano inerte monomérico E) de acuerdo con la siguiente fórmula general



donde

45 $m = 0$ o 1

R^{34} y R^{35} cada uno independientemente del otro = H o $\text{C}_1\text{-C}_4$ n-Alquilo (en particular Metilo, Etilo);

R^{31} , R^{32} y R^{33} cada uno independientemente del otro = $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ n-Alquilo (en particular Metilo, Etilo), $\text{C}_5\text{-C}_8$ Cicloalquilo (en particular Ciclohexilo) o $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ Alquilo ramificado (en particular iso-Propilo);

$l = 0$ bis 2 ;

50 $Y = \text{NH-CH}_2\text{-CH}_2$;

ES 2 417 480 T3

R^{41} = C₁-C₃₀ n-Alquilo (en particular Metilo, Etilo), C₁-C₃₀ alquilo ramificado (en particular iso-Propilo), C₅-C₈ Cicloalquilo (en particular Ciclohexilo), C₆-C₁₈ Arilo (en particular Fenilo), C₁-C₃₀ Alquilarilo (en particular Toluililo) o H;

R^{42} = C₁-C₃₀ n-Alquilo (en particular Metilo, Etilo), C₁-C₃₀ alquilo ramificado (en particular iso-Propilo), C₅-C₈ Cicloalquilo (en particular Ciclohexilo), C₆-C₁₈ Arilo (en particular Fenilo) o C₁-C₃₀ Alquilarilo (en particular Toluililo);

- 5 o se describe R^{41} y R^{42} junto con R^{41} y R^{42} junto con el átomo de C que se enlaza con el grupo alquilo C₅-C₈ (en particular grupos Ciclopentilo o Ciclohexilo).

Éste Si- azometinasilano inerte monomérico E) no contempla en el Si los grupos salientes y por lo tanto no puede oligomerizar. También se usan mezclas de estos monómeros azometinasilano Si-inertes e).

- 10 La presencia de monómero azometinasilano E) (preparado, por ejemplo, por hidrogenación de trimetilsililnitrilo (tales como Dynasylan ® TMSCN Degussa AG)) y después haciendo reaccionar con una cetona y/o aldehído) en el aditivo fluido de la invención genera la hidrofobización de los sustratos tratados con el aditivo de superficie. Se mejora la resistencia al agua de la superficie de la película.

Normalmente, el, azometinasilano oligomérico A) activable por Si y la azometina B) están una relación molar de 20: 1 hasta 1 a 4.

- 15 Por lo general, azometinasilano oligomérico A) activable por Si y el componente de azometina B) están en una cantidad de un total de más de 70 % en peso con respecto al aditivo fluido. Si el líquido no contiene ningún aditivo de azometinasilano monomérico E) inerte por Si, el aditivo del fluido puede también exclusivamente o casi exclusivamente constituir (es decir, generar más de 98 % en peso) de la azometinasilano oligomérico activable por Si A) y la azometina B).

- 20 El azometinasilano oligomérico activado por Si A) es un componente esencial del aditivo de la invención depende en gran medida, con respecto a su naturaleza, de los detalles del procedimiento de su producción. Por lo tanto, es generalmente ventajoso utilizar en la preparación de azometinasilano oligomérico A) activable por Si el aminosilano c) con el compuesto de carbonilo d) en una relación molar de 1: 0,9 a 0,9: 1,0, preferentemente, sin embargo, equimolar.

- 25 Ha demostrado ser ventajoso si para cada aminosilano c) están a su disposición 0,7 a 0,9 moles (más preferiblemente, aproximadamente 0,8 mol) de agua del agua formada como producto intermedio formados por oligomerización al consumir azometinasilano monomérico activable por Si. Esto se logra por lo general en la práctica mediante el consumo de una porción del agua de reacción formada como intermedio, que no es la misma agua intermedia de la formación de la activación con Si como componente de la reacción de oligomerización de azometinasilano monomérico, sino retirando carga para que no participe como reactivo en la oligomerización. Esto es, por ejemplo, mediante la adición dosificada específica de eliminadores de agua, tales como sales (por ejemplo, sulfato de magnesio), zeolitas (tal como tamices moleculares), y así sucesivamente. Adicional o alternativamente, se puede eliminar el exceso de agua azeotrópicamente por destilación de la mezcla de reacción. El grado de oligomerización preferido (número promedio), para el, azometinasilano oligomérico A) activable por Si, de Si es de aproximadamente 2 a 20 unidades (por ejemplo, cadenas y/o anillos).

- 35 La reacción del aminosilano c) con el compuesto de carbonilo d) se lleva a cabo generalmente por calentamiento a 10 a 200 ° C, preferiblemente a 80 a 150 ° C.

El aditivo fluido de la presente invención se puede preparar de manera que los componentes individuales, el azometinasilano oligomérico activable por Si A) y el componente de azometina B), opcionalmente, además del azometinasilano monomérica E) Si-inerte se mezclen entre sí, teniendo estos componentes previamente separados el uno del otro. Sin embargo, se prefiere que el azometinasilano oligomérico A) Activable por Si y la azometina B) se produzcan juntos en un reactor en el que se encuentren el aminosilano c) y un componente de amina (por ejemplo el compuesto de la fórmula $NH_2(CH_2)_6NH_2$ de referencia) de la fórmula general



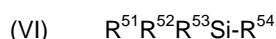
- 45 donde Z = C₁-C₁₈ n-Alquil- (en particular C₁-C₆ n-Alquilo, por ejemplo, n-Hexilo), C₅-C₈ Cicloalquil- (en particular Ciclohexilo) o Grupo alquilo ramificado C₁-C₁₈ (preferiblemente C₁-C₆-Grupo alquilo, como grupo iso-propilo), O y / o N como heteroátomos con C₁-C₁₈ n-alquil (s Particular CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₃, CH₂-CH₂-o-CH₂-CH₃), o y / o N como heteroátomos que tienen C₅-C₈ Cicloalquil (en particular radical pirrolidina radical, radical piperidino) o O y / o N que contiene como heteroátomos alquilo C₁-C₁₈ ramificado Grupo alquilo (preferiblemente - CH₂-NH-CH (CH₃)₂-CH₂-O-CH (CH₃)₂), cada uno de 0 a 3 grupos amino primarios sustituidos, se colocan y se hacen reaccionar con el compuesto de carbonilo d).

Pueden utilizarse también diversas especies del componente de amina de la fórmula general (V). Opcionalmente, el

5 azometinasilano monomérico E), Si-inerte, para ser contenido en el aditivo fluido de la invención se puede preparar de una manera similar junto con los dos componentes antes mencionados A) y B). Esto se consigue introduciendo el correspondiente precursor de aminosilano (todavía) bloqueado de azometinasilano monomérico E) Si inerte al comienzo junto con el dicho otro grupo amino no bloqueado contenido en los materiales de partida de los componentes A) y B) y estos materiales de partida ("libres") que contienen un grupo amino a), B) y C) se hacen reaccionar juntos en conformidad con el compuesto carbonílico d).

10 Si el azometinasilano oligomérica A) activable por Si y el componente de azometina B), y opcionalmente, además, el azometinasilano monomérica E) Si-inerte, se producen juntos en un reactor, los mismos principios y requisitos de procedimiento son prácticamente como se describe anteriormente (en particular con respecto al control de temperatura y retirado controlado de agua) sobre la base de la preparación aislada del azometinasilano oligomérico A) activado por Si anterior.

Como un componente adicional, el aditivo líquido de la presente invención se puede activar, además con Si-alquilo o arilsilanos F) de fórmula general (VI) (por ejemplo, n-propiltrimetoxisilano)



15 donde

R^{51} y R^{52} cada uno independientemente del otro = Cl, OR^{55} , C_1-C_{18} n-Alquilo (en particular Metilo, Etilo), C_5-C_8 Cicloalquilo (en particular Ciclohexilo) o C_1-C_{18} alquilo ramificado (en particular iso-Propilo);

R^{53} = Cl o OR^{55} ;

R^{55} = C_1-C_6 n-Alquilo (en particular Metilo, Etilo), C_1-C_6 alquilo ramificado (en particular iso-Propilo) o Fenil;

20 R^{54} = C_1-C_{30} n-Alquilo (preferiblemente C_1-C_{10} n-Alquilo - en particular Metilo, Etilo, n-Propilo), C_1-C_{30} Alquilo ramificado (preferiblemente C_1-C_{10} alquilo ramificado - en particular iso-Propilo), C_5-C_8 Cicloalquilo (en particular Ciclohexilo), C_6-C_{18} Arilo (en particular Fenilo) o C_1-C_{30} Alquilarilo (preferiblemente C_1-C_{10} Alquilarilo - en particular Toluilo).

25 Estos alquilo o arilo silanos F) activados por Si actúan prácticamente como un captador de agua, ante la presencia de esta agua después del inicio de la reacción descrita anteriormente ("Paso 2 - oligomerización"). Normalmente, el alquilo o arilo silano F) activado por Si por lo tanto se encuentran (como el azometinasilano activable por Si A) en forma de oligómeros en el aditivo de acuerdo con la invención como oligómeros - ya sea como homo-oligómeros o, preferiblemente, como co-oligómeros que contienen tanto unidades estructurales del azometinasilano oligomérico A) activado por Si y el alquilo o arilsilano F) activado por Si. El alquilo o arilo silanos C) son no costosos y por lo tanto mejoran la eficiencia del aditivo en particular.

30 El aditivo fluido de la invención descrito anteriormente es adecuado como un agente de unión y un agente de reticulación en adhesivos y selladores para la modificación y reticulación de resinas orgánicas como agentes aglutinantes en pinturas y barnices, para fibras de vidrio de revestimiento y fibras de carbono, como promotores de adhesión en compuestos termoplásticos de relleno, para el tratamiento de minerales, superficies orgánicas y metálicas, para la hidrofobización de superficies, para modificar la superficie de las sustancias pulverulentas y la silanización de
35 materiales de relleno y pigmentos.

En lo que sigue se explica la invención con más detalle con referencia a ejemplos.

Ejemplo Comparativo 1 (Componente de azometina B) ausente)

40 [0030] En un reactor de vidrio de 1 L con medidor de vacío y dispositivo de destilación se introducen 221 g de 3-aminopropiltrimetoxisilano (DYNASYLAN® AMEO - Degussa AG) durante 20 minutos en 200 g de 4-metil-2-pentanona (metil isobutil cetona) tratados con 24 g de sulfato de magnesio anhidro, gota a gota y con posterioridad bajo reflujo y gas inerte (nitrógeno) durante 180 minutos a 120 ° C y se calentó hasta ebullición. Después de enfriar, se filtra y se eliminan las fracciones de bajo punto de ebullición.

Ejemplo Comparativo 2 (B azometina) está ausente)

45 En reactor de vidrio de 1 L con la medición de vacío y dispositivo de destilación son 179 g de 3-aminopropiltrimetoxisilano (Silquest.RTM® A-1110 - GE) y 15,2 g de n-propiltrimetoxisilano (PTMO DYNASYLAN® - Degussa AG) se añadió gota a gota en 20 min en 200 g de 4-metil-2-pentanona (metil isobutil cetona), seguido de reflujo y gas inerte (nitrógeno) durante 180 minutos a 120 ° C y se calentó hasta ebullición. Después de enfriar, se filtra y las calderas de baja se eliminan.

Ejemplo 1 (según la invención):

- 5 [0032] 221 g de 3-aminopropiltriethoxisilano (DYNASYLAN ® AMEO - Degussa AG) y 3 g de etilendiamina (Aldrich) se colocan en un vaso reactor de 1-L con medidor de vacío y dispositivo de destilación y se añadieron gota a gota 205 g de 4 - metil-2-pentanona (metil isobutil cetona) durante 20 minutos con 26 g de sulfato de magnesio anhidro y posteriormente se tuvo bajo reflujo y gas inerte (nitrógeno) durante 180 minutos a 120 ° C y se calentó hasta ebullición. Después de enfriar, se filtra y las se eliminan las fracciones de bajo punto de ebullición.

Ejemplo de aplicación 1:

- 10 10 g de D.E.R. 331 (una resina epoxi bisfenol A fluida de Dow Chemical), 90 g de ST-67 (Hanse Chemie) poliuretano sellado fluido y 5 g de modificador monoglicidiléter alifático Heloxy ® 8 (Hexion) líquido se mezclaron a temperatura ambiente en un Speed Mixer ® de Hausschild durante aproximadamente 30 segundos y se mezclaron con 10 g del aditivo de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 y el Ejemplo 1, con exclusión de la humedad. Se mezcla finalmente durante unos 30 segundos.

A partir de la mezcla preparada se cortan películas de 200 µm de espesor sobre una placa de vidrio a 23 °C, 50% de humedad relativa.

- 15 Todas las tres películas entrecruzadas se apilan cercanamente cada una, más rápidamente la película del Ejemplo 1 que las películas de los Ejemplos Comparativos 1 y 2.

Ejemplo de aplicación 2:

- 20 Se mezclaron 5% en peso D.E.R. 331 (Dow Chemical), 1. Polypox R 24% en peso (UPPC AG) y 20% ST-67 (Hanse Chemie) con 10% en peso de PPG 3000 (polipropilén glicol de Dow Chemical) y 0,7 % de metil isobutil cetona al vacío 30 minutos en un mezclador planetario. A continuación, se dispersaron al vacío 20% en peso de Socal U1S2 (tiza precipitada Solvay Chemicals GmbH), 31,95% en peso Omyacarb 2T AV (tiza de Omya International AG) y 0,8% de DYNASYLAN VTMO (vinil trimetoxisilano Degussa AG) durante 120 min. Finalmente, se dispersaron durante 30 minutos bajo vacío 9,25% en peso de los aditivos de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 y el Ejemplo 1, con exclusión de la
25 humedad, DYNASYLAN ® GLYMO (3-glicidilpropiltrimetoxisilano Degussa AG) 0,8% en peso y 0,5% en peso de BNT-CAT 440 (con adición de dibutil-estaño-dicetonato de BNT Chemicals GmbH).

La mezcla preparada se vierten en 4 capas adhesivas mm de espesor en un molde de teflón y con condiciones estándar de 23°C/50% de humedad relativa. Curado con humedad.

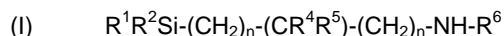
Se hace cada corte de una película de espesor 0,2 mm.

- 30 Todas las tres películas entrecruzadas se apilan cercanamente cada una, más rápidamente la película del Ejemplo 1 que las películas de los Ejemplos Comparativos 1 y 2.

REIVINDICACIONES

1. Aditivo fluido que comprende

un componente de azometinasilano A), activable por Si y un componente de azometina B) en una relación molar de 100 : 0.1 a 1 : 1, con una fracción que totaliza > 5 % en peso, pudiéndose preparar el componente de azometinasilano A), activable por Si haciendo reaccionar un aminosilano c) de la fórmula general



donde

$n = 0$ o 1 ;

R^4 y R^5 cada uno independiente de otro = H o C_1-C_4 n-alquilo;

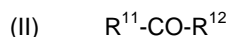
10 R^1 y R^2 cada uno independiente de otro = Cl, OR^7 , C_1-C_{18} n-alquilo, C_5-C_8 cicloalquilo o C_1-C_{18} alquilo ramificado;

$R^3 = Cl$ u OR^7 ;

$R^7 = C_1-C_6$ n-alquilo, C_1-C_6 alquilo ramificado o fenilo;

$R^6 = H$, $CH_2-CH_2-NH_2$ o $CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$,

15 Con formación de agua y un azometinasilano oligomérico activable por Si como intermediarios con un compuesto carbonilo d) de la fórmula general



donde

$R^{11} = C_1-C_{30}$ n-alquilo, C_1-C_{30} alquilo ramificado, C_5-C_8 cicloalquilo, C_6-C_{18} aril, C_1-C_{30} alquilarilo o H;

$R^{12} = C_1-C_{30}$ n-alquilo, C_1-C_{30} alquilo ramificado, C_5-C_8 cicloalquilo, C_6-C_{18} arilo o C_1-C_{30} alquilaril;

20 o un grupo cíclico C_5-C_8 alquilo formado conjuntamente por R^{11} y R^{12} junto con el átomo de C que conecta R^{11} y R^{12} ,

co la condición de que por mol de aminosilano c) empleado hay 0.6 a 1.2 moles del agua intermediaria formada disponibles para la oligomerización –la cual consume agua como componente de la reacción- del componente azometinasilano oligomérico activable por Si producido como intermediario, y el componente azometina B) es descrito por la fórmula general

25 (III) $X-N=CR^{21}R^{22}$

donde

$R^{21} = C_1-C_{30}$ n-alquilo, C_1-C_{30} alquilo ramificado, C_5-C_8 cicloalquilo, C_6-C_{18} aril, C_1-C_{30} alquilarilo o H;

$R^{22} = C_1-C_{30}$ n-alquilo, C_1-C_{30} alquilo ramificado, C_5-C_8 cicloalquilo, C_6-C_{18} arilo o C_1-C_{30} alquilaril;

o un grupo cíclico C_5-C_8 alquilo formado conjuntamente por R^{21} y R^{22} junto con el átomo de C que conecta R^{21} y R^{22} ;

30 $X = C_1-C_{18}$ n-alquilo, C_5-C_8 cicloalquilo o grupo C_1-C_{18} alquilo ramificado, grupo C_1-C_{18} n-alquilo que contiene heteroátomos O y/o N, grupo C_5-C_8 cicloalquilo que contiene heteroátomos O y/o N o grupo C_1-C_{18} alquilo ramificado que contiene heteroátomos O y/o N, teniendo en cada caso 0 a 3 sustituyentes $-N=CR^{21}R^{22}$ iguales o diferentes.

2. Aditivo fluido de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un componente azometinasilano monomérico E) activable por Si en una relación molar al componente de azometinasilano oligomérico A), activable por Si de 1 : 99 a 1 : 3, estando descrito el componente azometinasilano monomérico E) activable por la fórmula general



donde

$m = 0$ o 1 ;

R^{34} y R^{35} cada uno independiente de otro = H o C_1-C_4 n-alquilo;

R^{31} , R^{32} y R^{33} cada uno independiente de otro = C_1-C_{18} n-alquilo, C_5-C_8 cicloalquilo o C_1-C_{18} alquilo ramificado;

5 $l = 0$ a 2 ;

$Y = NH-CH_2-CH_2$;

$R^{41} = C_1-C_{30}$ n-alquilo, C_1-C_{30} alquilo ramificado, C_5-C_8 cicloalquilo, C_6-C_{18} aril, C_1-C_{30} alquilarilo o H;

$R^{42} = C_1-C_{30}$ n-alquilo, C_1-C_{30} alquilo ramificado, C_5-C_8 cicloalquilo, C_6-C_{18} arilo o C_1-C_{30} alquilaril;

o un grupo cíclico C_5-C_8 alquilo formado conjuntamente por R^{41} y R^{42} junto con el átomo de C que conecta R^{41} y R^{42} .

10 3. Aditivo fluido de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el aminosilano c) se hace reaccionar con el compuesto carbonilo d) en una relación molar de $1 : 0.9$ a $0.9 : 1$, preferiblemente en una relación equimolar.

4. Aditivo fluido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el Componente de azometinasilano oligomérico A), activable por Si y el componente de azometina B) están presentes en una relación molar de $20 : 1$ a $4 : 1$.

15 5. Aditivo fluido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el componente de azometinasilano oligomérico A), activable por Si y el componente de azometina B) están presentes con una fracción que totaliza $> 70\%$ en peso.

20 6. Aditivo fluido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que por mol aminosilano c) empleado hay 0.7 a 0.9 mol del intermedio de agua formado disponible para la oligomerización –la que consume agua como componente de reacción- del componente de azometinasilano monomérico activable por Si producido como intermedio.

25 7. Proceso para preparar un aditivo fluido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el componente de azometinasilano oligomérico A), activable por Si y el componente de azometina B) se preparan juntos en un reactor, introduciendo inicialmente el aminosilano c) ay un componente de amina de fórmula general



con $Z =$ grupo C_1-C_{18} n-alquilo, C_5-C_8 , cicloalquilo o C_1-C_{18} alquilo ramificado, grupo C_1-C_{18} n-alquilo que contiene heteroátomos O y/o N, grupo C_5-C_8 , cicloalquilo que contiene heteroátomos O y/o N, o grupo C_1-C_{18} alquilo ramificado que contiene heteroátomos O y/o N, sustituidos en cada caso por 0 a 3 grupos amino primarios,

30 y haciendo reaccionar esta carga inicial con el compuesto carbonilo d).

8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo con calentamiento a 10 a 200 °C, preferiblemente a $80-150$ °C.

35 9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque una porción del agua producida como intermediario en la reacción, no estando dicha porción prevista para estar disponible para la oligomerización –la cual consume agua como componente de la reacción- del componente de azometinasilano oligomérico activable por Si el cual se forma como un intermediario, es retirada de tal manera que esta porción no toma parte como componente de la reacción en la oligomerización.

40 10. Uso de un aditivo fluido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como promotor de la adhesión y entrecruzamiento en adhesivos y sellantes, para modificar y entrecruzar resinas orgánicas, como aglomerante en pinturas y barnices, para recubrir fibras de vidrio y fibras de carbono, como un promotor de la adhesión en compuestos termoplásticos rellenos, para tratar superficies minerales, orgánicas y metálicas, para hidrofobizar superficies, para sustancias modificadoras de superficie en forma de polvo, y para silanizar materiales de relleno y pigmentos.