



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 439 286

51 Int. Cl.:

C08G 18/32 (2006.01) C08G 18/38 (2006.01) C08G 18/50 (2006.01) C09D 175/02 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)

(12)

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 06.07.2010 E 10730724 (1)
  (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 23.10.2013 EP 2454304
- (54) Título: Sistemas reactivos que contienen formamidas
- (30) Prioridad:

#### 17.07.2009 DE 102009033636

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 22.01.2014

(73) Titular/es:

BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH (100.0%) Alfred-Nobel-Strasse 10 40789 Monheim, DE

(72) Inventor/es:

PEIFFER, EVELYN y BLUM, HARALD

4 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

#### **DESCRIPCIÓN**

Sistemas reactivos que contienen formamidas

5

10

15

25

30

35

Las aminas reactivas encuentran un uso versátil, entre otras, en las industrias de lacas, adhesivos y sellantes, sobre todo como reticulantes en productos aplicables reactivos de 2 componentes, por ejemplo en combinación con poliisocianatos. Las poliuretanopoliureas reticuladas así resultantes se caracterizan por un nivel de propiedades muy bueno en conjunto. Sin embargo, a causa de la alta reactividad de las aminas, aparecen a menudo reacciones demasiado rápidas parcialmente espontáneas que dificultan o imposibilitan una aplicación segura y reproducible.

A causa de las propiedades de alta calidad que pueden conseguirse con dichas combinaciones aglutinantes, sigue existiendo por tanto una gran necesidad de componentes de amina con una reactividad retardada frente a poliisocianatos o prepolímeros isocianatofuncionales, ya que esto es indispensable para asegurar tiempos de procesamiento razonables (tiempos de vida útil).

Hasta ahora, no son conocidos aquellos sistemas reactivos que contienen formamidas.

Son conocidos ciertamente prepolímeros terminados en NCO basados en formamidas e isocianatos: según el documento EP-A 2.098.547, se fabrican prepolímeros terminados en NCO a partir de formamidas e isocianatos oligoméricos que se caracterizan por su baja viscosidad. Dichos prepolímeros no son sin embargo objeto de la presente invención.

Según las enseñanzas de los documentos GB-A 1.045.175 y US-A 3.954.718, se usa dimetilformamida (DMF) como catalizador o disolvente, que presenta sin embargo una amina terciaria que no puede reaccionar con isocianatos. Por ello, no pueden obtenerse según estas enseñanzas los sistemas aglutinantes reactivos según la invención.

Según el documento EP-A 0.469.550, se utilizan formamidas como componentes reactivos para sistemas de epóxido, pero no para poliuretanos. Las nuevas reivindicaciones de patente aquí presentadas aclaran que se trata de sistemas reactivos que reaccionan hasta poliuretanos.

Son conocidos por el documento EP-A 0.470.461 lacas de reparación de automóviles de dos componentes que presentan largos tiempos de procesamiento. Sin embargo, utilizan aspartatos para el endurecimiento con isocianatos, y el cambio así conseguido del tiempo de reacción no es suficiente. Mediante el uso de estructuras de formamida según la presente invención, puede conseguirse una deceleración adicional de la reacción/endurecimiento.

Según el documento EP-A 0.469.550, se hacen reaccionar epóxidos con estructuras de formamida. Esta es una química totalmente distinta, las conclusiones sobre la química del poliuretano no son posibles o conducen también a resultados no seguros: los epóxidos se endurecen con aminas alifáticas, lo que no es posible en isocianatos para resolver la tarea según la invención debido a la reactividad demasiado alta de estas aminas.

Se ha encontrado sorprendentemente que los compuestos terminados en formamida basados en diaminas o poliaminas tienen una reactividad retardada frente a poliisocianatos o prepolímeros isocianatofuncionales en comparación con las aminas, y pueden procesarse por ejemplo dando recubrimientos, lacas, adhesivos, masas sellantes, cuerpos de moldeo y espuma.

Son por tanto objeto de la invención nuevos sistemas reactivos con un tiempo de procesamiento prolongado, en comparación con aminas, que contienen formamidas, o sea sistemas aglutinantes reactivos que contienen al menos una formamida, caracterizados porque están compuestos por

- al menos un componente que contiene estructuras de formamida basado en diaminas v/o triaminas 40 seleccionadas del grupo compuesto por etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butanodiamina, neopentanodiamina 1,5-diamino-2-metilpentano, 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina, 1,6- hexametilendiamina, 2,5diamino-2,5-dimetilhexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano, 1,8-diaminooctano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, 4-aminometil-1,8-octanodiamina (triaminononano), dietilentriamina, trietilentetramina, aminas cicloalifáticas, y/o isopropil-2,4-diaminociclohexano y/o 2,4-2,6-hexahidrotoluilendiamina, isopropil-2,6diaminociclohexano, triciclodecano-bis(metilamina), 2,4'-4,4'-45 1,3-bis-(aminometil)ciclohexano, y/o diaminodiciclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano, así como diaminodiciclohexilmetanos que presentan un grupo metilo como sustituyente en el núcleo, 3(4)-aminometil-1metilciclohexilamina, diaminas o triaminas aralifáticas, 1,3-bis-(aminometil)benceno, 3,5-dietiltolueno-2,4-diamina, mxililendiamina, 4,6-dimetil-1,3-bencenodimetanamina, 4,4'- y/o 2,4'- y/o 2,2'-metilenbisbencenamina, aminas que contienen heteroátomos, diamina de ácido graso dimérico, bis-(3-aminopropil)metilamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-50 diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, diaminas que contienen grupos alcoxisilano, aductos de Michael obtenidos mediante la reacción de aminas primarias bifuncionales con grupos insaturados;
  - B) al menos un componente con grupos poliisocianato; y
  - C) eventualmente otros componentes que contienen grupos eventualmente reactivos con isocianato.

### ES 2 439 286 T3

Los componentes de poliisocianato B) adecuados pueden ser poliisocianatos que presentan al menos dos grupos isocianato libres por molécula. Son adecuados, por ejemplo, diisocianatos o poliisocianatos

#### X-(NCO)n,

en la que n= 2 a 10, preferiblemente 2 a 5, y X representa un resto hidrocarburo alifático de 4 a 36 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático de 6 a 15 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático de 6 a 15 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aralifático de 7 a 15 átomos de carbono.

Son ejemplos de dichos diisocianatos o poliisocianatos de alta funcionalidad 1,4-, 1,3- y/o 1,2-ciclohexano, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano, tetrametilendiisocianato, octametilendiisocianato,  $H_6-2,4$ decametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, 2,6-diisocianatotolueno, y/o 4.4'-2,2'-diisocianatodifenilmetano. metadiisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, xililendiisocianato, 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno, isopropenildimetiltoluilendiisocianato,  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-mp-xililendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, trimetilhexanodiisocianato, y/o tetrametilhexanodiisocianato, nonanotriisocianato. 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato), 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano 2,4'-diisocianatodiciclohexilmetano y/o diisocianatodiciclohexilmetano, así como sus derivados mono- y dimetilsustituidos.

10

15

20

25

30

35

40

45

55

Son igualmente adecuados productos de reacción, homólogos, oligómeros y/o polímeros de los poliisocianatos citados con unidades estructurales de uretano, biuret, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminooxadiazindiona y/o uretdiona, así como mezclas de los citados como ejemplos, eventualmente también con otros isocianatos.

La funcionalidad media del componente de poliisocianato B) asciende al menos a 1,5, preferiblemente al menos a 2,0, con especial preferencia al menos a 2,4.

Preferiblemente, el componente de poliisocianato B) está compuesto por poliisocianatos oligoméricos líquidos isoforondiisocianato, 2,6-diisocianatotolueno. hexametilendiisocianato.  $H_6-2,4-y/0$ y/o diisocianatodifenilmetano. 2,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,2'-diisocianatodifenilmetano, metaparaxililendiisocianato, 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno con unidades estructurales de uretano, urea, isocianurato, biuret, uretdiona, carbodiimida, alofanato y/o iminooxadiazindina y/o productos de reacción que contienen grupos uretano v/o alofanato o prepolímeros de los diisocianatos preferidos citados con compuestos hidroxifuncionales como, por ejemplo, trimetilolpropano, butanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol. neopentilglicol, poliéteres C2, C3 y/o C4, poliésteres y policarbonatos o aceite de ricino.

Con especial preferencia, el componente de poliisocianato B) está compuesto por hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano o mezclas isoméricas.

Los componentes C) pueden ser: compuestos hidroxi-, amino- y/o tiolfuncionales como, por ejemplo, poliésteres, poliéteres C2, poliéteres C3, poliéteres C4, policarbonatos, polietercarbonatos, polimerizados, policondensados, aceite de ricino, policaprolactonas, resinas alguídicas, poliaminas, poliamidas, poliimidas, poli(acetatos de vinilo), polivinilalcoholes, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, copolimerizados, aductos de Michael, poliepóxidos y/o alcoholes de bajo peso molecular, aminas y/o tioles como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, 1,2- o 1,3propilenglicol, 1,4- o 1,3-butilenglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-hidroximetilciclohexano, 2metil-1,3-propanodiol, glicerina, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, trimetiloletano, pentaeritrita, manitol, sorbitol, metilglicósido, azúcares, fenol, isononilfenol, resorcina, hidroquinona, 1,2,2- o 1,1,2-tris-(hidroxifenil)etano, etilendiamina, tetra- o hexametilenamina, trietanolamina, anilina, fenilendiamina, 2.4- y 2.6diaminotolueno y polifenilpolimetilenpoliamina, isoforondiamina, dietiltoluenodiamina (DETDA), 3,3'-dicloro-4,4'-(MBOCA), diaminodifenilmetano benzoato de 3,5-diamino-4-cloroisobutilo, 4-metil-2,6-bis(metiltio)-1,3diaminobenceno (Ethacure 300), di-p-aminobenzoato de trimetilenglicol (Polacure 740M) y 4,4'-diamino-2,2'-dicloro-5,5'-dietildifenilmetano (MCDEA), en los que el empleo conjunto de aminas libres está limitado a cantidades minoritarias.

adecuados compuestos oxazolanfuncionales. igualmente como componentes C) oxazolidinfuncionales, ésteres de ácido aspártico, cetiminas. aldiminas, hexahidropirimidinas tetrahidroimidazoles. También es posible usar mezclas de los compuestos C) citados y también compuestos C) con distintos grupos funcionales.

50 Son también objeto de la invención combinaciones aglutinantes basadas en formamidas según la invención presentes en forma cristalina o sólida a temperatura ambiente y su uso, por ejemplo en o como lacas en polvo o adhesivos de fusión.

La fabricación de formamidas puede realizarse de distintas maneras: la reacción de diaminas y/o poliaminas puede realizarse en exceso de éster alquílico del ácido fórmico a la temperatura de ebullición del éster del ácido fórmico en la que, después de realizada la reacción del grupo amino hasta formamida, se retiran por destilación el éster alquílico del ácido fórmico en exceso y el alcohol igualmente generado.

Es además posible la reacción de monoaminas, diaminas o triaminas hasta los compuestos de bajo peso molecular terminados en formamida con ácido fórmico u otros derivados de ácido fórmico, como monóxido de carbono, anhídridos de ácido fórmico-ácido carbónico mixtos, amidas de bajo peso molecular o ésteres activos de ácido fórmico o productos de reacción temporales de ácido fórmico con reactivos de acoplamiento de amida, como carbodiimidas o derivados de ácido fosfórico condensados.

5

10

15

35

40

45

50

Es igualmente posible la reacción de formamida, o del anión de formamida generado con una base fuerte, con reactivos de alquilación de fórmula (I)

 $X-[A]_n(I)$ 

en la que X representa un resto alifático, cicloalifático o aromático, n representa un número natural de 2 a 5 y A representa un grupo saliente como cloruro, bromuro, yoduro, mesilato, tosilato o triflato.

La reacción hasta formamida se realiza preferiblemente en exceso de éster alquílico C1-C4 del ácido fórmico, en la que reacciona un mol de diamina con un exceso de 2 a 6 mol de éster alquílico C1-C4 del ácido fórmico, con especial preferencia de 2,5 a 4 mol, preferiblemente formiato de metilo o formiato de etilo, a la temperatura de ebullición del éster del ácido fórmico, en la que después de realizada la reacción de grupo amino hasta formamida se separan por destilación el éster alquílico del ácido fórmico en exceso y el alcohol igualmente generado, preferiblemente metanol o etanol.

Mediante la mezcla de distintos componentes de amina o la mezcla de sus soluciones, es posible obtener de este modo una mezcla de componentes de formamida.

Los sistemas reactivos según la invención pueden endurecerse a una temperatura de entorno de hasta 250°C.

Los catalizadores que pueden añadirse para influir en la reactividad son compuestos organometálicos como sales de estaño (II) o sales de titanio (IV) de ácidos carboxílicos, bases fuertes como hidróxidos, alcoholatos y fenolatos alcalinos, por ejemplo, mercaptida de di-n-octilestaño, maleato, diacetato, dilaurato, dicloruro, bisdodecilmercaptida de dibutilestaño, acetato, etilhexoato y dietilhexoato de estaño (II), titanato de tetraisopropilo o feniletilditiocarbaminato de plomo. Representan una clase adicional de compuestos los carboxilatos de dialquilestaño (IV). Pueden utilizarse también ácidos dicarboxílicos. Se citan como ácidos, por ejemplo: ácido adípico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido succínico, ácido pimélico, ácido tereftálico, ácido fenilacético, ácido benzoico, ácido acético, ácido propiónico así como ácidos 2-hetilexanoico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico y esteárico. Son compuestos concretos diacetato, maleato, bis-(2-etilhexoato) y dilaurato de dibutil- y dioctilestaño, acetato de tributilestaño, dilaurato de bis(β-metoxicarboniletil)estaño y dilaurato de bis(β-acetiletil)estaño.

Son empleables también óxidos y sulfuros de estaño así como tiolatos. Son ejemplos concretos: óxido de bis(tributilestaño), óxido de bis(trioctilestaño), bis(2-etilhexiltiolato) de dibutil- y dioctilestaño, didodeciltiolato de dibutil- y dioctilestaño, didodeciltiolato de bis( $\beta$ -metoxicarboniletil)estaño, bis(2-etilhexiltiolato) de bis( $\beta$ -acetiletil)estaño, didodeciltiolato de dibutil- y dioctilestaño, tris(2-etilhexoato de ácido tioglicólico) de butil- y octilestaño, bis(2-etilhexoato de ácido tioglicólico) de tributil- y trioctilestaño, así como tris(2-etilhexoato de tioetilenglicol) de butil- y octilestaño, bis(2-etilhexoato de tioetilenglicol) de dibutil- y dioctilestaño, bis(2-etilhexoato de tioetilenglicol) de tributil- y trioctilestaño, bis(2-etilhexoato de tioetilenglicol) de tributil- y trioctilestaño, bis(2-etilhexoato de tioetilenglicol) de bis( $\beta$ -metoxicarboniletil)estaño, bis(2-etilhexoato de ácido tioglicólico) de bis( $\beta$ -acetiletil)estaño y bis(2-etilhexoato de ácido tioglicólico) de bis( $\beta$ -acetiletil)estaño.

Pueden utilizarse igualmente compuestos organobismúticos, por ejemplo, compuestos triarilbismúticos, óxidos de estos compuestos y alquil- o arilhalogenobismutinas de tipos R2-BiX y R3-BiX2, así como fenolatos y carboxilatos de bismuto. Como compuestos organobismúticos se utilizan particularmente carboxilatos de bismuto, poseyendo los ácidos carboxílicos de 2 a 20 átomos de C, preferiblemente de 4 a 14 átomos. Se citan explícitamente como ácidos: ácido butírico, ácido caproico, ácido caproico, ácido cáproico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido isobutírico así como ácido 2-etilehexanoico. Pueden utilizarse también mezclas de carboxilatos de bismuto con otros carboxilatos metálicos, por ejemplo carboxilatos de estaño.

Se utilizan particularmente las siguientes aminas terciarias como catalizador, solas o en combinación con al menos uno de los catalizadores anteriormente citados: diazabiciclooctano (Dabco), trietilamina, dimetilbencilamina (Desmorapid DB, Bayer), bisdimetilaminoetiléter (Calalyst AI, UCC), tetrametilguanidina, bisdimetilaminometilfenol, 2,2'-dimorfolinodietiléter, 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol, 2-dimetilaminoetil-3-dimetilaminopropiléter, bis-(2-dimetilaminoetil)éter, *N,N*-dimetilpiperazina, *N*-(2-hidroxietil)-2-azanorborano, Tacat® DP-914 (Texaco Chemical), Jeffcat®, *N,N,N,N*-tetrametilbutano-1,3-diamina, *N,N,N,N*-tetrametilpropano-1,3-diamina, *N,N,N,N*-tetrametilhexano-1,6-diamina así como, por ejemplo, trietanolamina o triisopropanolamina.

Los catalizadores pueden presentarse también en forma oligomerizada o polimerizada, por ejemplo, como polietilenimina *N*-metilada.

Son también adecuados 1-metilimidazol, 2-metil-1-vinildiimidazol, 1-alilimidazol, 1-fenilimidazol, 1,2,4,5-tetrametilimidazol, 1-(3-aminopropil)imidazol, pirimidazol, 4-dimetilaminopiridina, 4-pirrolidinopiridina, 4-morfolinopiridina y *N*-dodecil-2-metilimidazol.

Para conseguir efectos especiales, también es posible añadir cantidades pequeñas de coadyuvantes habituales en la industria de lacas y adhesivos en la fabricación de sistemas reactivos según la invención como, por ejemplo, sustancias tensioactivas, emulsionantes, estabilizantes, agentes antisedimentación, estabilizadores frente a UV, catalizadores para la reacción de reticulación, antiespumantes, antioxidantes, agentes antipelado, agentes de nivelación, espesantes y/o bactericidas.

Los sistemas reactivos según la invención pueden utilizarse en o como laca, recubrimiento, apresto, tinte, tinta de impresión, adhesivo, sellante, adhesivo de fusión, espuma de poliuretano, adhesivo de laminación, masa de colada, espuma blanda, dura o integral para recubrimiento, adhesión o sellado de sustratos minerales o cerámicos eventualmente ya prerrecubiertos, hormigón, asfalto, betún, materiales de fibras duras, sustratos metálicos, plásticos, papel, papel de imprenta, cartón, materiales compuestos, vidrio, porcelana, textiles, cuero, sustratos de madera o de tipo madera como, por ejemplo, muebles, planchas de fibras de madera, parqué, marcos de ventana, puertas, vallas, paneles, tablones, vigas y tejados, por ejemplo como laca de una capa, lacas de varias capas, imprimación, capa intermedia, aparejo, laca base, laca de recubrimiento, capa de aislamiento, imprimador, adhesivo, capa protectora, laca pelable, recubrimiento temporal, apresto, capas funcionales, segunda capa, laca transparente y laca pigmentada para la fabricación de piezas de moldeo, además también en adhesivos, masas de sellado, tintas de impresión, tintes, espumas, láminas y fibras.

20 La fabricación del recubrimiento puede realizarse según distintos procedimientos de pulverización como, por ejemplo, procedimientos de pulverización con aire a presión, sin aire o electrostáticos, usando instalaciones de pulverización de uno o eventualmente dos componentes. Las lacas y masas de recubrimiento fabricadas y usadas según la invención pueden aplicarse sin embargo según otros procedimientos, por ejemplo mediante pintado, rodillos o rasquetas.

#### 25 **Ejemplos:**

Sustancias de partida usadas:

1,6-hexametilendiamina, un compuesto alifático terminado en amino difuncional, 2-metil-1,5-diaminopentano, un compuesto alifático ramificado terminado en amino difuncional.

Jeffamin® ED 600 (Huntsman, RU) una polieteramina difuncional,

30 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, un compuesto terminado en amino difuncional,

4-aminometil-1,8-octanodiamina, un compuesto alifático terminado en amino trifuncional,

acetato de etilo,

cloruro de benzoílo,

Irganox® 1076 (Ciba, CH), un fenol con impedimento estérico,

35 Desmodur® N 3300 (Bayer MaterialScience AG, Alemania), un poliisocianato alifático con un contenido de NCO de 21.8%.

Desmodur® N 100, un poliisocianato alifático con un contenido de NCO de 22,0%,

Desmodur® E 23, un prepolímero aromático con un contenido de NCO de 15,4%,

Desmodur® E 14, un prepolímero aromático con un contenido de NCO de 3,3%,

40 Desmodur® E 14, un prepolímero alifático-aromático con un contenido de NCO de 10,5 %.

Tiempo de vida útil: intervalo de tiempo entre la fabricación de la mezcla y un claro aumento de viscosidad o reticulación (tiempo de vida útil).

Resistencia a disolventes: Se dispone un tampón empapado con disolvente durante 1 minuto sobre la superficie para analizar. Después de retirarlo, se comprueba visualmente y evalúa la superficie.

#### 45 Ejemplo 1

Se aplican gota a gota como máximo a 50°C 222 g de formiato de etilo a 116 g de 1,6-hexametilendiamina disueltos en 170 g de etanol durante 4 h y se deja agitar después 4 h. Se separan por destilación entonces el formiato de etilo en exceso y el etanol utilizado.

Se obtiene un compuesto de bajo peso molecular terminado en formamida con un punto de fusión de 105-108°C y reactividades como se representan en la Tabla 1.

#### Ejemplo 2

Se aplican gota a gota como máximo a 50°C 222 g de formiato de etilo a 116 g de 2-metil1,5-diaminopentano durante 4 horas y se deja agitar después 4 h. Se separan por destilación entonces el formiato de etilo en exceso y el etanol formado.

Se obtiene un compuesto de bajo peso molecular terminado en formamida con una viscosidad de 581 mPas y reactividades como se representa en la Tabla 1.

#### Ejemplo 3

Se aplican gota a gota como máximo a 50°C 222 g de formiato de etilo a 600 g de Jeffamin® ED 600 durante 2 horas y se deja agitar después 4 h a reflujo. Se separan por destilación entonces el formiato de etilo en exceso y el etanol formado

Se obtiene un compuesto oligomérico terminado en formamida con una viscosidad de 223 mPas y reactividades como se representan en la Tabla 1.

#### 15 Ejemplo 4

20

35

Se aplican gota a gota como máximo a 50°C 800 g de formiato de etilo a 793 g de 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina durante 3 horas y se deja agitar después 4 horas a reflujo. Se separan por destilación entonces el formiato de etilo en exceso y el etanol utilizado.

Se obtiene un compuesto de bajo peso molecular terminado en formamida con una viscosidad de 239 mPas y reactividades como se representan en la Tabla 1.

#### Ejemplo 5

Se aplican gota a gota como máximo a 50°C 667 g de formiato de etilo a 346 g de 4-aminometil-1,8-octanodiamina durante 3 horas y se deja agitar después 4 horas a reflujo. Se separan por destilación entonces el formiato de etilo y el etanol formado y utilizado.

25 Se obtiene un compuesto de bajo peso molecular terminado en formamida con una viscosidad de 10.200 mPas y reactividades como se representan en la Tabla 1.

#### Sustancias comparativas

- 1. Hexanodiamina
- 2. 2-Metil-1,5-diaminopentano
- 30 3. Éster del ácido aspártico basado en 2 mol de maleato de dimetilo y 1 mol de 2-metil-1,5-diaminopentano.

Se representan en la Tabla 1 (página siguiente) los tiempos de vida útil y algunas propiedades técnicas de laca de los sistemas reactivos según la invención basados en formamidas en comparación con aquellos basados en aminas convencionales. Los sistemas reactivos que contienen formamidas según la invención presentan tiempos de procesamiento/tiempos de vida útil consistente y claramente más largos que las aminas comparativas. Se consiguen tiempos de procesamiento factibles.

## ES 2 439 286 T3

ဗ	vida			1	28 2 43	apiv	13					
Comparación 3	Tiempo de v útil 15 min					Tiempo de v útil 15 min						
Comparación 2	Tiempo de vida útil < 2 s					Tiempo de vida útil < 2 s			Tiempo de vida útil < 2 s			
Comparación 1	Tiempo de vida útil < 2 s					Tiempo de vida útil < 2 s			Tiempo de vida útil < 2 s			
Ej. 5	Tiempo de vida útil > 7 h					Tiempo de vida útil > 7 h			Tiempo de vida útil 3 h			
Ej. 4	Tiempo de vida útil 80 min					Tiempo de vida útil 90 min			Tiempo de vida útil 3 h			
Ej. 3	Tiempo de vida útil > 5 h					Tiempo de vida útil > 5 h			Tiempo de vida útil 2 h	Película transparente	Superficie de tipo gomoso	Dureza de péndulo 17 s
Ej. 2	Tiempo de vida útil > 5 h	Película transparente	Superficie lisa	Buena resistencia a etanol	Buena resistencia a xileno	Tiempo de vida útil > 5 h			Tiempo de vida útil 2 h			
Ej. 1						Tiempo de vida útil 2 min	Película transparente	Superficie lisa	Tiempo de vida útil 2 min			
Reticulante de poliisocianato	Desmodur® N 3300					Desmodur® N 100			Desmodur® E23			
Retic poliit	3300					Desr			Desr			

## ES 2 439 286 T3

Tiempo de vida Tiempo de vida útil < 2 s  útil < 2 s  Tiempo de vida Tiempo de vida útil < 2 s  útil < 2 s	
vida vida	
vida vida	
vida vida	
o de vida	
\( \tilde{\pi} \)   \( \	
te te lisa de lisa a s'ida	
Tiempo de vida Tiempo de vida útil 75 min Película transparente transparente Superficie lisa Superficie lisa Dureza de Dureza de péndulo 97 s péndulo 66 s péndulo 97 s pendulo 66 s la resistencia a resistencia a etanol Buena resistencia a resistencia a a resistencia a resistencia a xileno Tiempo de vida Tiempo de vida útil > 5 h útil > 7 h	
s si sa de cida vida	
Tiempo de vida útil 75 min Película transparente Superficie lisa Dureza de péndulo 97 s Buena resistencia a etanol Buena resistencia a axileno Tiempo de vida útil > 5 h	
v vida	
Tiempo de vida útil 75 min Película transparente Superficie lisa Dureza de péndulo 30 s Buena resistencia a etanol Buena resistencia a axileno Tiempo de vida útil > 5 h	
v sa sa sa cida de cid	"
Tiempo de vida útil 50 min Película transparente Superficie lisa Dureza de péndulo 90 s Buena resistencia a etanol Buena resistencia a xileno Tiempo de vida útil 5 h Película transparente Superficie de	tipo gomoso Dureza péndulo 49 s
Tiempo de vida útil 2 min	
) E14	
Desmodur® HL Desmodur® E14	

#### REIVINDICACIONES

- 1. Sistemas aglutinantes reactivos que contienen al menos una formamida, caracterizados porque están compuestos por
- al menos un componente que contiene estructuras de formamida basado en diaminas y/o triaminas 5 seleccionadas del grupo compuesto por etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butanodiamina, neopentanodiamina 1,5-diamino-2-metilpentano, 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina, 1,6- hexametilendiamina, 2,5diamino-2,5-dimetilhexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano, 1,8-diaminooctano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, 4-aminometil-1,8-octanodiamina (triaminononano), dietilentriamina, trietilentetramina, aminas y/o isopropil-2,6cicloalifáticas. 2,4y/o 2,6-hexahidrotoluilendiamina, isopropil-2,4-diaminociclohexano 10 diaminociclohexano. triciclodecano-bis(metilamina), 1,3-bis-(aminometil)ciclohexano, 2,4'y/o diaminodiciclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano, así como sus isómeros, diaminodiciclohexilmetanos que presentan un grupo metilo como sustituyente en el núcleo, 3(4)-aminometil-1metilciclohexilamina, diaminas o triaminas aralifáticas, 1,3-bis-(aminometil)benceno, 3,5-dietiltolueno-2,4-diamina, mxililendiamina, 4,6-dimetil-1,3-bencenodimetanamina, 4,4'- y/o 2,4'- y/o 2,2'-metilenbisbencenamina, aminas que contienen heteroátomos, diamina de ácido graso dimérico, bis-(3-aminopropil)metilamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-15 diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, diaminas que contienen grupos alcoxisilano, aductos de Michael obtenidos mediante la reacción de aminas primarias bifuncionales con grupos insaturados;
  - B) al menos un componente con grupos poliisocianato; y
  - C) eventualmente otros componentes que contienen grupos eventualmente reactivos con isocianato.
- 20 2. Uso de los sistemas aglutinantes reactivos según la reivindicación 1 en lacas, como laca o recubrimiento.
  - 3. Uso de los sistemas aglutinantes reactivos según la reivindicación 1 en o como adhesivos o sellantes.
  - 4. Uso de los sistemas aglutinantes reactivos según la reivindicación 1 en o como tintes o tintas de impresión.
  - 5. Uso de los sistemas aglutinantes reactivos según la reivindicación 1 para la fabricación de cuerpos de moldeo planos o espumados.
- 25 6. Uso de los sistemas aglutinantes reactivos según la reivindicación 1 en o como aprestos.
  - 7. Uso de los sistemas aglutinantes reactivos según la reivindicación 1 para recubrimiento, adhesión y/o sellado de metal, madera, materiales derivados de la madera, cuero, textiles, plásticos, materiales minerales, corcho, fibras, hormigón, papel, cartón y láminas.