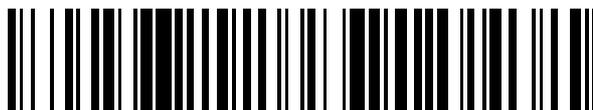


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 691**

51 Int. Cl.:

**C07C 263/18** (2006.01)

**C08G 18/06** (2006.01)

**C09D 175/04** (2006.01)

**C07F 7/10** (2006.01)

**C07F 7/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2005 E 05850543 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 1833785**

54 Título: **Composiciones isocianatos que presentan buenas propiedades de mezcla y utilización de derivados sililados como adyuvantes de composiciones isocianatos, en particular de mezcla**

30 Prioridad:

**23.12.2004 FR 0413847**

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

**30.01.2014**

73 Titular/es:

**VENCOREX FRANCE (100.0%)  
196 allée Alexandre Borodine  
69800 Saint-Priest, FR**

72 Inventor/es:

**BERNARD, JEAN-MARIE ALPHONSE ETIENNE y  
BARBEAU, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 440 691 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

Composiciones isocianatos que presentan buenas propiedades de mezcla y utilización de derivados sililados como adyuvantes de composiciones isocianatos, en particular de mezcla.

La presente invención prevé unas composiciones isocianatos que presentan buenas propiedades de mezcla. Se refiere más particularmente a la utilización de derivados sililados como adyuvantes, en particular de mezclas, y en particular para mejorar la compatibilidad de las composiciones isocianatos con los diferentes disolventes utilizados en el campo de la reticulación, en particular cuando se utilizan dichos materiales como componentes de revestimientos, en particular pinturas [más particularmente ligante(s) de pinturas y barnices] y adhesivos.

Para situar la presente invención en el contexto industrial y semántico, conviene proceder a un cierto número de recordatorios, y precisar o recordar un cierto número de definiciones.

Salvo que se precise de otra manera, las condiciones de medición son las de las CNA (condiciones normales ambientales, a saber temperatura  $\theta = 25^{\circ}\text{C}$ ; presión  $P = 10^5$  Pau). Se puede recordar además que en el campo de las pinturas y en particular de los isocianatos, las viscosidades dadas corresponden a una medición en las condiciones normales ambientales (a saber  $\theta = 25^{\circ}\text{C}$ ; presión  $P = 10^5$  Pau), realizada según la norma NF EN ISO 3219 de noviembre de 1994 (método de determinación de la viscosidad por el método del cilindro giratorio).

En su mayoría, las composiciones poliisocianatos están, muy frecuentemente, formadas por derivados procedentes de oligocondensación de molécula(s) unitaria(s) di-, tri-, incluso tetra-isocianato.

Dicho tipo de molécula se califica de "monómeros" y es susceptible de ser obtenida por fosgenación de una diamina primaria, eventualmente portadora de una, incluso de otras dos funciones amina primaria. Así, dicha molécula contiene un motivo constituido por una cadena carbonada portadora de por lo menos dos nitrógenos (que proceden de la diamina a fosgenar), motivo que se designará como "motivo di-amino" en la continuación de la descripción. El motivo di-amino sirve en este caso de vestigio, o de traza, de la existencia pasada o presente de un monómero isocianato: así el motivo di-amino es de estructura:



en la que R representa un radical hidrocarbonado, evidentemente divalente, que es el resto de un monómero isocianato después de ignorar dos funciones isocianatos. Por supuesto, R no presenta ninguna de las funciones creadas durante la oligomerización de una función isocianato, a saber las funciones carbamatos, ureas (incluyendo biuret), alofanatos y las que se mencionan a continuación con motivo de la descripción de las oligocondensaciones (incluyendo la oligomerización). La masa molecular de -R- es, por un lado, por lo menos igual a 50; ventajosamente a 80 y, por otra parte, como máximo igual a 250, ventajosamente a 200, más habitualmente a 150. R puede a veces comprender otro, incluso otros dos grupos "amino" primarios (el cual se habrá fosgenado durante la etapa de transformación de las funciones aminas primarias). Es el caso de los monómeros trifuncionales, como el LTI, el NTI y el UTI (o Unti).

Los signos "amino", N< y >N significan que el nitrógeno puede ser introducido en cualquier función isocianato o que se deriva de la misma, tal como la función isocianato, amina, amida, imida, urea (incluyendo biuret y acilureas) y en particular las funciones generadas por las reacciones de oligomerización.

Estos motivos di-amino se encuentran en casi la totalidad de las oligocondensaciones y en la inmensa mayoría de transformaciones de las funciones isocianatos. Esta constatación permite hacer referencia al número de motivos di-amino para indicar en particular el estado de condensación de los monómeros y de los oligocondensados (incluyendo los oligómeros), incluso de los policondensados, e incluso en el caso de heterocondensados (en cuyo caso se podrán tener varios tipos de motivos di-amino).

Según el uso habitual en química, cuando una función ha dado su nombre a una familia de compuestos (en otras palabras, cuando una función sirve de epónimo a una familia de productos, como es el caso para los isocianatos), se define el carácter aromático o alifático según el punto de unión de la función considerada. Cuando un isocianato está situado sobre un carbono de naturaleza alifática, entonces se considera que el compuesto isocianato es a su vez de naturaleza alifática. Asimismo, cuando una función isocianato está unida al esqueleto por medio de un carbono de naturaleza aromática, entonces se designará el conjunto del monómero por la expresión isocianato aromático.

Para explicar este punto se puede recordar que:

- se considera como aromático, cualquier función isocianato cuyo punto de unión (nitrógeno, por supuesto) es un eslabón de un ciclo aromático;
- se considera como alifático, cualquier función isocianato cuyo punto de unión (nitrógeno, por supuesto) es un carbono de hibridación  $sp^3$ .

Entre los isocianatos alifáticos, se pueden distinguir o establecer las sub-categorías siguientes:

- 5 - se considera como cicloalifático, cualquier función isocianato alifático cuyo punto de unión está lejos del ciclo más cercano a por lo menos un carbono (preferentemente el punto de unión está en el propio ciclo);
- se considera como secundaria, cualquier función isocianato cuyo punto de unión está soportado por un carbono  $sp^3$  secundario (es decir un carbono unido a dos carbonos y a un hidrógeno);
- 10 - se considera como terciaria, cualquier función isocianato cuyo punto de unión está soportado por un carbono  $sp^3$  terciario (es decir un carbono unido a tres carbonos);
- se considera como neopentílica, cualquier función isocianato cuyo punto de unión está soportado por un carbono  $sp^3$ , soportado a su vez por un carbono terciario (es decir, teniendo en cuenta el último enlace, un carbono unido a tres carbonos);
- 15 - se considera como primaria, cualquier función isocianato cuyo punto de unión está soportado por un metileno en el sentido estricto ( $-CH_2-$ );
- 20 - se considera como lineal, cualquier función isocianato cuyo punto de unión está soportado por un metileno en el sentido estricto ( $-CH_2-$ ), soportado a su vez por un carbono  $sp^3$  exocíclico y no terciario.

En lo referente a los monómeros, la distribución por categoría se puede realizar fácilmente de la manera siguiente:

Así, se conoce como:

- 25 - alifático, cualquier monómero del cual todas las funciones isocianatos son alifáticas;
- aromático, cualquier monómero del cual todas las funciones isocianatos son aromáticas;
- 30 - mixto, cualquier monómero del cual por lo menos una función es alifática y del cual por lo menos otra función es aromática;
- cicloalifático, cualquier monómero del cual todas las funciones isocianatos son alifáticas y del cual por lo menos una función es cicloalifática;
- 35 - alifático lineal, cualquier monómero del cual todas las funciones isocianatos son alifáticas, de las que ninguna es cicloalifática y o bien de las que por lo menos una es lineal, o bien que presenta por lo menos una cadena polimetileno, libre en rotación, y por lo tanto exocíclica,  $(CH_2)_\pi$ , en la que  $\pi$  representa un número entero por lo menos igual a 2.

Si se detalla un poco más, los isocianatos monómeros pueden ser:

- ♦ alifáticos, incluso cicloalifáticos y arilalifáticos (o aralifáticos), tales como:
  - 45 • como alifático lineal (o simple), los polimetilen-diisocianatos monómeros que presentan una o unas cadenas polimetilenos exocíclicos  $(CH_2)_\pi$ , en la que  $\pi$  representa un número entero de 2 a 10, ventajosamente de 4 a 8, y en particular el hexametilendiisocianato, pudiendo uno de los metilenos estar sustituido por un radical metilo o etilo, como es el caso del MPDI (metilpentametilendiisocianato);
  - 50 • como alifático cíclico (o cicloalifático), parcialmente "neopentílico" y cicloalifático; por ejemplo el isofocon-diisocianato (IPDI);
  - como alifático cíclico (cicloalifático) diisocianato, los derivados del norbornano o las formas hidrogenadas (hidrogenación del núcleo de las arilendiaminas que conducen a un ciclo diaminado sometido a continuación a una isocianación, por ejemplo por fosgenación) de los isocianatos aromáticos, dando por ejemplo el 1,3 o el 1,4 BIC (BisIsocianatometilCiclohexano);
  - 55 • como aralifáticos los monómeros (tales como  $OCN-CH_2-\Phi-CH_2-NCO$ ; de los cuales una parte es conocida como alifática lineal, a saber aquéllos cuya función isocianato está lejos de los núcleos aromáticos de por lo menos dos carbonos, tales como  $(OCN-[CH_2]_t-\Phi-[CH_2]_u-NCO)$ , siendo t y u superior a 1;
  - 60 ♦ o también aromáticos, tales como el toluilendiisocianato, mencionado en la presente memoria a título de indicación.

65 De manera general y preferida, la masa molecular de un monómero no supera 300 y es por lo menos igual a 100.

Según la presente invención, es deseable que los monómeros alifáticos lineales sean utilizados por lo menos en parte para la realización de la presente invención, así que se pueden añadir a los que se han mencionado anteriormente el NTI (NonilTri-Isocianato  $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{NCO})-(\text{CH}_2)_3-\text{NCO}$ ), el UTI (Undecil Tri-Isocianato  $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{NCO})-(\text{CH}_2)_5-\text{NCO}$ ).

5 En el marco de la presente invención, no se prevén como monómero y como motivo de los que proceden los derivados de aminoácido y en particular de la lisina, en particular la LDI (Lisina Di-Isocianato, procedente de éster de la lisina), la LTI (Lisina Tri-Isocianato, procedente del éster de la lisina con la etanolamina).

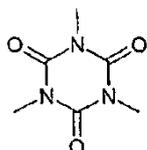
10 La mayoría de estos monómeros tienen una tensión de vapor demasiado elevada para responder a los requisitos reglamentarios relativos a la seguridad del trabajo. Por eso, estas moléculas se hacen más pesadas oligocondensándolas (hetero- y homo-condensación).

15 Estas condensaciones utilizan las funciones isocianatos. Siendo los "monómeros" polifuncionales en isocianato, estas condensaciones podrán tener lugar sobre dos o más funciones isocianatos de una misma molécula. De ello resulta que estas reacciones podrán conducir a unos oligómeros más o menos pesados según la tasa de transformación de los isocianatos.

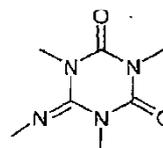
20 Se recuerdan a continuación los principales oligocondensados:

Los derivados obtenidos por "trimerización", es decir que se condensan tres funciones isocianatos que pertenecen a tres moléculas diferentes para formar un ciclo isocianúrico portador de tres grupos, a su vez generalmente portadores de una función isocianato (siendo aquí "uno" el artículo indefinido y no el número cardinal, si se quiere nombrar el cardinal, conviene entonces entender "por lo menos uno").

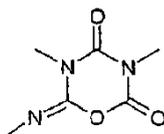
25 Se pueden recordar los principales motivos, funciones o ciclos susceptibles de formarse con ocasión de la trimerización:



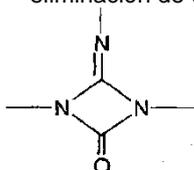
Ciclo isocianúrico, alias trímico, y calificado de "trímico verdadero" cuando la molécula comprende sólo tres motivos diamina



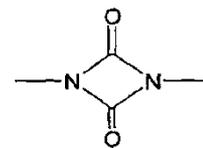
Ciclo 4,6-dioxo-2-imino-hexahidro-1,3,5-triazina alias iminotrímico: se trata de un tetracondensado procedente de cuatro funciones isocianato, con la eliminación de un bióxido de carbono



Ciclo iminoxadiazinodiona, alias trímico asimétrico, tendría propiedades desviscosantes

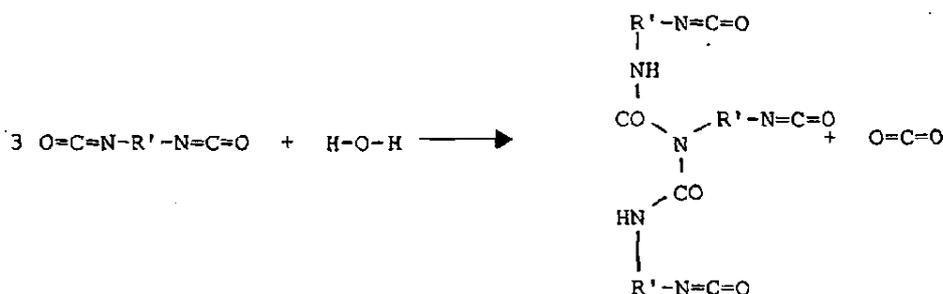


2-imino-4-oxo-1,3-diazetidina, alias imino dímico, procedente de tres funciones isocianato, con la eliminación de un bióxido de carbono



Uretidina-diona, alias dímico

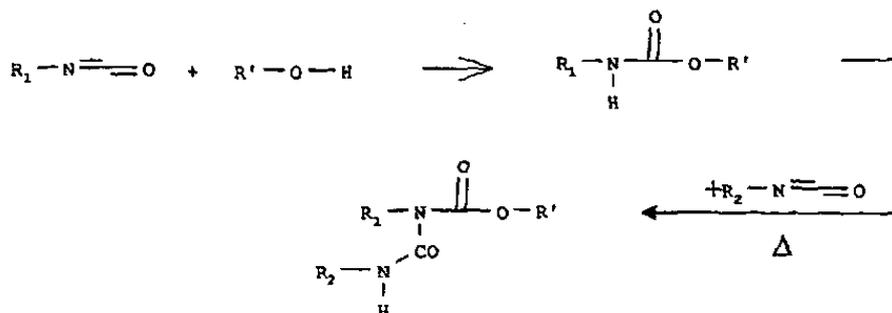
30 Otra manera de hacer más pesada la molécula es condensarlas unas sobre las otras en presencia de agua para formar una función derivada portadora de tres funciones isocianatos que se designa bajo la expresión de función biuret, o de "biuret". La reacción siguiente muestra la reacción en el caso más frecuente, es decir el caso en el que las tres moléculas a condensar son las mismas:



35

Se puede obtener asimismo una estructura de este tipo a partir de amina portadora de por lo menos un hidrógeno, véase *infra*.

5 Se pueden condensar asimismo estos monómeros sobre alcoholes, en particular polioles, lo cual da unos compuestos polifuncionales, carbamatos y después alofanatos.



10 Este tipo de heterocondensación es muy general y corresponde esencialmente a condensaciones con portadores de función con hidrógeno móvil, véase *infra* y en el libro: "Methoden der organischen Chemie Kohlensäure Derivat heraus gegeben von Hermann Hagemann", 1983, Houbenweil - Georg Thieme Verlag Stuttgart.

15 En las composiciones poliisocyanatos, a menudo se encuentran, al lado de los policondensados mayoritarios, unas cantidades menores de diversos tipos de condensación.

Las composiciones poliisocyanatos que se acaban de describir se utilizan en general como reticulante, en particular en el campo de las pinturas, esmaltes y adhesivos.

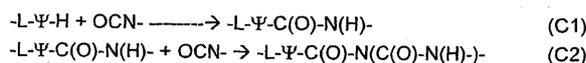
20 Los co-reactivos de estos isocyanatos son unos compuestos polifuncionales a base de funciones con hidrógeno móvil (véase a continuación).

En general, estos compuestos polifuncionales son unos compuestos que comprenden numerosas funciones, tales como alcohol, tiol y/o amina, incluso ácido carboxílico, generalmente son unos polioles.

25 La funcionalidad media en número de estos compuestos polifuncionales es extremadamente variable según lo que se desea obtener. Varía en general de 2 a aproximadamente 20, incluso 30, e incluso 40, más generalmente de 3 a aproximadamente 20; yendo frecuentemente de 4 a 15, frecuentemente entre 5 y 10. Por supuesto, los números anteriores son unos valores redondeados a la unidad más próxima (regla del redondeo matemático); en efecto, el valor puede ser fraccionario ya que esta funcionalidad en número puede ser obtenida multiplicando la funcionalidad másica expresada en equivalente por gramo, por la masa molecular en número ( $M_n$ ).

30 Las funciones con hidrógeno móvil más habituales son las que se exponen a continuación. Generalmente, los contenidos en función con hidrógeno móvil se proporcionan en índice (de alcohol, de ácido, etc.), lo cual corresponde a una equivalencia en potasa; en este caso, para obtener el número de funciones por gramo basta con dividir el índice expresado por gramo por la masa de la potasa, es decir por 56 (dos cifras significativas). El contenido en función con hidrógeno móvil se puede expresar en porcentaje másico de la función (por ejemplo masa de la función o 17, amina primaria 16, tiol 33, ácido carboxílico 45, etc.).

40 Dichas funciones con hidrógeno móvil (señaladas en lo sucesivo  $\psi$ -H) presentan un hidrógeno calificado de móvil y son tales que tiene lugar la reacción de la ecuación (C1) siguiente, eventualmente seguida de la reacción de la ecuación (C2):

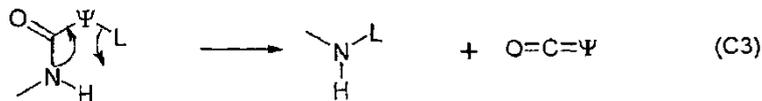


- 45
- en las que L representa la unión con el resto de la molécula;
  - en las que  $\psi$  representa un calcógeno, (ventajosamente oxígeno o azufre) o un átomo trivalente de nitrógeno o de fósforo, incluso de arsénico y también de antimonio.  $\psi$  puede representar también un carbono portador de un hidrógeno hecho móvil por uno o varios grupos atrayentes de electrones y del que un ejemplo es el carbono malónico.
- 50

En el caso en el que el hidrógeno, en particular el hidroxilo, es ácido (pKa como máximo igual a 6, generalmente a 5), puede tener lugar una reacción ulterior de descarboxilación. Así, las funciones carboxílicas pueden dar, por su

parte, unas acilureas (en efecto la secuencia de reacción más habitual es la siguiente: la adición del isocianato conduce al anhídrido de ácido asimétrico del ácido carboxílico y del ácido carbámico que corresponde al isocianato; este anhídrido se descompone [véase reacción (C3)] en el caso en el que psi ( $\psi$ ) es oxígeno, se descarboxila) para dar la amida de dicho ácido carboxílico y de la amina que corresponde al isocianato.

5



Una segunda función isocianato puede reaccionar entonces sobre la amida (ecuación de tipo C2 para dar una acilurea). Esta reacción explica la formación de urea durante la adición de agua al isocianato, la reacción C2 da entonces biuret.

10

$\psi$  también puede representar un átomo de nitrógeno portador de un hidrógeno o de un radical hidrocarbonado (es decir que comprende hidrógeno y carbono) de como máximo 15 átomos de carbono, pero en este caso la reacción (3) no tiene lugar.

15

L está ventajosamente seleccionado de entre el enlace simple (-), los grupos carbonilo [C(=O)-, incluyendo  $\text{NH}_2$ -C(=O)], los grupos de tipo imino (>C=N- y -C(=N)- [por ejemplo para formar unas amidinas, amidoximas (-C(=N-O-H)-NH<sub>2</sub>) o una forma conjugada de las amidas]).

Estas funciones son bien conocidas por el experto en la materia y entre estas últimas, se pueden citar las funciones de grupo amino (en las que  $\psi$  representa >N-) que, además de las aminas y anilinas, comprenden las amidas [en las que  $\psi$  está precedido por un grupo carbonilo para dar -C(=O)-N<] con, como casos particulares, las lactamas y las ureas, las funciones de grupo hidroxilo [en las que  $\psi$  representa -O-] que, además de las funciones alcoholes, incluyendo los fenoles, comprenden las funciones oximas [en las que  $\psi$  está precedido por un grupo imino para dar =N-O-] ácido oxigenado de pKa por lo menos igual a 1, ventajosamente igual a 2, preferentemente a 3, en particular las funciones ácido carboxílico [en las que  $\psi$  está precedido por un grupo carbonilo para dar -C(=O)-] y las funciones tioles.

25

El significado de ciertos términos habituales se recuerda a continuación:

30

- Bis-dímero: oligómero procedente de la condensación de tres monómeros y que presenta dos motivos uretidindiona;
- Tris-dímero: tetrámero con tres motivos uretidindiona;
- Bis-trímero: pentámero de dos motivos isocianurato;
- Trímero-dímero: tetrámero de un motivo isocianurato y de un motivo uretidindiona;
- Trímero-dímero-trímero: hexámero de dos motivos isocianurato y de un motivo uretidindiona.
- En el caso de una homocondensación, los "pesados" corresponden a los oligómeros que tienen una masa molecular igual o superior a 7 veces la del monómero utilizado.
- En el caso de una hetero-oligocondensación (en particular hetero-oligomerización), los "pesados" corresponden
  - En el caso de una hetero-oligomerización (condensación de dos, o más, monómeros isocianato) a los oligocondensados, incluyendo los oligómeros que tienen por lo menos siete motivos diamino tales como se han definido anteriormente, y estadísticamente una masa molecular igual o superior a 7 veces la de los monómeros utilizados, ponderados por sus proporciones molares respectivas: en otras palabras, la masa a tener en cuenta es la suma de las masas moleculares de cada monómero multiplicada por el porcentaje molar respectivo;
  - En el caso de una heterocondensación (que utiliza unos compuestos isocianatos y unos compuestos con hidrógeno móvil), a los oligocondensados que presentan una masa molecular igual o superior a 7 veces la de los monómeros utilizados ponderados por sus proporciones molares respectivas: (en otras palabras, la masa de la suma de las masas moleculares de cada monómero multiplicada por el porcentaje molar).

50

55

El título NCO se mide, de manera habitual, según la norma AFNOR NF T 52-132 de septiembre de 1988 (a veces designado como método de la dibutilamina).

60

La determinación de la masa molecular media se realiza según el método habitual en materia de isocianato; la

composición oligomérica está sometida a una técnica de separación oligomérica, tal como la separación cromatográfica por permeación de gel; se obtienen de esta manera varias fracciones oligoméricas, de las cuales los diferentes componentes se identificarán mediante análisis estructural, sobre todo infrarrojo (eventualmente completado por otras técnicas conocidas en el campo, tal como la RMN).

5 En una segunda etapa, la distribución y la funcionalidad de estos componentes se determinan, utilizando generalmente sus propiedades espectrales, en particular las bandas características de los compuestos poliisocianatos, tales como las bandas de las funciones isocianatos y de las funciones (por supuesto, incluyendo los ciclos) que proceden de las mismas. Así, las bandas alquilo, las bandas CO de las funciones de condensación tales como el isocianurato uretano, alofanato y la uretidindiona, se utilizan ampliamente para ello. Se accede así a una distribución oligomérica ponderal que corresponde a cada síntesis ejemplificada.

15 Se mide para cada fracción oligomérica, para cada oligómero aislado, una funcionalidad global expresada por el contenido en función NCO (porcentaje másico o equivalente por gramo) que, por comparación con los valores teóricos de los oligómeros puros, puede dar una excelente indicación sobre la estructura y sobre la distribución de los componentes de una fracción oligomérica (así, en el caso de una fracción oligomérica que corresponde a una trimerización, el hecho de que el bisdímero de HDI tenga una funcionalidad de 2 y un contenido másico en isocianato del 16,67%, mientras que el trímero verdadero presenta una funcionalidad de 3 y un contenido másico del 25%, permite hacerse una idea precisa de la distribución entre estos dos isómeros por cuanto que se conoce el contenido en isocianato de la fracción oligomérica que corresponde a un trímero).

25 Se recuerda que en este campo, la funcionalidad media se obtiene de la siguiente manera: se multiplica el porcentaje ponderal de cada oligómero, o cada fracción oligomérica, de la composición por su funcionalidad propia y después se suman las funcionalidades aportadas por cada oligómero. El total representa la funcionalidad media de la composición oligomérica. En el caso de la presente invención, las composiciones finales son sometidas a una separación sobre un conjunto de columnas de permeación de gel vendidas por la compañía Polymer Laboratories bajo la marca PL Gel de tipo mixto E.

30 Esta reacción de reticulación por acción de las funciones isocianatos sobre los co-reactivos con hidrógeno móvil, que se han mencionado anteriormente, se realiza generalmente en unos disolventes, a pesar de que la cantidad de disolvente se haya reducido significativamente durante los últimos cinco años, debido a reglamentaciones cada vez más estrictas sobre los disolventes.

35 Los diferentes co-reactivos, los diferentes elementos de adición y sobre todo los diferentes disolventes pueden comprender unas impurezas que dan unas reacciones perjudiciales con los poliisocianatos.

Entre estas impurezas, las que presentan unas funciones con hidrógeno móvil son susceptibles de ser perjudiciales, siendo una de las molestas impurezas el agua contenida en los elementos de adición y en los disolventes.

40 En el último caso, esto es particularmente rotundo en los disolventes polares (véase Vogel's textbook of production organic 5ª edición Amedis 5, página 1442). El problema está claro para los disolventes cuyo índice donante es por lo menos igual a 5 y aún más claro para aquellos cuyo índice donante es por lo menos igual a 10.

45 Los disolventes susceptibles de disolver por lo menos el 0,5% en masa de agua en las CNA (condiciones normales ambientales, a saber 25°C; 10<sup>5</sup> Pa) y más aún los susceptibles de disolver el 1%, sobre todo los susceptibles de disolver por lo menos el 2%, están particularmente afectados por esta problemática.

50 Las reacciones de hidrólisis son particularmente nefastas cuando el agua está disuelta en un elemento de adición y sobre todo en un disolvente. Además, el título en función isocianato disminuye. En efecto, todo ocurre como si el acceso a las funciones isocianatos estuviese favorecido por la existencia de terceros disolventes entre el agua y los isocianatos.

55 Esta reacción de hidrólisis es molesta por dos razones, por un lado, hay una liberación de gas carbónico y, por otro lado, un riesgo de formación de urea.

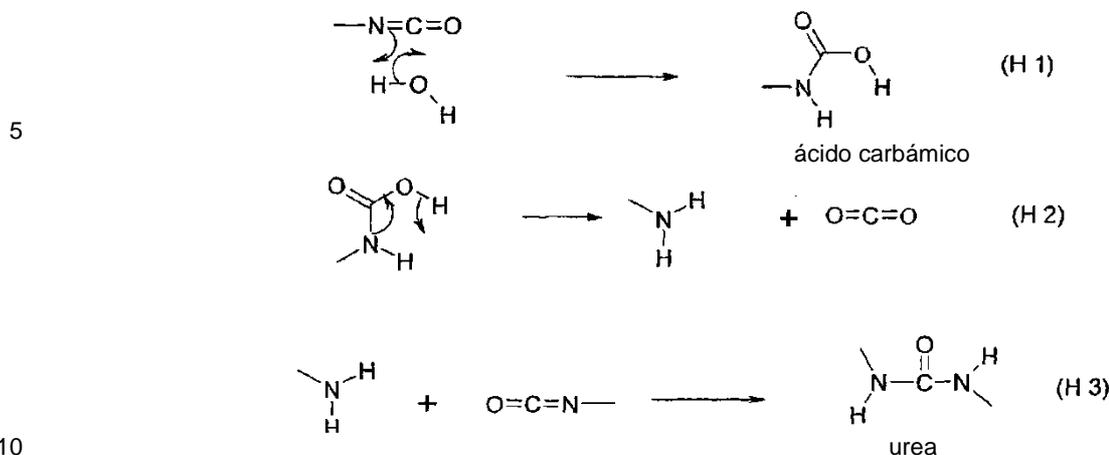
Entre las ecuaciones que se pueden plantear, las más plausibles se detallan a continuación, pero constituyen sólo una posibilidad.

#### 60 Hidrólisis

La reacción H1 siguiente es una absorción del agua por la función isocianato, la reacción designada por H2 (véase a continuación) conduce a la formación de gas carbónico, y la ecuación H3 conduce a la formación de urea que provoca unos desórdenes y puede constituir una molestia para los eventuales revestimientos.

65 Esta es la razón para la cual conviene encontrar una técnica que permita evitar o bien la ecuación n° H1, o bien la ecuación n° H2 de estas reacciones de hidrólisis.

La reacción H3 siguiente constituye la primera etapa de un proceso que, por un lado, aumenta la viscosidad y, por otro lado, conduce a una función biuret.



La liberación de gas carbónico es un inconveniente suplementario en el almacenamiento, ya que si hay absorción de humedad de las composiciones isocianatos, existe entonces un riesgo de sobrepresión, incluso de explosión de los recipientes que contienen las composiciones isocianatos.

La utilización de deshidratantes habituales es insuficiente, ya que la función isocianato es en sí misma extremadamente ávida de agua y se utiliza frecuentemente como absorbente de agua.

Por todo ello, uno de los objetivos de la presente invención es encontrar un reactivo que sea susceptible de prevenir la formación de gas carbónico y la formación de urea insoluble, por acción de la humedad contenida, o potencialmente contenida, en unos componentes mal deshidratados sobre las funciones isocianatos.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una técnica que se pueda utilizar para las funciones isocianatos de naturaleza alifática. Y por lo tanto para los monómeros alifáticos, sus mezclas, e incluso para la mezcla de monómeros alifáticos y aromáticos.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una técnica que permita facilitar la mezcla de las composiciones isocianatos con los disolventes de calidad habitual no preconizada para la utilización con unos isocianatos y no previamente deshidratados, y esto sin que se perjudique la capacidad de almacenamiento de dichas composiciones isocianatos, en particular las obtenidas después o mediante mezcla con un disolvente de naturaleza higroscópica.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar unas composiciones isocianatos que presenten una buena resistencia a la humedad y que permitan, inmediatamente, soportar sin peligro una frecuente apertura y cierre del recipiente que contiene dichos isocianatos, sin que esto implique tomar precauciones molestas (como es en particular el caso de la actividad de pintura después de la reparación de automóvil).

Se describe una composición caracterizada porque comprende por adición sucesiva o simultánea:

una sub-composición isocianato:

- que comprende en masa sólo como máximo el 5%, ventajosamente como máximo el 2%, preferentemente como máximo el 1%, más preferentemente como máximo el 0,5% de monómeros portadores de como máximo dos funciones isocianatos y/o de monómeros procedentes de aminoácidos, y
- que comprende un contenido en función isocianato como máximo igual al 50%, ventajosamente al 40% (máscico MM de NCO = 42);
- caracterizada porque comprende además por lo menos un compuesto seleccionado de entre los compuestos portadores de grupo(s) dihidrocarbilsilileno(s)  $[-(\text{Hc})_2\text{Si}-]$ , incluso de grupo(s) hidrocarbilsilileno(s)  $[-(\text{Hc})(\text{Hc-O-})\text{Si}-]$ , unidos a un metaloide de la columna de los calcógenos o de la columna del nitrógeno, siendo el contenido en dicho(s) grupo(s) por lo menos igual al 0,1% (máscico), ventajosamente por lo menos al 1% y como máximo al 3% expresado en masa de átomo de silicio (M.A. = 28,1) que responde a la definición con respecto a la cantidad de monómeros que corresponde a los motivos que proceden de los mismos.

Las fórmulas  $[-(\text{Hc})_2\text{Si}]$  hidrocarbilo(hidrocarbilo)xileno  $[-(\text{Hc})(\text{Hc-O})\text{Si}]$  se pueden escribir de la manera común siguiente  $[-(\text{Hc})(\text{Hc}\{-\text{O}\}_v)\text{Si}]$ , teniendo  $v$  por valor cero o uno (cardinal). En esta fórmula, los dos Hc pueden ser idénticos o diferentes.

- 5 El valor de  $v$  preferido es cero.
- La presente invención se refiere a una composición según la reivindicación 1.
- 10 Por supuesto, a pesar de que no sea preferida, dicha sub-composición puede ser utilizada con unos deshidratantes habituales.
- Ventajosamente, dichos grupos dihidrocarbilsilileno  $[-(\text{Hc})_2\text{Si}]$  son unos radicales tri-hidrocarbilsililo  $[(\text{Hc})_3\text{Si}]$ .
- 15 Así, el contenido en átomos de silicio previsto anteriormente, debe ser comprendido como la masa de átomos de silicio que responden a la doble obligación de ser, por un lado, parte de un motivo silileno y, por otro lado, de estar unidos a un átomo de calcógeno (en el sentido amplio, que comprende en particular oxígeno azufre selenio) o a un átomo de la columna V de la tabla periódica de Mendeleiev, a saber la columna del nitrógeno con respecto a la cantidad de monómeros que corresponden a los motivos procedentes de los mismos.
- 20 Además, estos átomos de calcógeno o de columna V deben ser unos metaloides, lo cual excluye los elementos más pesados de la columna de los calcógenos y de la columna V.
- En la fórmula anterior, el o los Hc representa(n) unos grupos hidrocarbilo (es decir que comprenden al mismo tiempo hidrógeno y carbono, pudiendo dichos grupos hidrocarbilo ser iguales o diferentes; siendo el átomo que une el radical Hc al resto de la molécula un átomo de carbono). Estos grupos hidrocarbilo marcados como Hc presentan ventajosamente una masa relativamente baja para evitar constituir una parte másica demasiado grande de las composiciones isocianatos, y tener al mismo tiempo una capacidad para la estabilización, incluso para la desecación, importante.
- 25 Así, es deseable que Hc presente como máximo 15 átomos de carbono, ventajosamente como máximo 10 átomos de carbono, preferentemente como máximo 6, más preferentemente como máximo 4.
- Los hidrocarbilo se seleccionan en particular de entre los arilos y los alcoílos. En este último caso, representan ventajosamente los grupos metilo, etilo, propilo, incluso butilo.
- 30 El término alcoílo, que abarca los aralcoílos, se toma en su sentido etimológico de un alco-ol, del cual se ha quitado la función ol (es decir hidroxilo  $[-\text{OH}]$ ). Se trata por lo tanto de un radical cuyo enlace abierto está soportado por un carbono  $\text{sp}^3$ , siendo a su vez únicamente portador de enlaces carbono-hidrógeno o carbono-carbono.
- 35 Los grupos dihidrocarbilsilileno  $[-(\text{Hc})_2\text{Si}]$ , véanse los grupos hidrocarbilo(hidrocarbilo)xileno  $[-(\text{Hc})(\text{Hc-O})\text{Si}]$ , son divalentes y es muy deseable que uno por lo menos de los dos enlaces no especificados esté unido a un metaloide seleccionado de entre los de la columna de los calcógenos (sobre todo azufre u oxígeno), ventajosamente de entre los de la columna del nitrógeno, preferentemente el nitrógeno, incluso el fósforo). Estos grupos dihidrocarbilsilileno  $[-(\text{Hc})_2\text{Si}]$  pueden también ser tales que los dos enlaces no especificados en la fórmula  $[-(\text{Hc})_2\text{Si}]$  estén unidos cada uno a un metaloide idéntico o diferente seleccionado de entre los de la columna de los calcógenos (sobre todo azufre u oxígeno), ventajosamente de entre los de la columna del nitrógeno, preferentemente el nitrógeno, incluso el fósforo).
- 40 Estos grupos dihidrocarbilsilileno  $[-(\text{Hc})_2\text{Si}]$  pertenecen ventajosamente a los radicales siloxanilo (siloxano del cual un enlace con el silicio queda libre), silazanilo (silazano del cual un enlace con el silicio queda libre), silanilo, en particular trihidrocarbilsililo  $[-\text{Si}(\text{Hc})_3]$  (es decir en la acepción de la presente descripción, un silanilo que comprende un solo silicio) con los valores generales y preferidos mencionados anteriormente.
- 45 Más específicamente, los grupos dihidrocarbilsilileno son de forma  $[-(\text{Hc})(\text{Hc}')\text{Si}]$  y los trihidrocarbilsililos son de forma  $[-\text{Si}(\text{Hc})(\text{Hc}')(\text{Hc}'')]$ :
- representando HC independientemente un grupo hidrocarbilo (es decir, que comprende al mismo tiempo hidrógeno y carbono) de como máximo 15 átomos de carbono, ventajosamente como máximo 10 átomos de carbono, preferentemente como máximo 6, más preferentemente como máximo 4. Los hidrocarbilo se seleccionan en particular de entre los arilos y los alcoílos. En este último caso, representan ventajosamente los grupos metilo, etilo, propilo, incluso butilo;
  - representando Hc' independientemente un grupo hidrocarbilo (es decir que comprende al mismo tiempo hidrógeno y carbono) de como máximo 15 átomos de carbono, ventajosamente como máximo 10 átomos de carbono, preferentemente como máximo 6, más preferentemente como máximo 4. Los hidrocarbilo se

seleccionan en particular de entre los arilos y los alcoílos. En este último caso, representan ventajosamente los grupos metilo, etilo, propilo, incluso butilo;

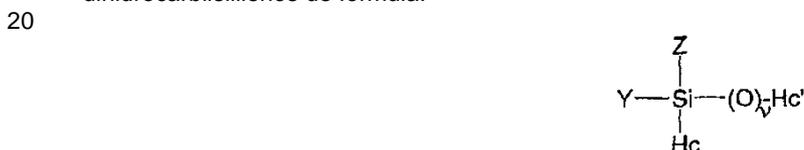
- 5 - representando Hc" independientemente un grupo hidrocarbilo (es decir que comprende al mismo tiempo hidrógeno y carbono) de como máximo 15 átomos de carbono, ventajosamente como máximo 10 átomos de carbono, preferentemente como máximo 6, más preferentemente como máximo 4. Los hidrocarbilos se seleccionan en particular de entre los arilos y los alcoílos. En este último caso, representan ventajosamente los grupos metilo, etilo, propilo, incluso butilo.

10 Ventajosamente, los grupos dihidrocarbilsililenos presentan como máximo 8, preferentemente como máximo 7, más preferentemente como máximo 4 átomos de carbono.

Es deseable que los trihidrocarbilsililos presenten como máximo 10, preferentemente como máximo 9, más preferentemente como máximo 6 átomos de carbono.

15 Estos grupos dihidrocarbilsililenos pueden constituir un eslabón de un ciclo.

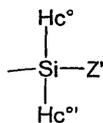
Así, entre los compuestos que dan buenos resultados, se pueden señalar los compuestos portadores de grupos dihidrocarbilsililenos de fórmula:



en la que v representa cero o 1, ventajosamente cero;

25 fórmula en la que Y representa:

- un grupo amino eventualmente mono o sustituido por uno o dos sustituyentes, idénticos o diferentes, seleccionados de entre:
  - 30 ○ los restos de ácidos oxigenados (tales como los ácidos carboxílicos, hidrocarbilsulfúricos, sulfónicos, sulfínicos, fosfóricos y sus di- y mono-ésteres fosfóricos, y sus monoésteres, fosfínicos, etc.) después de la eliminación de un grupo hidroxilo, y que dan por lo tanto con Y unas amidas (amida carboxílica, sulfónica, fosfórica, etc.), en particular los acilos (incluyendo los ácidos derivados del ácido carbónico, tales como los carbamilos);
  - 35 ○ los hidrocarbilos, en particular los alcoílos y arilos;
  - los trihidrocarbilsililos;
  - 40 ○ los grupos o radicales de fórmula



en la que Z', Hc' y Hc'' presentan las mismas definiciones que respectivamente Z, Hc y Hc'

- 45
- un calcógeno ligero (selenio, azufre o ventajosamente oxígeno) portador de un sustituyente seleccionado de entre:
    - 50 ○ los restos de ácidos oxigenados (tales como los ácidos carboxílicos, hidrocarbilsulfúricos, sulfónicos, sulfínicos, fosfóricos y sus di- y mono-ésteres, fosfínicos y sus monoésteres, fosfínicos, etc.) después de la eliminación de un grupo hidroxilo, y que dan por lo tanto, con Y, unas amidas (amida carboxílica, sulfónica, fosfórica, etc.), en particular los acilos (incluyendo los ácidos derivados del ácido carbónico, tales como los carbamilos);
    - 55 ○ en última instancia, los hidrocarbilos, en particular alcoílos y arilos;

Z se selecciona de entre:

- los mismos valores que Y;

- un hidrocarbilo, en particular alcoílos y arilos;
- los silanoxanilos;
- los silazanilos;
- en última instancia, los silanilos.

5 Y y Z pueden estar unidos entre sí para formar un ciclo cuyo grupo dihidrocarbilsilileno  $[-(\text{Hc})_2\text{Si}-]$  es un eslabón. Hc y Hc' ya se han definido (véase antes).

10 Conviene recordar que, ventajosamente, los grupos dihidrocarbilsililenos presentan como máximo 8, preferentemente como máximo 7, más preferentemente como máximo 4 átomos de carbono.

Es deseable que los trihidrocarbilsililos presenten como máximo 10, preferentemente como máximo 9, más preferentemente como máximo 6 átomos de carbono.

15 Los compuestos preferidos son unos compuestos nitrogenados, es decir cuyo grupo dihidrocarbilsilileno está unido a un átomo de nitrógeno, en particular cuando Y es nitrógeno.

20 Se describe que cuando el átomo metaloide unido al grupo dihidrocarbilsilileno es un calcógeno X (chi) (por ejemplo cuando Y es un calcógeno, incluyendo el oxígeno), es deseable que el conjunto del grupo Y unido al átomo de silicio del grupo dihidrocarbilsilileno constituya un buen grupo saliente. Esto puede ser indicado y cuantificado indicando que cuando dicho metaloide es un calcógeno, este último esté unido a un grupo electroatrayente tal que este grupo electroatrayente (Ea) sea tal como Ea-X-H, y en particular Ea-O-H, sea un ácido cuyo pKa medido en agua es como máximo igual a 9, ventajosamente a 6, preferentemente a 4, más preferentemente a 2.

25 Esto es particularmente verdadero en el caso en el que dicho metaloide es un oxígeno.

La composición según la invención es preferentemente tal como se describe en las reivindicaciones 2 y 3.

30 Los valores de pKa indicados anteriormente son unos valores que corresponden a un redondeo matemático, es decir, en el caso específico anterior a una indeterminación de 0,5 unidad de pKa.

Cuanto más fuerte sea el ácido, mejor será en general la capacidad para sililar. Es la razón por la que se prefieren utilizar como agente sililante unos derivados de ácidos relativamente fuertes.

35 Cuando el agente sililante es un agente en el que todos los grupos dihidrocarbilsilileno están unidos a un calcógeno, es preferible añadir en el medio una base, orgánica o mineral, con el fin de neutralizar el eventual ácido liberado por la reacción, en particular por la deshidratación, base susceptible por lo tanto de constituir por salificación un contratiempo al ácido generado.

40 Así, cuando dicho metaloide (en particular Y) es un calcógeno -X- y este último calcógeno está unido a un grupo electroatrayente, tal que EA-X-H sea un ácido cuyo pKa medido en agua es como máximo igual a 8, ventajosamente a 6, la composición comprende una base no alcoilable orgánica o mineral susceptible de neutralizar dicho ácido.

45 Las bases preferidas son unas bases relativamente débiles, de manera que estas bases no inducen una policondensación de las funciones isocianatos. Es además muy preferible que estas bases no reaccionen tampoco con las funciones isocianatos (-NCO). Así, es preferible que el pKa del ácido asociado a la base sea como máximo igual a 12, ventajosamente a 11, preferentemente a 10.

50 Las bases preferidas son las aminas terciarias, incluso las fosfinas terciarias (con la condición de que sean blandas, siendo en general las trialcoilfosfinas, que son duras, unos catalizadores de di- y tri-merización) por lo menos parcialmente aromáticas, a saber mono-, di- o tri-aromáticas (mono-, di- o tri-arílicas).

55 Es preferible que en el caso anterior, es decir cuando el agente sililante es un éster de silanilo y el ácido correspondiente presenta un pKa medido en agua como máximo igual a 8, ventajosamente a 6, la composición comprenda una base no alcoilable en cantidad por lo menos igual, expresada en normalidad, a 0,1, ventajosamente a 0,2, preferentemente a 0,5 veces la cantidad de hidrocarbilsilileno injertado en funciones ácidas definidas por el pKa anterior, expresadas en equivalentes de átomos de silicio.

60 Es preferible asimismo que esta cantidad de base sea como máximo igual, expresada en normalidad, a dos veces, ventajosamente 1,5 vez, la cantidad de hidrocarbilsilileno tal como se ha definido anteriormente, expresada en equivalente de átomo de silicio.

65 En otras palabras, se trata de neutralizar las eventuales funciones ácidas liberadas por el agente sililante durante la sililación que interviene o bien sobre el agua, o bien sobre los productos de hidrólisis de la mezcla de reacción, que constituye la composición isocianato durante la introducción de agua o de disolvente o de aditivos no completamente deshidratados.

Según la presente invención, la composición isocianato puede comprender un disolvente para adición sucesiva o simultánea, y presenta un interés particular cuando este disolvente no está completamente deshidratado. La deshidratación interviene durante la mezcla y en el periodo inmediatamente posterior a la mezcla. Son conocidos los disolventes mal deshidratados, los disolventes que contienen, en masa, del 0,5‰ al 2% de agua, sobre todo del 1‰ al 2%.

La invención está bien adaptada al caso en el que la relación másica [agua/(disolvente + sub-composición isocianato)] está comprendida en un intervalo cerrado (es decir, que contiene los límites) que va del 0,3‰ al 1%, sobre todo del 0,5‰ al 1‰.

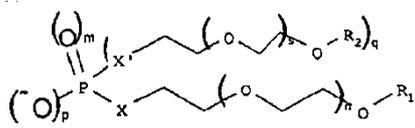
Por supuesto, la presente invención es particularmente interesante en el caso de la utilización de un disolvente higroscópico y/o que tiene una fuerte afinidad para el agua. En particular, los disolventes susceptibles de disolverse en masa (más exactamente de ser miscibles con) por lo menos el 5%, ventajosamente el 10% de su peso en agua.

La composición isocianato puede comprender también para adición sucesiva o simultánea un agente tensioactivo, este agente tensioactivo puede en particular ser un agente en cantidad y de naturaleza tal que la composición isocianato se emulsiona durante una agitación fuerte o ligera en una fase acuosa.

Entre los agentes tensioactivos particularmente interesantes, conviene citar los agentes tensioactivos obtenidos por injerto sobre el isocianato de una molécula que presenta unos grupos poli-óxidos de alcoílenos, en particular de etileno. Esto se puede realizar por condensación(es) entre una función isocianato y un polióxido de etileno, del cual uno por lo menos de los dos extremos soporta una función con hidrógeno móvil, en particular una función alcohólica o amina (como por ejemplo las aminas de Jefferson, alias jeffamina).

Conviene citar asimismo las condensaciones entre una, incluso varias, función(es) isocianato(s) y unas sales de ácidos orgánicos [llegado el caso, por lo menos parcialmente en forma de sal cuando se considera la descarboxilación (C3) como intempestiva y si se desea evitarla] portadores de por lo menos una (y como máximo tres) función(es) con hidrógeno móvil. Como ejemplo de dichos ácidos, se pueden citar los ácidos alcoholes y los aminoácidos. Los aniones correspondientes constituyen unos agentes tensioactivos de valor. Los co-cationes se seleccionan de entre las mismas listas que las de los tensioactivos preferidos de fórmula (I).

Sin embargo, se debe hacer una mención particular a los agentes tensioactivos que comprenden como constituyente principal un compuesto o una mezcla de compuestos de fórmula general (I):



en la que:

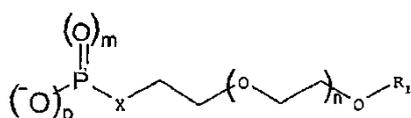
- p representa un número entero entre 1 y 2 (intervalos cerrados, es decir que comprenden los límites);
- m representa cero o ventajosamente 1;
- la suma de p + m + q es como máximo igual a 3;
- la suma 1 + p + 2m + q es igual a 3 o 5, ventajosamente a 5;
- X es un oxígeno o un enlace simple;
- X' es un oxígeno o un enlace simple;
- n y s, idénticos o diferentes, representan un número entero seleccionado de entre aquellos por lo menos iguales a 2, ventajosamente a 3; preferentemente a 4, más preferentemente a 5, y como máximo iguales a 30, ventajosamente a 25; preferentemente a 20, más preferentemente a 9; así, los intervalos preferidos están entre 3 y 25, ventajosamente entre 5 y 20, preferentemente entre 5 y 9 (intervalos cerrados, es decir que comprenden los límites);
- en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, diferentes o ventajosamente idénticos, se seleccionan de entre los radicales de naturaleza alifática (es decir, que su enlace abierto está soportado por un carbono de hibridación sp<sup>3</sup> de 8 a 20 átomos de carbono) y sin núcleo aromático, eventualmente sustituidos, ventajosamente unos alcoílos excluyendo los aralcoílos.

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan generalmente un alcoilo, eventualmente y de manera ventajosa ramificado de 8 a 20 átomos de carbono. Se trata frecuentemente de mezclas de alcoilo procedentes de mezclas de alcoholes (en general una mezcla de isómeros) tal como el producto vendido bajo la denominación de alcohol isotridecílico.

5 El número entero q representa por lo tanto 1 o cero.

Para s y n, puede ser también interesante una elección en el intervalo que va de 9 a 20, cuando los co-cationes son muy solubles (alcalinos eventualmente secuestrados, amonios o fosfonios cuaternarios, aminas terciarias de bajo peso molecular, es decir de como máximo 7 átomos de carbono), ventajosamente una de las X y X' es oxígeno, preferentemente las dos son oxígeno. Para más detalles sobre los co-cationes se puede hacer referencia a los párrafos pertinentes de la presente descripción.

15 Es preferible que en caso de mezcla de compuestos de fórmula (I), la mayoría de ellos en mol, respondan a la fórmula (I), teniendo "q" el valor de cero, para dar la fórmula (II):



- 20 - siendo "m" igual a cero o 1, preferentemente 1
- teniendo "p" el valor 2

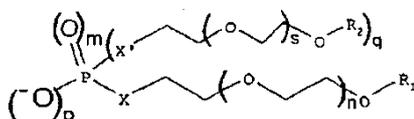
Cuando se utiliza una mezcla de compuestos, como se prefiere, los valores, que son unos valores enteros para una molécula definida, se convierten en unos valores que pueden entonces ser fraccionarios.

25 Así, en la fórmula (I), q, p (incluso m, pero esto no se prefiere debido a dificultades de síntesis, de los productos de dos síntesis diferentes que deben ser mezclados: fosfito y fosfato) y sobre todo n y s, se convierten en unos valores estadísticos (en número, aunque no haya mucha diferencia, pudiendo el número de moléculas de fórmula (I) ser entonces fácilmente determinado por pHmetría, véase a continuación).

30 La relación estadística entre diéster y monoéster (es decir q) es ventajosamente como máximo igual a 3/4, ventajosamente a 2/3, preferentemente 1/2, e incluso menos (véase *infra*).

La composición emulsionable se convierte entonces en una composición emulsionable de isocianato que comprende ventajosamente:

- 35 • una composición isocianato de un contenido másico en función N=C=O comprendido entre el 15 y el 25% de una viscosidad como máximo igual a 2500 mPa·s, ventajosamente a 1500 mPa·s, preferentemente como máximo 1400 mPa·s, preferentemente 1200 mPa·s;
- 40 • un agente tensioactivo que comprende como constituyente principal un compuesto o una mezcla de compuestos de fórmula general media:



45 en la que:

- p representa un valor entre 1 y 2 (intervalos cerrados, es decir que comprenden los límites);
- m representa cero o 1, ventajosamente 1;
- 50 - la suma p + m + q es igual a 3;
- la suma 1 + p + 2m + q es igual a la valencia del fósforo, es decir a 3 o a 5, ventajosamente a 5;
- 55 - X es un oxígeno;
- X' es un oxígeno;

- n y s tienen ventajosamente el mismo valor estadístico, n y s, idénticos o diferentes, representan un valor estadístico seleccionado de entre aquellos por lo menos iguales a 2, ventajosamente a 3; preferentemente a 4, más preferentemente a 5, y como máximo a 30, ventajosamente a 25; preferentemente a 20, más preferentemente a 9; así, los intervalos preferidos están entre 3 y 25, ventajosamente entre 5 y 20, preferentemente entre 5 y 9 (intervalos cerrados, es decir que comprenden los límites);
- en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, diferentes o ventajosamente idénticos, se seleccionan de entre los radicales de naturaleza alifática o aralifática, eventualmente sustituidos, ventajosamente unos alcoílos o unos acilos eventualmente de naturaleza acrílica.

El valor q representa un valor seleccionado en el intervalo cerrado que va de 0 a 1.

Para s y n, puede ser también interesante una elección en el intervalo que va de 9 a 20 cuando los co-cationes son muy solubles (alcalinos eventualmente secuestrados, amonios o fosfonios cuaternarios, aminas terciarias de bajo peso molecular, es decir de como máximo 7 átomos de carbono); el alcoílo se toma en su sentido etimológico como un alcohol cuya función OH se ha eliminado. R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan generalmente un alcoílo, eventualmente y de manera ventajosa ramificado, de 8 a 20 átomos de carbono (valor entero o estadístico), preferentemente de 10 a 15 átomos de carbono, más preferentemente comprende sólo hidrógeno y carbono; es deseable que R<sub>1</sub>, e incluso R<sub>2</sub>, sean alquilo en el sentido de IUPAC, es decir corresponden a un alcano, eventualmente cíclico, al que se le ha quitado un hidrógeno.

Se debe señalar que la relación estadística "q", que se selecciona en el intervalo cerrado que va de 0 a 1, se determina fácilmente por dosificación ácido-básico.

Es deseable entonces que "q" estadístico sea como máximo igual a 0,5, ventajosamente a 0,3, preferentemente a 0,2.

En este caso, la fórmula media está en número (número total de cada tipo de motivos o de átomos divididos por el número de moléculas), siendo las proporciones de cada molécula medidas por cromatografía líquida, llegado el caso, para las moléculas pesadas por permeación de gel.

Estos compuestos son susceptibles de ser obtenidos por esterificación parcial de ácidos fosforados, ventajosamente fosfóricos por unos polióxidos de etileno (con s y n motivos) terminado por una función alcohol y comenzado por un alcohol (R<sub>1</sub> y/o R<sub>2</sub>).

La relación másica entre, por un lado, dichos compuestos de fórmula (I) (numerador) y, por otro lado, los isocianatos a poner en suspensión, es muy a menudo como máximo igual a aproximadamente 0,1, ventajosamente a 0,10. En la presente descripción, el término "aproximadamente" se utiliza únicamente para hacer resaltar el hecho de que los valores dados corresponden a un redondeo matemático y que, cuando la o las cifras más a la derecha de un número son unos ceros, estos ceros son unos ceros de posición y no unas cifras significativas, salvo, por supuesto, si se precisa de otra manera.

La relación másica entre los compuestos de fórmula (I) (numerador) y los isocianatos a poner en suspensión (denominador) es ventajosamente superior al 1%, preferentemente al 2%.

El carácter autoemulsionable que constituye una ventaja en estas utilizaciones aparece a partir de una relación másica de aproximadamente el 3% en presencia de un compuesto emulsionante de otros tipos (a su vez en cantidad por lo menos igual al 3%) y de aproximadamente el 5% cuando los compuestos de fórmula (I) representan por lo menos el 90% en masa del conjunto de los tensioactivos utilizados como emulsionante.

Los co-reactivos utilizados con el isocianato según la invención frecuentemente están comercializados con sus propios agentes tensioactivos, de manera que cuando la composición isocianato de la invención se pone en emulsión en la fase acuosa del co-reactivo, puede existir una auto-emulsión, mientras que la cantidad de agente tensioactivo de fórmula (I) es insuficiente para asegurar la auto-emulsión en agua pura. Según la presente invención, esta compatibilidad con los tensioactivos utilizados con los polioles presenta un gran interés para la realización de la invención.

Es deseable asimismo que la cantidad de dicho o dichos compuestos de fórmula (I) corresponda a un valor comprendido entre  $10^{-2}$  y 1, ventajosamente entre  $5 \cdot 10^{-2}$  y 0,5 átomo de fósforo por litro.

Así, la relación másica entre, por un lado, los compuestos de fórmula (I) (numerador) y, por otro lado, los isocianatos a poner en suspensión (denominador), es ventajosamente por lo menos igual al 2%, preferentemente al 4%, y como máximo a aproximadamente el 15%, preferentemente al 10%, así, esta relación másica está ventajosamente comprendida entre aproximadamente el 2 y el 15%, preferentemente entre aproximadamente el 4% y el 10% (2 cifras significativas); estos intervalos son cerrados, es decir que contienen los límites).

Según la presente invención, dichos compuestos pueden ser utilizados solos, o en mezcla con uno o varios agentes tensioactivos.

Estos eventuales agentes tensioactivos pueden también ser seleccionados de entre otros compuestos iónicos [en particular sulfato o fosfato de alcoilo(s), los alcohol-fosfonato, -fosfinato, sulfonato, sal de ácido graso y/o zwitteriónico] y de entre los compuestos no iónicos, los bloqueados al final de cadena o no. Sin embargo, los compuestos no iónicos que presentan unas funciones alcohólicas sobre por lo menos una de las cadenas parecen tener un efecto ligeramente desfavorable sobre la (auto)emulsión, a pesar de tener un efecto favorable sobre otros aspectos de la composición; teniendo en cuenta esto, es preferible que el contenido en este tipo de compuesto represente como máximo 1/3, ventajosamente como máximo 1/5, preferentemente como máximo 1/10 en masa de dichos compuestos aniónicos según la invención.

El contra-catión (o los contra-cationes) que asegura(n) la neutralidad eléctrica de los compuestos aniónicos tensioactivos (tales como los de fórmula (I)) previstos por la presente invención, es ventajosamente monovalente y se selecciona de entre los cationes minerales y los cationes orgánicos ventajosamente no nucleófilos y por lo tanto de naturaleza cuaternaria o terciaria [en particular "onios" de columna V, tales como fosfonios, amonios (incluso las aminas protonadas), incluso de columna VI, tal como sulfonio, etc.] y sus mezclas, lo más frecuentemente amonios, en general procedentes de una amina, ventajosamente terciaria. Ventajosamente, se evita que el catión orgánico presente un hidrógeno reactivo con la función isocianato. De ahí la preferencia frente a las aminas terciarias.

Los cationes minerales pueden ser secuestrados por unos agentes de transferencia de fase como los éteres coronas.

El pKa en agua de los cationes procedente de la protonación de las bases neutras (orgánicas [amonio, etc.] o minerales) es ventajosamente por lo menos igual a 7, preferentemente a 8 y como máximo igual a 14, preferentemente a 12, más preferentemente a 10.

Los cationes, y en particular las aminas que corresponden a los amonios (aminas protonadas en este caso), no presentan ventajosamente ninguna propiedad tensioactiva, pero es deseable que presenten una buena solubilidad en cualquier caso suficiente para asegurar la de dichos compuestos que presentan un grupo funcional y una cadena polioxigenada, en fase acuosa y esto, a la concentración de uso.

Se prefieren las aminas terciarias, los amonios o fosfonios cuaternarios que presentan como máximo 16, ventajosamente 12 átomos, preferentemente como máximo 10 átomos, más preferentemente como máximo 8 átomos de carbono por función "onio" (por supuesto incluyendo los amonios procedentes de una amina terciaria por protonación); se recuerda que se prefiere que haya sólo una función por molécula.

Se prefieren las aminas terciarias, los amonios o fosfonios cuaternarios que presentan por lo menos 4, ventajosamente por lo menos 5 átomos, preferentemente por lo menos 6 átomos, más preferentemente por lo menos 7 átomos de carbono por función "onio" (incluyendo evidentemente los amonios procedentes de una amina terciaria por protonación).

Según lo expuesto anteriormente, parece que las bases preferidas son unas monoaminas, incluso las monofosfinas, terciarias que presentan de 6 a 10 átomos de carbono, ventajosamente de 7 u 8 átomos de carbono.

Según la presente invención, se prefiere que uno de los sustituyentes del nitrógeno, o del fósforo, sea un radical secundario, incluso terciario, ventajosamente un cicloalcoilo de como máximo 7 eslabones, ventajosamente de 5 o 6 eslabones.

Las aminas pueden comprender otras funciones y en particular las funciones que corresponden a las funciones de los aminoácidos y de las funciones de éteres cíclicos como la N-metilmorfolina, o no. Estas otras funciones están ventajosamente en una forma que no reacciona con las funciones isocianatos y no altera significativamente la solubilidad en fase acuosa.

Es muy deseable que los compuestos tensioactivos aniónicos, en particular según la fórmula (I), estén en forma neutralizada tal que el pH que induce durante una disolución o una puesta en contacto en agua sea por lo menos igual a 3, ventajosamente a 4, preferentemente a 5 y como máximo igual a 12, ventajosamente a 11, preferentemente a 10.

Así, es preferible que sólo las funciones ácidas fuertes o medias (es decir cuyo pKa es como máximo igual a 4) sean neutralizadas cuando sólo quede una. La acidez baja, es decir cuyo pKa es por lo menos igual a 5, puede ser parcialmente neutralizada.

Como se ha mencionado anteriormente de manera más general, es preferible que los compuestos en los que "q" es igual a 0 sean ampliamente mayoritarios. Así, cuando el fósforo es un fósforo V (es decir  $2m + p + q = 5$ ) y los compuestos de la mezcla son ésteres, es deseable utilizar unas mezclas de monoéster(es) y de diéster(es) en una

relación molar monoéster(es)/diéster(es) superior a 2, ventajosamente a 3, preferentemente a 4, más preferentemente a 5, incluso a 10.

5 Los agentes emulsionantes según la invención, en particular las mezclas anteriores, pueden comprender además desde el 1% hasta aproximadamente el 20% (sin embargo, es preferible que no superen aproximadamente el 10%) en masa de ácido fosfórico y/o ácido fosforoso (que estarán ventajosamente salificados por lo menos en parte con el fin de estar en los intervalos de pH recomendados), y del 0 al 5% de ésteres del ácido pirofosfórico. Si técnicamente es posible la presencia de ácido fosforoso, algunos de sus derivados, en particular sililados, son supuestamente tóxicos, por lo tanto se aconseja evitar este ácido, sobre todo en los casos en los que existe el riesgo de que se formen unos derivados supuestamente tóxicos.

15 Conviene señalar que los derivados tensioactivos aniónicos, definidos anteriormente, en particular de fórmula (I), son susceptibles de ser sililados y el producto sililado entra (si responde a las condiciones recomendadas en la presente descripción) en la clase de los agentes sililantes. Esto es particularmente verdadero en el caso de los tensioactivos cuya forma ácida corresponde a un ácido medio o fuerte ( $pK_a \leq 4,5$ ; ventajosamente a 3, preferentemente a 2).

20 La presente invención se puede realizar no sólo añadiendo directamente los agentes deshidratantes con grupos dihidrocarbilsilileno, incluso con grupo(s) hidrocarbilo(hidrocarbilo)silileno(s)  $[-(Hc)(Hc-O-)Si-]$ , a la composición isocianato, sino también añadiendo el agente deshidratante y sililante en el disolvente a la solución o a la composición de poliisocianato. Los disolventes que son responsables de dicho tratamiento son esencialmente, como se ha indicado anteriormente, unos disolventes higroscópicos y en particular los que comprenden en su fórmula una función polar.

25 La presente invención prevé también la utilización de compuestos portadores de grupos dihidrocarbilsilileno unidos a un metaloide de la columna de los calcógenos o un átomo de la columna del nitrógeno como adyuvante de mezcla.

Estos compuestos portadores de grupos dihidrocarbilsilileno son unos compuestos susceptibles de actuar como agente sililante y/o como agente deshidratante.

30 Se señala que estos compuestos, en particular los preferidos, es decir aquéllos en los que el átomo de silicio está unido al átomo de nitrógeno, son unos derivados conocidos como agentes de trimerización capaces de formar unos grupos isocianuratos a partir de funciones isocianatos. Por lo tanto es particularmente sorprendente que estos compuestos puedan ser utilizados como adyuvantes de la mezcla sin que esto influya de manera notable en el almacenamiento de las composiciones isocianato.

35 La presente invención prevé también una fase orgánica que comprende o que está constituida por la composición según la presente invención.

40 La presente invención prevé también una fase tal como se ha definido anteriormente, dispersada en una fase continua acuosa.

La presente invención prevé asimismo la utilización tal como se define en la reivindicación 10.

45 Los ejemplos no limitativos siguientes ilustran la invención.

#### Composición de endurecedores isocianatos

La composición de endurecedores isocianatos utilizada en este estudio es la siguiente:

- 50
- acetato de metoxipropilo (AMP): 55% másico añadido en el último momento y que provoca la presencia de 500 PPM de agua;
  - el poliisocianato hidrófilo cuya composición es la siguiente:
- 55
- 4,66% de fosfato esterificado por un alcohol polietoxilado: con 13 átomos de carbono y 6 óxidos de etileno, relación mono\*/di 70/30
  - 4,66% de fosfato esterificado por un alcohol polietoxilado: con 8 óxidos de etileno/relación mono\* /di 70/30, 4,66% // 4% no iónico
- 60
- dimetilciclohexilamina (DMCHA): 2,22%
  - CSP 100%, composición isocianato a base de HDI de baja viscosidad y que presenta una relación entre el trímero verdadero y la masa total de 0,6 (redondeo matemático):
- 65
- NCO 23%

- Viscosidad (CNA) 600 mpas
- peso equivalente 183
- 100% de extracto seco
- funcionalidad 3,25

5 La dosificación del agua (por Karl Fisher) muestra que la composición del endurecedor contiene como media el 0,5‰ en masa.

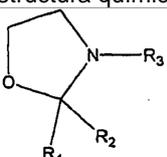
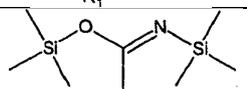
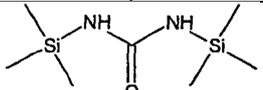
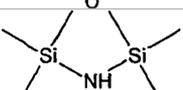
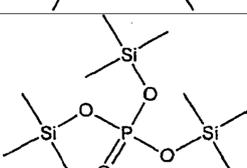
10 Estructuras de los deshidratantes

Los deshidratantes estudiados son:

- unas estructuras comparativas oxazolona (Incozol 2 de Industrial Copolymer)
- unas estructuras sililadas
  - la bistrimetilsililacetamida (BSA)
  - la bistrimetilsililurea (BSU)
  - el hexametildisilazano (HMDZ)
  - el trimetilsililfosfato (TMSP)

20 Las estructuras químicas de los diferentes compuestos, así como sus características físicas se recuerdan en la tabla I.

25 Tabla I: características de los diferentes deshidratantes estudiados

Nombre del producto	Estructura química	Masa molar (g/mol)	Forma física
Incozol 2		114 (eq. molar)	líquida
Bistrimetilsililacetamida (BSA)		203	líquida
Bistrimetilsililurea (BSU)		204	polvo
Hexametildisilazano (HMDZ)		161	líquida
Trimetilsililfosfato (TMSP)		314	polvo

Todos los productos sililados han sido suministrados por Aldrich.

30 Composiciones de las mezclas

La tabla II siguiente da las composiciones de las formulaciones estudiadas para poner en evidencia el rendimiento de las diferentes estructuras. Las mezclas 3 a 10 se han formulado adicionadas de deshidratantes, teniendo en cuenta los 500 ppm añadidos durante la adición del acetato inicialmente en la mezcla 1 antes de la adición de agua. En todos los casos, el agua adicionada se añade al final (es decir después de la introducción de los deshidratantes)

35 con el fin de evitar cualquier reacción con las funciones NCO.

Las mezclas 8 y 11 han pasado 30 minutos en el baño de ultrasonidos para asegurar la disolución de los productos BSI y TMSP.

40 Seguimiento de la liberación de gases

El seguimiento de la liberación de gases en presencia o no de los deshidratantes se ha realizado midiendo, con la ayuda de una jeringa graduada, el volumen de gas producido por 27 g de solución en un frasco cerrado con la ayuda

de un diafragma, no obstante la composición isocianato se mantiene a 40°C. La medición se realiza diariamente. Después de la perforación por la jeringa para cuantificar el volumen de gas liberado, el diafragma se sustituye por uno nuevo. El esquema de la figura adjunta describe el principio.

5

Tabla III: formulaciones isocianatos estudiadas

Referencia y elementos distintivos añadidos de la mezcla en % másico							Resultados: existencia de una liberación gaseosa (d) volumen total liberado medido (vd) y observación		
Ref.	Porcentaje de agua	Incozol 2	BSA	BSU	HMDZ	TMSP	(d)	(Vd)	Observación del líquido
1*	0,05						no		Ligera turbidez después de 21 días a 40°C
2*	0,55						sí	24 ml tras 24 h	Formación de un gel turbio
3*	0,05		0,568				no		Líquido transparente después de 2 días a 40°C
4*	0			0,572			no		Líquido transparente después de 21 días a 40°C
5*	0				0,45		no		Líquido transparente después de 21 días a 40°C
6*	0					0,588	no		Líquido transparente después de 21 días a 40°C
12 (control)	0,15						sí	5 ml	Precipitado blanco
13	0,15		1,558				no		Líquido transparente después de 21 días a 40°C
14	0,15				1,566		no		Líquido transparente después de 21 días a 40°C
7*comparativo	0,55	6,97					sí	7,5 ml tras 5 h	Líquido límpido si se almacena a 40°C
8*	0,55		6,212				no		Líquido transparente después de 2 días a 40°C

\*: presente en la mezcla antes de la adición de agua, aproximadamente 500 ppm

10 En lo referente a las mezclas 3, 4, 5 y 6, las formulaciones permanecen "invariables" (= líquidos sin evolución aparente) y no presentan ninguna liberación gaseosa significativa en la duración del ensayo de estabilidad a 40°C durante 21 días.

15 La mezcla 2 que contiene más de 5000 ppm de agua, por su parte, evoluciona muy rápido: al cabo de algunas horas solamente a 40°C, se observa un gel químico ligeramente turbio en el frasco cerrado. La medición de la liberación gaseosa muestra una fuerte liberación de 24 ml al cabo de 24 h a 40°C. Esta evolución corresponde a la reacción esperada de las funciones NCO con el agua que conduce a la formación de CO<sub>2</sub>.

20 La influencia de los deshidratantes ensayados se ha puesto en evidencia claramente a través de los resultados obtenidos con las mezclas, la mezcla 7 que contiene el Incozol 2 libera gases al final de algunas horas a 40°C.

Se ha cuantificado aún más la desaparición de agua de las formulaciones mediante el seguimiento en el tiempo del porcentaje de agua en las formulaciones 13 y 14 mediante el método Karl Fischer.

25

Tabla V

Seguimiento cinético del consumo de agua y de función NCO de las mezclas 13 y 14				
Duración	T de almacenamiento (°C)	Mezcla 12	Mezcla 13	Mezcla 14
		Cantidad de agua en ppm	Cantidad de agua en ppm	Cantidad de agua en ppm
T <sub>0</sub>	23°C	1500	1480	1480
	40°C			
t=20 min	23°C		650	606
	40°C			
t= 144 h	23°C		63	66
	40°C		56	19

30 Parece por lo tanto claramente que los 2 deshidratantes BSA y HMDZ permiten consumir el agua presente en la formulación (poli)isocianato. En el caso de la mezcla 14, no se forma ningún enturbiamiento o gel. Este resultado procede probablemente del hecho de que para las cantidades de agua introducidas, los derivados de urea formados no son suficientes para ser detectados a simple vista.

- 5 Los ejemplos anteriores permiten mostrar que ciertos derivados sililados pueden ser utilizados eficazmente para deshidratar unas formulaciones (poli)isocianatos sin generar por ello unos volátiles. El compuesto preferido es innegablemente la Bis trimetil Silil Acetamida o BSA, para la cual no se detecta ninguna liberación gaseosa por cuanto que la cantidad de deshidratante introducida es insuficiente para consumir el agua presente y que, además, no genera ningún compuesto insoluble.

La BSU y el HMDZ también se pueden utilizar como deshidratantes.

- 10 Por último, se puede advertir el interés de las estructuras de tipo oxazolidina, utilizadas generalmente para "secar" medios orgánicos. Se observa sin embargo que el uso del Incozol 2 ha conducido en presencia de agua a la formación de COV (cetonas o aldehídos), y a un gel químico cuando el "secado" de la formulación se lleva a la temperatura ambiente.

## REIVINDICACIONES

1. Composición caracterizada porque comprende, para adición sucesiva o simultánea:

- 5
- una sub-composición isocianato que comprende únicamente en masa como máximo el 5%, ventajosamente como máximo el 2%, preferentemente como máximo el 1%, más preferentemente como máximo el 0,5%, de monómeros di-isocianatos y de monómeros procedentes de aminoácidos, y que comprenden un contenido en función isocianato como máximo igual al 55%,
- 10
- caracterizada porque comprende además por lo menos un compuesto seleccionado de entre los compuestos portadores de grupos dihidrocarbilsilileno  $[-(\text{Hc})_2\text{Si}-]$ , incluso de grupo(s) hidrocarbíl(hidrocarbilo) silileno(s)  $[-(\text{Hc})(\text{Hc-O})\text{Si}-]$ , en los que Hc representa un grupo que comprende hidrógeno y carbono de, como máximo, 15 átomos de carbono, unidos a un átomo de oxígeno, de azufre o de nitrógeno, siendo el contenido de dicho(s) grupo(s) por lo menos igual al 0,1‰ (máscico) y como máximo al 3%, expresado en masa de átomo de silicio (M.A. = 28,1) contenido en un dihidrocarbilsilileno con respecto a la cantidad de monómeros que corresponden a los motivos que proceden de los mismos.
- 15

2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque cuando dichos grupos están unidos a un oxígeno, este último unido a un grupo electroatrayente Ea tal como Ea-OH, es un ácido cuyo pKa medido en agua es como máximo igual a 9, ventajosamente a 6, preferentemente a 4, más preferentemente a 2.

20

3. Composición según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada porque cuando dichos grupos están unidos a un oxígenocalcógeno -O-, y este último está unido a un grupo electroatrayente Ea tal que Ea-OH sea un ácido cuyo pKa medido en el agua es como máximo igual a 8, ventajosamente a 6, la composición comprende una base no alcoilable orgánica o mineral, susceptible de neutralizar dicho ácido.

25

4. Composición según la reivindicación 3, caracterizada porque la cantidad de base es por lo menos igual, en normalidad, a 0,1, ventajosamente 0,2, preferentemente a 0,5 veces la cantidad de dihidrocarbilsilileno expresada en equivalente de átomo de silicio.

30

5. Composición según las reivindicaciones 3 y 4, caracterizada porque la cantidad de base es como máximo igual, en normalidad, a 2 veces, ventajosamente a 1,5 veces la cantidad de dihidrocarbilsilileno expresada en equivalente de átomo de silicio.

35 6. Composición según la reivindicación 1 a 5, caracterizada porque comprende además para adición sucesiva o simultánea un agente tensioactivo.

7. Composición según la reivindicación 1 a 6, caracterizada porque comprende además, para adición sucesiva o simultánea, un disolvente.

40

8. Composición según la reivindicación 1 a 7, caracterizada porque comprende además un disolvente higroscópico.

9. Composición según la reivindicación 1 a 8, caracterizada porque comprende además para adición sucesiva o simultánea una sub-composición polifuncional con hidrógeno móvil.

45

10. Utilización como adyuvante de compuestos portadores de grupos dihidrocarbilsilileno  $[-(\text{Hc})_2\text{Si}-]$ , en el que Hc representa un grupo que comprende hidrógeno y carbono, y como máximo 15 átomos de carbono, unidos a un átomo de oxígeno, de azufre o de nitrógeno, siendo el contenido en tales grupos por lo menos igual al 0,1‰ (máscico) y como máximo al 3%, expresado en masa de átomo de silicio (M.A. = 28,1) con relación a la cantidad de monómeros que corresponde a los motivos que proceden de los mismos en una composición isocianato.

50

FIGURA ÚNICA

