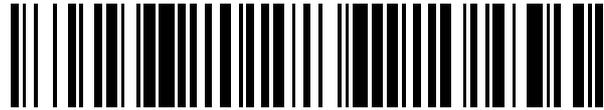


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 521 618**

51 Int. Cl.:

C07F 7/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2004 E 04816401 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 1711506**

54 Título: **Síntesis de biurets y de isocianatos con funciones alcoxisilano, formulaciones que los contienen y aplicaciones de los mismos**

30 Prioridad:

24.12.2003 FR 0315410

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

13.11.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERNARD, JEAN-MARIE ALPHONSE ETIENNE;
SCHWARZ, JOHANNES y
REVELANT, DENIS**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 521 618 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

Síntesis de biurets y de isocianatos con funciones alcoxisilano, formulaciones que los contienen y aplicaciones de los mismos

5

[0001] La presente invención tiene por objeto composiciones de poliisocianatos que presentan funciones silano, y especialmente alcoxisilano, la preparación de estas composiciones y el uso de estas composiciones. Tiene igualmente por objeto la síntesis de monómeros que incluyen a la vez una función silano y una función isocianato.

10 **[0002]** Para reubicar 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.

[0003] En su mayoría, las composiciones de poliisocianatos están formadas con la mayor frecuencia por derivados obtenidos de oligocondensación de molécula(s) unitaria(s) de diisocianato, triisocianato o incluso tetraisocianato.

20 **[0004]** Un tipo de molécula semejante se califica de "monómero" y es susceptible de obtenerse mediante fosgenación de una diamina primaria, en su caso portadora de uno, o incluso de dos, otras funciones de amina primaria. Así dicha molécula contiene una unidad constituida por una cadena carbonada portadora de al menos dos nitrógenos (procedentes de la diamina para fosgenación), unidad que se designará como "unidad diamino" en el resto de la descripción. La unidad diamino sirve en este caso como vestigio o traza de la existencia pasada o presente de un monómero de isocianato: así la unidad diamino tiene como estructura



25

en la que R representa un radical de hidrocarburo que es el resto de un monómero de isocianato después de la omisión de dos funciones isocianato. Naturalmente R no presenta ninguna de las funciones creadas durante la oligomerización de una función isocianato, es decir, las funciones carbamato, urea (comprendido el biuret), alofanato, biuret y las que se mencionan con motivo de la descripción de la oligocondensación (comprendida la oligomerización). La masa molecular de -R- es igual como máximo a 200. R puede incluir otro grupo "amino" en el caso de monómeros trifuncionales como LTI, NTI y UTI.

30 **[0005]** Los signos "amino" N< y >N indican que el nitrógeno puede intervenir en cualquier función, tal como la función isocianato, amina, amida, imida, urea y especialmente las funciones engendradas por las reacciones de oligomerización.

40 **[0006]** Estas unidades diamino se encuentran en casi la totalidad de las oligocondensaciones y en la inmensa mayoría de las transformaciones de las funciones isocianato. Esta constatación permite hacer referencia al número de unidades diamino para indicar especialmente el estado de condensación de los oligocondensados (comprendidos los oligómeros) incluidos los policondensados, e incluso en caso de heterocondensados (en cuyo caso se podrá tener varios tipos de unidades diamino).

45 **[0007]** Según el uso corriente en la química, cuando una función ha dado su nombre a una familia de compuestos, como es el caso de los isocianatos, se define el carácter aromático o alifático según el punto de fijación de la función considerada. Cuando un isocianato está situado en un carbono de naturaleza alifática, entonces se considera que el compuesto isocianato es en sí de naturaleza alifática. Asimismo, cuando una función isocianato está unida al esqueleto por medio de un carbono de naturaleza aromática, entonces el conjunto del monómero se designará por la expresión isocianato aromático.

50 **[0008]** Para explicitar este punto se puede recordar que:

- Se considera aromática toda función isocianato cuyo punto de fijación es un eslabón de un ciclo aromático;

- Se considera alifática toda función isocianato cuyo punto de fijación (de nitrógeno, naturalmente) es un carbono de hibridación sp^3 .

[0009] Entre los isocianatos alifáticos se pueden hacer las distinciones siguientes:

- Se considera cicloalifática toda función isocianato alifática cuyo punto de fijación está alejado del ciclo más próximo

como máximo un carbono (preferentemente, está unida directamente a él).

- Se considera secundaria toda función isocianato cuyo punto de fijación es llevado por un carbono sp^3 secundario (es decir, un carbono unido a dos carbonos y a un hidrógeno).

5

- Se considera terciaria toda función isocianato cuyo punto de fijación es llevado por un carbono sp^3 terciario (es decir, un carbono unido a tres carbonos).

- Se considera neopentílica toda función isocianato cuyo punto de fijación es llevado por un carbono sp^3 , en sí mismo llevado por un carbono terciario (es decir, sin tener en cuenta el último enlace, un carbono unido a tres carbonos).

10

- Se considera lineal toda función isocianato cuyo punto de fijación es llevado por un metileno sensu stricto ($-CH_2-$), en sí mismo llevado por un carbono sp^3 exocíclico y no terciario.

15

[0010] En lo que se refiere a los monómeros y para la presente descripción se entiende por:

- Alifático todo monómero en el que todas las funciones isocianato son alifáticas;

20 - Aromático todo monómero en el que todas las funciones isocianato son aromáticas;

- Mixto todo monómero en el que al menos una función es alifática y en el que al menos una función es aromática;

- Cicloalifático todo monómero en el que todas las funciones isocianato son alifáticas y en el que al menos una es cicloalifática;

25

- Alifático lineal todo monómero en el que todas las funciones isocianato son alifáticas, en el que ninguna es cicloalifática y en el que al menos una es lineal, o que presentan al menos una cadena de polimetileno, libre en rotación, y por tanto exocíclica, $(CH_2)_\pi$ en la que π representa un entero al menos igual a dos.

30

[0011] Si se detalla un poco más, los isocianatos monómeros pueden ser:

♦ Alifáticos, lo que comprende cicloalifáticos y arilalifáticos (o aralifáticos), tales como:

35 - Alifáticos lineales (o simples), los polimetilendiisocianatos monómeros que presentan una o varias cadenas polimetilenoexocíclicas $(CH_2)_\pi$ en las que π representa un entero de 2 a 10, ventajosamente de 4 a 8 y especialmente diisocianato de hexametileno en el que uno de los metilenos puede estar sustituido por un radical metilo o etilo como es el caso del MPDI (diisocianato de metilpentametileno);

40 - Alifáticos cíclicos (o cicloalifáticos): parcialmente "neopentílicos" y cicloalifáticos; diisocianato de isoforona (IPDI);

- Alifáticos cíclicos (cicloalifáticos) de diisocianato derivados del norbornano o las formas hidrogenadas (hidrogenación del núcleo que conduce a un ciclo diaminado posteriormente sometido a una isocianatación por ejemplo por fosgenación) de los isocianatos aromáticos;

45

- Aralifáticos, los arilendialquilondiisocianatos (como $OCN-CH_2-\Phi-CH_2-NCO$); en los que una parte se considera alifática lineal, es decir, aquellos en los que la función isocianato está alejada de los núcleos aromáticos al menos dos carbonos como $(OCN-[CH_2]_t-\Phi-[CH_2]_u-NCO)$ con t y u superiores a 1;

50 ♦ O incluso aromáticos tales como el diisocianato de toluleno mencionado aquí como recordatorio pero en el que, por el contrario, la forma hidrogenada se considera cicloalifática y es interesante como los 1,3 y 1,4 BIC (Bis(isocianato)metilo Ciclohexano).

[0012] De una forma general la masa molecular de un monómero no es superior a 300 y es al menos igual a 100.

55

[0013] Según la presente invención, es deseable que los monómeros alifáticos lineales se usen al menos en parte para la puesta en práctica de la presente invención con lo que pueden añadirse a los que se mencionan anteriormente, los derivados de la lisina y especialmente el LDI (diisocianato de lisina, obtenido del éster de la

lisina), LTI (trisisocianato de lisina, obtenido del éster de la lisina con etanolamina), el NTI (Nonil-Tri-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 $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{NCO})-(\text{CH}_2)_5-\text{NCO}$).

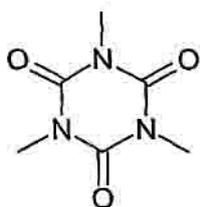
[0014] La mayor parte de estos monómeros tienen una tensión de vapor demasiado elevada para responder a las restricciones reglamentarias relativas a la seguridad en el trabajo. Además se da más peso a estas moléculas en los policondensados.

[0015] Estas condensaciones aplican las funciones isocianato. Al ser los "monómeros" polifuncionales en isocianato, estas condensaciones podrán tener lugar en dos o más funciones isocianato de una misma molécula. De ello se concluye que estas reacciones podrán conducir a oligómeros más o menos pesados según la tasa de transformación de los isocianatos.

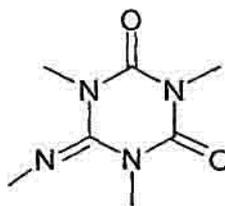
[0016] A continuación se recordarán los principales policondensados:

15 Los derivados obtenidos por "trimerización", es decir, cuando se condensan tres funciones isocianato que pertenecen a tres moléculas diferentes para formar un ciclo isocianúrico portador de tres grupos a su vez portadores de una función isocianato.

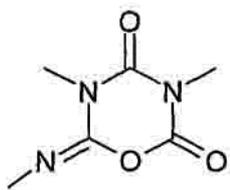
[0017] Se pueden recordar los principales unidades, funciones o ciclos susceptibles de formarse con ocasión de la trimerización:



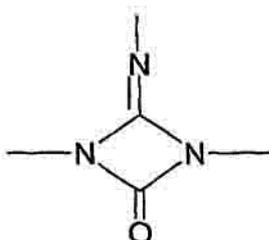
--ciclo isocianúrico



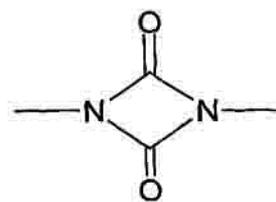
ciclo 4,6-dioxo-2-imino-hexahidro-1,3,5-triacina



ciclo iminooxadiacindiona

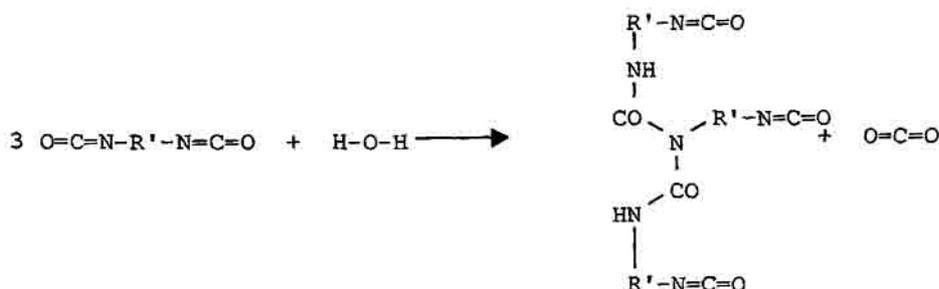


2-imino-4-oxo-1,3-diacetidina



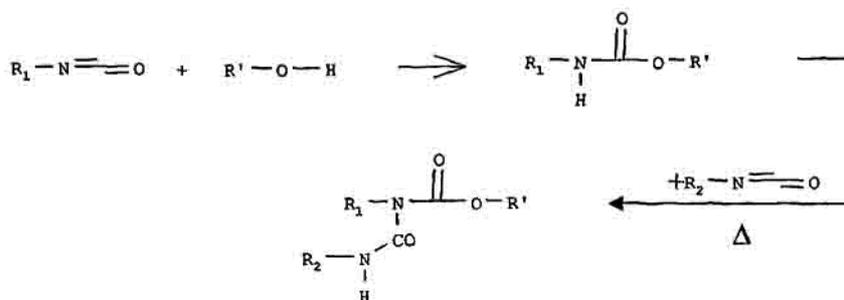
uretindiona

[0018] Otra manera de dar peso a las moléculas consiste en hacerlas condensarse unas en las otras en presencia de agua para formar un derivado portador de tres funciones isocianato que se designa con la expresión de biuret. La reacción mostrada a continuación muestra la reacción en el caso más frecuente, es decir, el caso en el que las tres moléculas para condensar son las mismas:



Se puede igualmente condensar estos monómeros en alcoholes, especialmente polioles, lo que proporciona compuestos polifuncionales, carbamatos y después alofanatos.

5



[0019] En las composiciones de poliisocianatos, con la mayor frecuencia se encuentran, al lado de los policondensados mayoritarios, cantidades menores de diversos tipos de condensación.

10

[0020] En su gran mayoría, los isocianatos estaban, hasta hace poco, esencialmente disueltos en disolventes orgánicos. El uso de disolventes orgánicos es crecientemente criticado por las autoridades a cargo de la seguridad en el trabajo, ya que estos disolventes, o al menos algunos de ellos, se consideran tóxicos o cronotóxicos. Por esta razón se intenta desarrollar cada vez más técnicas que contengan poco disolvente, o incluso que no tengan disolvente.

15

[0021] En particular, para reducir el uso de disolvente orgánico, cuya presencia se considera tóxica para quienes lo manipulan y muy perjudicial para el medio ambiente, se ha propuesto poner a punto composiciones de isocianato menos viscosas. Esta disminución de la viscosidad permite reducir la cantidad de disolvente y convierte a las composiciones en más aptas para su emulsión.

20

[0022] Además el mercado demanda compuestos que permitan realizar una doble reticulación y con ello faciliten una doble o múltiple funcionalidad.

[0023] Por otra parte siempre se investigan composiciones que permitan una intensa adhesión con o sin material primario, o incluso capaces de desempeñar el papel de material primario.

25

[0024] Se investigan así promotores de adherencia.

[0025] Entre las composiciones de poliisocianatos oligomérico más usadas, se puede citar especialmente la mezcla de oligómeros que presentan una unidad de biuret y se designan familiarmente como "biuret".

30

[0026] Este biuret se obtiene actualmente por la acción del agua en monómeros de isocianato en presencia de una cantidad muy baja de ácido.

35

[0027] La tasa de transformación del monómero es del orden del 45%.

[0028] En el caso en el que el monómero es diisocianato de hexametileno la viscosidad del producto resultante de la síntesis después de la destilación del monómero es del orden de 9.000 mPa·s.

[0029] Esta síntesis presenta dos inconvenientes notables: la formación de ureidos insolubles que conviene eliminar y por otra parte la viscosidad relativamente elevada del producto después de la destilación del monómero.

5 **[0030]** De una manera general las ureas presentan a menudo problemas de insolubilidad sobre todo frente a compuestos de carácter netamente lipófilo.

[0031] Además el mercado demanda composiciones que presenten una alta funcionalidad.

10 Además, se conocen algunos monómeros de isocianatos con función alcoxisilano. A modo de ejemplo se pueden citar los isocianatos propil trimetoxi y trietoxi silano. Estos monómeros volátiles se clasifican como tóxicos.

El documento WO 02/077057 describe una composición de poliisocianato con una funcionalidad media superior a 3 si bien esta composición no comprende compuestos con unidades de aminoalquilsilano.

15 El documento US 4 412 073 describe un catalizador de tipo aminosilano para la ciclotrimerización especialmente de compuestos que comprenden grupos isocianurato aunque no grupos aminoalquilsilano.

El documento EP 0 765 893 describe una mezcla de poliisocianatos que comprende grupos isocianurato, grupos alofanato y grupos siloxano pero no grupos aminoalquilsiloxano.

20 El documento EP 1 318 160 se refiere a la preparación de compuestos de poliisocianato que comprende grupos isocianurato en presencia de un compuesto sililado como catalizador.

25 El documento US 3 361 783 describe la preparación de compuestos sililurados.

El documento US 3 933 756 se refiere a la preparación de una resina sintética por reacción de un poliisocianato con un compuesto aminoalquilsilano.

30 El documento US 4 143 060 se refiere a la preparación de derivados de urea sustituidos por un grupo sililo.

El documento US 4 512 898 describe derivados de organosilanos específicos.

35 **[0032]** Los poliisocianatos con funciones alcoxisilano se consideran de difícil acceso sobre todo cuando se desea un contenido importante en grupo alcoxisilano. Se obtienen generalmente por injerto de moléculas de alcoxisilano con función hidrógeno móvil en las funciones isocianato de un poliisocianato. En general las moléculas de alcoxisilano usadas son aminas que por reacción con las funciones isocianato de un poliisocianato producen poliureas de alcoxisilano que son generalmente sólidas y poco solubles en disolventes orgánicos. Estos compuestos no producen mezclas homogéneas.

40 **[0033]** Esta baja solubilidad en los disolventes orgánicos ha conducido a los usuarios a injertar sólo una parte de las funciones isocianato y obtener compuestos híbridos de isocianatos-ureas-alcoxisilanos.

45 **[0034]** Sin embargo, esta solución de injerto parcial no siempre es interesante ya que el control del injerto no resulta fácil, depende de las estructuras de los poliisocianatos usados y sobre todo de los fenómenos de cristalización no espontáneos que se producen y conducen a una cristalización de los poliisocianatos-ureas-alcoxisilanos en el curso del almacenamiento de formulaciones que contienen estos derivados.

50 **[0035]** Además, estas estructuras de ureas-alcoxisilanos conllevan aumentos de viscosidad de las formulaciones y demandan por tanto volúmenes mayores de disolvente para poder ser aplicadas correctamente. Este aumento de disolventes no es compatible, o lo es escasamente, con la corriente de disminución de residuos orgánicos volátiles en la atmósfera.

[0036] Por esta razón uno de los objetos de la presente invención es procurar un procedimiento que reduzca o suprima la formación de ureidos insolubles.

[0037] Otro objeto de la presente invención consiste en procurar una técnica que permita obtener compatibilidad entre isocianato y silano y especialmente alcoxisilanos.

[0038] Otro objeto de la presente invención consiste en procurar composiciones de isocianato en un grupo biuret.

[0039] Otro objeto de la presente invención consiste en procurar un procedimiento que permita reducir la viscosidad de la composición final para la misma tasa de transformación del o de los monómeros, realizándose la medida de la viscosidad en condiciones denominadas normales, después de la eliminación del o de los monómeros residuales (las composiciones pretendidas presentan en masa como máximo el 1 %, ventajosamente como máximo el 0,5 %, preferentemente como máximo el 0,2 %, más preferentemente como máximo el 0,1 %). Para la medida de la viscosidad véase la norma NFT30-029 (octubre de 1980).

10

[0040] Otro objeto de la presente invención consiste en procurar composiciones en un grupo biuret que presenta una viscosidad reducida.

[0041] Otro objeto de la presente invención consiste en suministrar composiciones de poliisocianatos de funcionalidad elevada, que pueden usarse en solitario o en mezcla con otras.

15

[0042] Otro objeto de la presente invención consiste en suministrar composiciones de poliisocianatos que poseen una doble o múltiple funcionalidad que permite realizar una doble reticulación.

[0043] Otro objeto de la presente invención consiste en suministrar composiciones de poliisocianatos con una intensa adhesión con o sin material primario, o capaces incluso de desempeñar el rol de material primario.

20

[0044] Estos objetos y otros que aparecerán más adelante se consiguen por medio de una composición que comprende al menos dos compuestos oligoméricos distintos que incluyen al menos tres unidades y como máximo 5 (limitar tal vez a 4) unidades elegidas entre las unidades de aminoalquilsilano y las unidades diamino y al menos una función elegida entre las funciones isocianato y entre las derivadas de las mismas caracterizado porque uno de dichos compuestos incluye al menos dos unidades de aminoalquilsilano y porque otro incluye al menos dos unidades diamino.

25

[0045] La invención se refiere a una composición de poliisocianato según la reivindicación 1.

30

[0046] Ventajosamente estas composiciones no incluyen monómero; véase anteriormente, sobre la medida de la viscosidad.

[0047] En dicha composición, es deseable que exista la menor función urea verdadera posible; ventajosamente la proporción entre las funciones urea verdadera (numerador) y las funciones acilurea y biuret (denominador) será igual como máximo a $\frac{1}{2}$, ventajosamente a $\frac{1}{3}$, preferentemente a $\frac{1}{5}$, más preferentemente a $\frac{1}{10}$. Estas proporciones son fácilmente accesibles con medidas espectroscópicas.

35

[0048] Cuando no hay biuret ni acilurea, el contenido en función urea verdadera es ventajosamente igual como máximo al 1 % de las funciones isocianato (NCO), preferentemente el 0,5 %.

40

[0049] Se considera función urea verdadera la unidad:

-NH-CO-N< en el que los enlaces dejados abiertos de los nitrógenos sólo están conectados al hidrógeno y/o a un radical alifático.

45

[0050] Es deseable que en el conjunto de la composición la proporción en equivalentes entre las unidades de aminoalquilsilano y las unidades de diamina sea al menos igual al 15 %.

50

[0051] Generalmente, dichos compuestos oligoméricos representan cada uno al menos el 3 %, ventajosamente al menos el 5 %, preferentemente al menos el 8 % en masa de la composición.

[0052] Además es deseable que dichos compuestos oligoméricos representen para cada categoría como máximo, $\frac{2}{3}$, ventajosamente, preferentemente $\frac{1}{3}$ en masa de la composición.

55

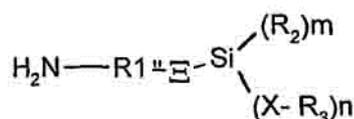
[0053] Según una puesta en práctica preferida de la composición de la presente invención de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque en la totalidad de los compuestos oligoméricos (es decir, compuestos oligoméricos que incluyen al menos tres unidades y como máximo 5 unidades elegidas entre las unidades de

aminoalquilsilano y las unidades diamino y al menos una función elegida entre las funciones isocianato y entre las derivadas de las mismas) los compuestos en los que las unidades de aminoalquilsilano que representan al menos dos quintas partes de las unidades consideradas (unidades de aminoalquilsilano y unidades diamino) forman al menos 1/5 de la mezcla.

5

Dichas funciones que proceden de las funciones isocianato se eligen ventajosamente entre las funciones carbamato, uretidindiona, isocianurato, biuret, alofanato, pseudoalofanato, 4,6-dioxo-2-imino-hexahidro-1,3,5-triacina; iminooxadiazindiona y 2-imino-4-oxo-1,3-diacetidina. Composición según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque dicha unidad de aminoalquilsilano responde a la fórmula I:

10



En la que Ξ representa bien un enlace simple o bien un calcógeno preferentemente un oxígeno.

15 **[0054]**

Ventajosamente dichos compuestos son compuestos con función biuret.

[0055]

Ventajosamente la composición presenta un contenido en función biuret (>N-CO-N(-)-CO-N< MM = 84) que es al menos igual al 5 %, ventajosamente el 8 %, preferentemente el 10 %. Este contenido en función biuret (>N-CO-N(-)-CO-N< MM = 84) es igual como máximo al 20 %, ventajosamente el 18 %, preferentemente el 16 %.

20

[0056]

La composición presenta un contenido en función isocianato total (libre o enmascarada) al menos igual al 5 %, ventajosamente el 8 %, preferentemente el 10 %, más preferentemente el 12 %.

[0057]

Según una puesta en práctica de la presente invención, la composición presenta un contenido en función isocianato libre al menos igual al 5 %, ventajosamente el 8 %, preferentemente el 10 %, más preferentemente el 12 %.

25

[0058]

Según una puesta en práctica de la presente invención la composición presenta un contenido en función isocianato enmascarada al menos igual al 5 %, ventajosamente el 8 %, preferentemente el 10 %, más preferentemente el 12 %.

30

[0059]

Según la presente invención, la composición (con funciones isocianato no enmascaradas) puede presentar una viscosidad igual como máximo a 6.000 mPa·s, ventajosamente a 4.000 mPa·s, preferentemente a 3.000 mPa·s, lo que es reseñable para composiciones de poliisocianatos a base de biuret.

35

[0060]

La composición incluye como máximo el 2 %, ventajosamente como máximo el 1 %, preferentemente como máximo el 0,5 % en masa de isocianato monómero (en general diisocianatoalcano).

[0061]

Además, según una forma de realización interesante de la invención, la composición puede incluir como máximo el 2 %, ventajosamente como máximo el 1 %, preferentemente como máximo el 0,5 % en masa de isocianatoalquilsilano (correspondiente a aminoalquilsilano).

40

[0062]

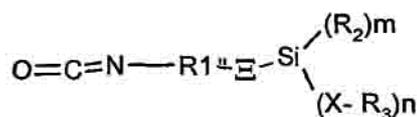
Otro objeto de la presente invención consiste en procurar un procedimiento de preparación de una composición de isocianato que incluye funciones biuret caracterizada porque se pone en contacto al menos un monómero de isocianato con un aminoalquilsilano (o silanoalquilamina) de manera que se forma un isocianatoalquilsilano.

45

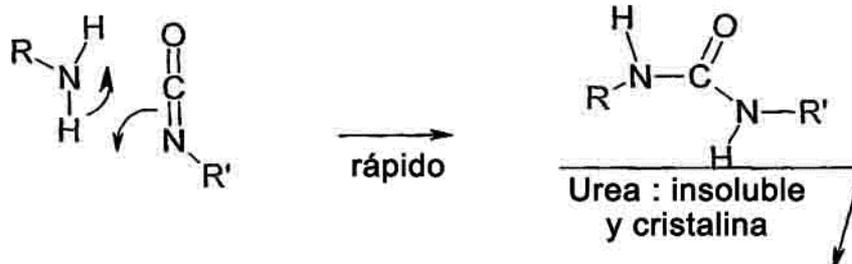
[0063]

El procedimiento se basa en el resultado del estudio de los equilibrios expuesto a continuación. Este procedimiento permite preparar biuret sin adición de agua y obteniendo como subproducto potencial un derivado isocianatosililado (isocianatoalcoxisilano) difícil de fabricar (ver más arriba) especialmente de fórmula Ib.

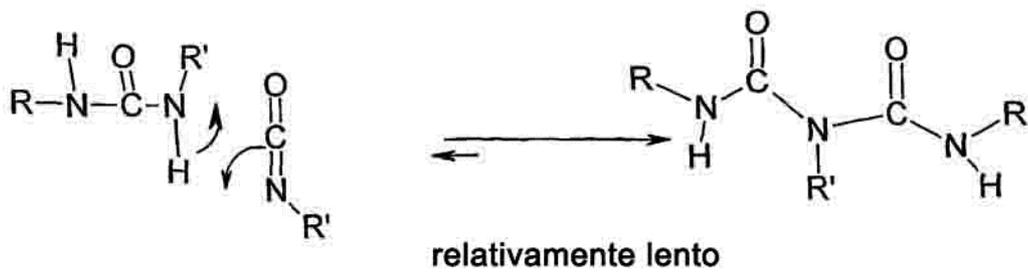
50



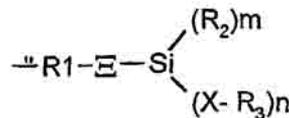
La reacción en la amina comienza del modo siguiente:



5 Después



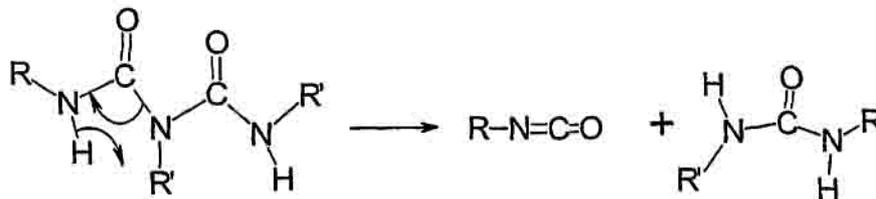
10 En la que R representa un radical portador de amina y especialmente



En la que R' representa el resto de un isocianato después de la omisión de una función isocianato.

15

[0064] Sin embargo la formación reversible del biuret puede conducir a la formación de isocianato en el radical de amina si la mezcla de reacción se calienta suficientemente durante un periodo bastante largo:



20

[0065] Esta reacción favorecida por la volatilidad relativa del radical sililo permite obtener todas las variantes del biuret si la reacción se lleva a reflujo o el isocianato en lugar de la función amina de partida si se destila el R-NCO formado.

25 **[0066]**

Este equilibrado de la composición por medio del intercambio con los monómeros libres conduce a que se forme (con relación a la totalidad de las funciones biuret) al menos el cinco por ciento, ventajosamente el 7 %, preferentemente el 10 % de funciones biuret no portadoras de cadena silanoalquilo. Y así se estabiliza la composición haciéndola más homogénea.

30 **[0067]**

Para que este equilibrado tenga lugar en buenas condiciones, es deseable que, expresado en equivalentes, la proporción entre las funciones isocianato y el número de hidrógenos transportados por las funciones

amina sea de al menos 4, ventajosamente al menos 6, preferentemente al menos ocho. Es deseable igualmente situarse a alta temperatura al menos de 140 °C, ventajosamente 150 °C, preferentemente 160 °C y/o usar catalizadores de biuretización como ácidos fuertes y/o medios.

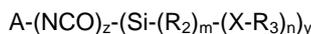
5 **[0068]** Con más precisión la presente invención consiste en la preparación de composiciones de poliisocianatos con unidades de acilo o carbamoilurea y que incluyen al menos una unidad $(R_3-X)_3-m-Si(-(R_2)_m)$ -obtenida según un procedimiento que aplica un compuesto que incluye al menos una función isocianato, preferentemente al menos dos funciones isocianato con un compuesto que incluye al menos una función amina primaria o secundaria y/o en su caso un compuesto que incluye al menos una función ácido carboxílico. El
 10 procedimiento se caracteriza por una reacción en una etapa con un exceso de compuestos de isocianato con respecto a la amina introducida a una temperatura comprendida entre 100 y 200 °C preferentemente entre 110 °C y 180 °C. El tiempo de reacción está comprendido entre 1 y 10 horas y el exceso de monómero se elimina a continuación por destilación bajo película delgada de manera que el producto final contiene un contenido en HDI monómero inferior al 2 % preferentemente inferior al 1 %.

15 **[0069]** La tasa de transformación en isocianato se fija generalmente por la cantidad de aminas introducida.

El contenido en oligómeros de las composiciones varía con la proporción entre funciones isocianato y funciones amina.

20 **[0070]** En general las estructuras objeto de la invención proporcionan viscosidades relativamente bajas debido a la formación de enlaces hidrógeno intramoleculares en las unidades de biuret y/o acilurea.

[0071] En general, las composiciones de biurets contienen las estructuras que pueden mostrarse
 25 esquemáticamente mediante la fórmula general siguiente:



Con:

30 A representando el resto de un esqueleto con estructuras de biuret y/o acilureas;

z representando un número comprendido entre 0 y 30;

35 y representando un número comprendido 1 y 30;

m representando un número entero comprendido en el intervalo cerrado (es decir, que contiene los límites) 0 y 3, ventajosamente al menos igual a 2, preferentemente a 3;

40 n representando un número entero comprendido en el intervalo cerrado (es decir, que contiene los límites) 0 y 3 ventajosamente igual como máximo a 2;

con la condición de que $m + n = 3$

45 - R_2 es una cadena de hidrocarburos de 1 a 20 átomos de carbono preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono pudiendo esta cadena de hidrocarburos ser alifática, lo que comprende aralquilo, o aromática; lineal o ramificada interrumpida en su caso por heteroátomos, pudiendo ser la cadena R_2 de tipo alquileo si los dos carbonos terminales de esta cadena están enlazados con el silicio.

50 - R_3 es una cadena de hidrocarburos de 1 a 20 átomos de carbono preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono pudiendo esta cadena de hidrocarburos ser alifática o aromática o aralquilo, lineal o ramificada interrumpida en su caso por heteroátomos, pudiendo la cadena R_3 ser de tipo alquileo si los dos carbonos terminales de esta cadena están enlazados a dos grupos X transportados por el mismo átomo de silicio.

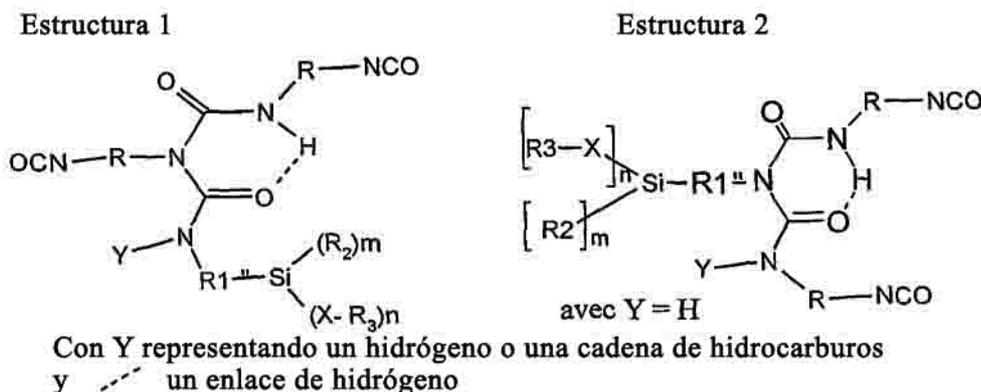
55 - X = O o S.

[0072] A modo de ejemplos no limitativos de la estructura general se pueden citar las estructuras siguientes:

- Las estructuras con unidades de biuret denominadas en lo sucesivo de 1 a 5

- Las estructuras de acilurea denominadas de 6 a

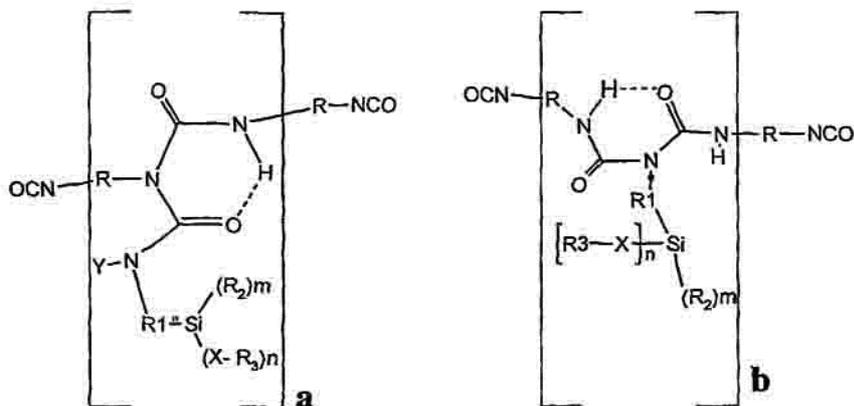
[0073] Estructuras 1: Biuret denominado verdadero que incluye dos unidades de isocianato y una unidad de alcoxilano, de manera que la función amina integrada en el biuret transporta un grupo Y que puede ser hidrógeno o una cadena de hidrocarburos de 1 a 20 átomos de carbono alifática, lo que comprende aralifática, o aromática o lineal o ramificada interrumpida en su caso por heteroátomos.



10

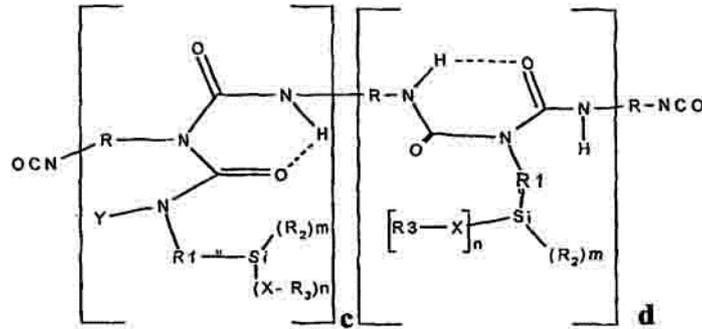
[0074] Estructuras 2: Biuret denominado verdadero que incluye dos unidades de isocianato y una unidad de alcoxilano, de manera que la función amina integrada en el biuret transporta un grupo Y que sólo puede ser hidrógeno

15 **[0075]** Estructuras de polibiuret con funcionalidad 2 en NCO: productos de oligomerización de las estructuras 1 y/o 2 para conducir a cadenas oligoméricas que comprenden de 2 a 20 unidades. Estas cadenas pueden mostrarse esquemáticamente del modo siguiente, siendo la distribución de las estructuras aleatoria a lo largo de la cadena



Con Y representando un hidrógeno o una cadena de hidrocarburos, un enlace \cdots de hidrógeno y con "a" y "b" representando un valor comprendido entre 2 y 20

20



Con c+d comprendido entre 2 y 20

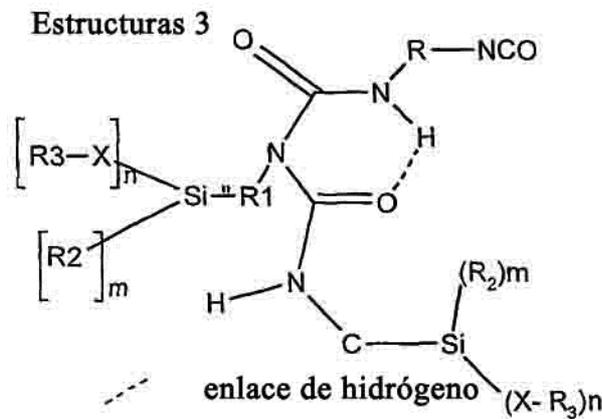
[0076] Las composiciones contienen también estructuras de biuret que contienen una cadena de isocianato y dos cadenas de alcoxisilano (estructuras 3) y en cantidades mucho más bajas estructuras de biuret constituidas por 3 unidades de alcoxisilano (estructuras 4). Estas últimas estructuras sólo están presentes en ciertas condiciones.

[0077] Las estructuras 3 pueden incorporarse también en cadenas de polibiurets presentadas a continuación y en este caso constituyen limitadores de cadena (bloqueo de los extremos terminales de cadenas) debido a su monovalencia de isocianato.

10

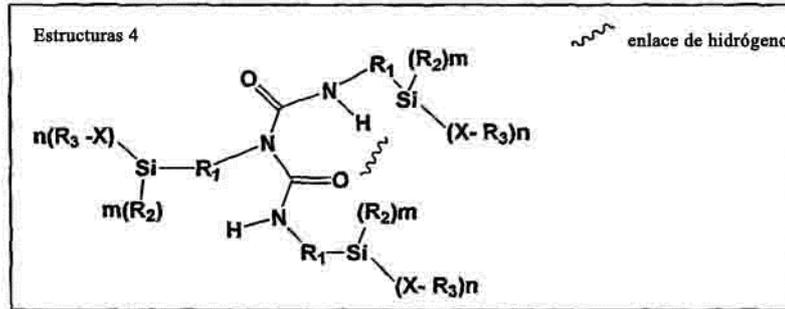
[0078] La presencia de estas estructuras 3 y 4 se explica por las condiciones del procedimiento aplicado y se basa en una reacción de transisocianatación que puede acelerarse mediante la temperatura y mediante el catalizador que se maneja.

15 [0079] Estructura 3: Biuret con dos funciones alcoxisilano y una cadena de isocianato.



[0080] Estructura 4: Biuret con tres funciones alcoxisilano

20

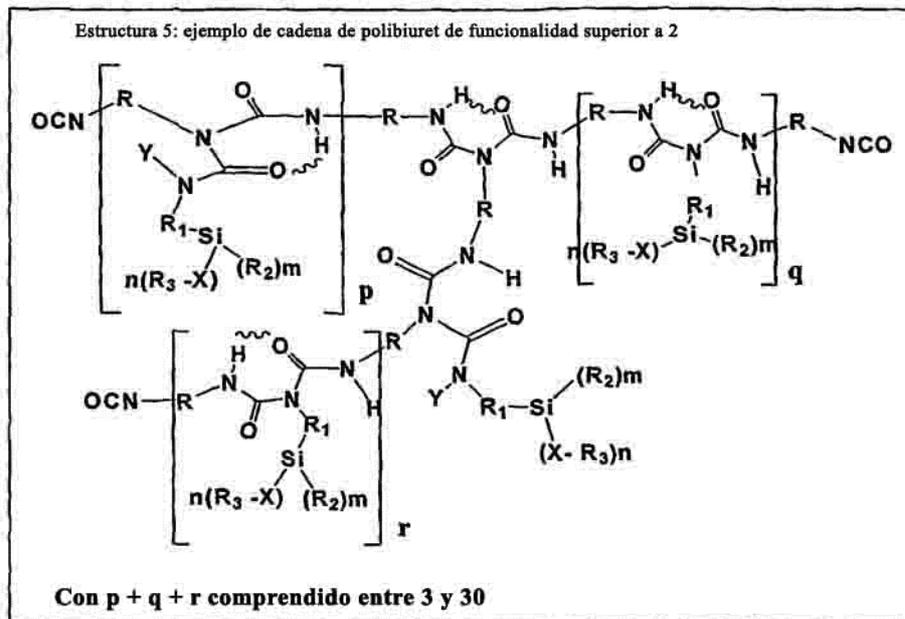


[0081] La composición contiene también cadenas de funcionalidad superior a 2 incluso si un diisocianato interviene solo en la reacción con un monoaminoalquilosilano. Estas cadenas son consecuencia del procedimiento 5 implicado.

[0082] La estructura 5 representa un ejemplo de cadenas de polibiurets con funcionalidad superior a 2.

[0083] Estructura 5: ejemplo de cadena de polibiurets con funcionalidad superior a 2

10



Con

15 - R el resto de una molécula isocianato o poliisocianato portador de al menos una función isocianato

- R₁ el resto de una molécula portadora de al menos una función silano en general una cadena de hidrocarburos de 2 a 20 átomos de carbono preferentemente de 3 a 12 átomos de carbono pudiendo esta cadena de hidrocarburos ser alifática o aromática o aralquilo, lineal o ramificada en su caso interrumpida por heteroátomos.

20

- R₂ y R₃, idénticos o diferentes, definidos como anteriormente.

- n comprendido entre 1 y 3 y $n + m = 3$

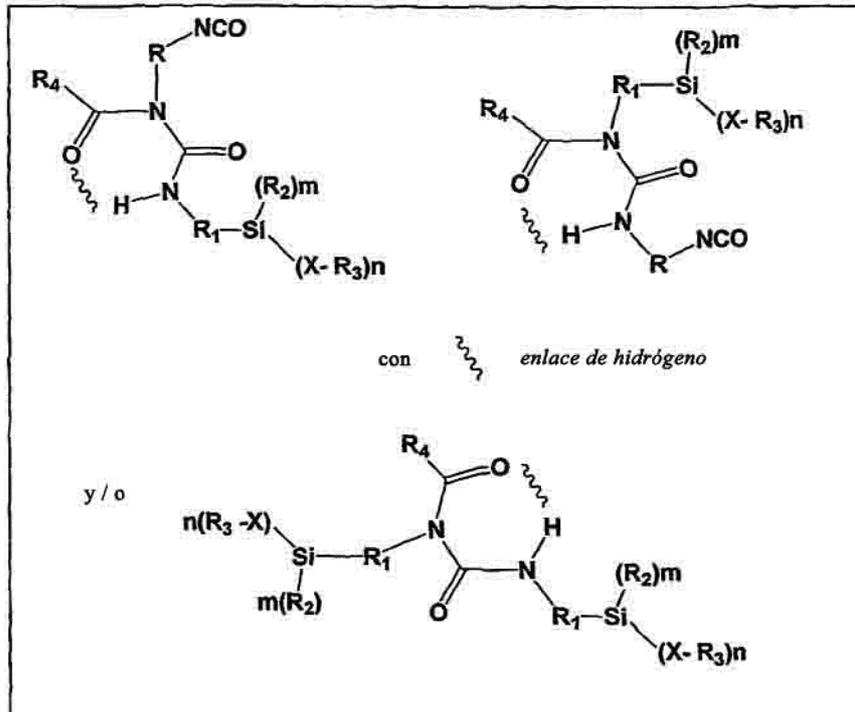
25 - X = O o S

Estructuras con unidades de acilurea:

[0084] Las estructuras con unidades de acilurea pueden escribirse del mismo modo que para las estructuras de biuret con la diferencia de que la unidad $R_4-C(=O)-$ sustituye a la unidad $R-NH-C(=O)-$ en las estructuras de biuret.

[0085] A modo de ejemplo se presentan las estructuras de acilurea 7 a 10 siguientes. Las cadenas poli-acilureas no están representadas aunque son análogas a las cadenas de polibiurets.

10 **[0086]** Estructuras de acilurea 7 a 9

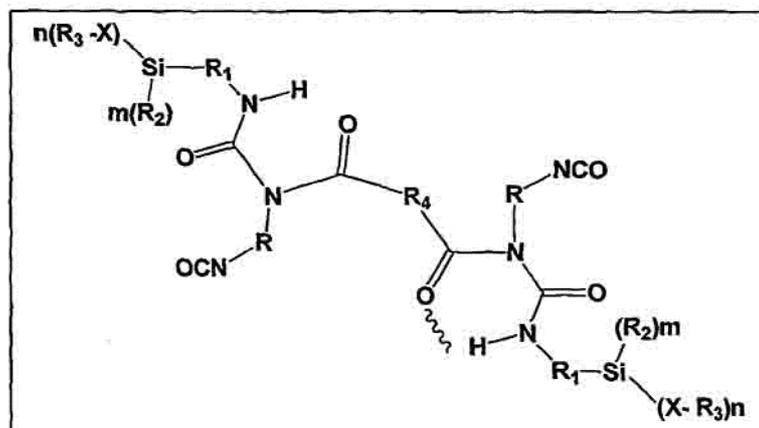


Con:

15 - R_4 representando el resto de una molécula que transporta al menos una función carboxílica que ha reaccionado para proporcionar la función N-acilurea

20 **[0087]** En el caso de un diácido ($R_4-(COOH)_2$) la estructura acilurea se convierte entonces en:

[0088] Estructura 10: ejemplo de estructura bis-acilurea con unidades de alcoxisilano



[0089] Al lado de estas estructuras 1 a 10 las composiciones contienen también moléculas de oligómeros o polímeros que contienen cadenas que contienen las unidades descritas anteriormente.

5

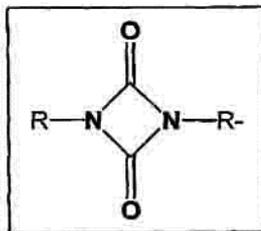
[0090] Las composiciones pueden contener también estructuras que contienen las unidades de:

Alofanato -R-N[-C(=O)-NH-R-NCO]-C(=O)-O-R₅

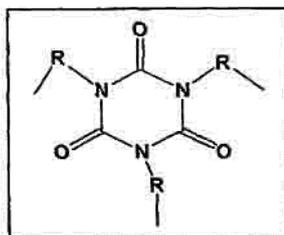
10 Carbamato: -R-NH-C(=O)-O-R₅

Urea: -R-NH-C(=O)-NH-R₆- o -R-NH-C(=O)-N-(R₆)(R₇)

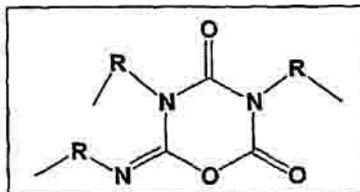
Uretidindiona



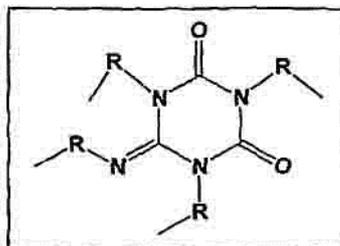
Isocianurato



Oxadiacintriona



Iminotrimero



[0091] La síntesis de estos productos consiste en la reacción de un compuesto que incluye al menos una función isocianato preferentemente al menos dos funciones isocianato con un compuesto que incluye al menos una función amina primaria y/o secundaria y al menos una función alcoxidialquilsilano y/o una función alquildialcoxisilano y/o una función trialcóxsilano en presencia en su caso de un compuesto que incluye al menos una función ácido carboxílico y de un catalizador. La reacción puede realizarse con o sin disolvente.

Los compuestos de isocianato usados contienen al menos dos y como máximo 10 funciones isocianato y preferentemente como máximo 4. Pueden ser alifáticos o cicloalifáticos.

[0092] También pueden usarse mezclas de compuestos de poliisocianato. En el caso de mezclas de poliisocianatos, pueden incorporarse compuestos que incluyan una única función isocianato por mol de compuesto pero cuyo contenido en funciones isocianato no supere el 50 % preferentemente el 25 % en moles de las funciones isocianato de la mezcla. También pueden incorporarse en la mezcla compuestos de poliisocianato que incluyan más de 3 funciones isocianato y menos de 25 pero cuyo contenido en funciones isocianato no supere el 50 % en moles de las funciones isocianato de la mezcla y preferentemente no supere el 25 %.

[0093] A modo de ejemplos no limitativos de compuestos de isocianato alifáticos se pueden citar diisocianatos tales como diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 2-metilpentano (MPDI), diisocianato de dodecano (DDI), éster metílico o etílico o de alquilos más pesados del diisocianato de la lisina (LDI), triisocianatos tales como éster isocianatoetílico del diisocianato de la lisina (LTI), diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octametileno (TTI).

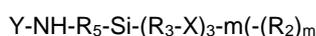
[0094] A modo de ejemplos no limitativos de compuestos de isocianato cicloalifáticos se pueden citar diisocianatos tales como diisocianato de norbornano (NBDI), bis-isocianato-metil-ciclohexano (BIC), diisocianato de isofoforona (IPDI).

5 **[0095]** A modo de ejemplos no limitativos de compuestos de monoisocianato se pueden citar diisocianato de butilo, isocianatopropiltrialcoxisilano, diisocianato de octadecilo.

[0096] A modo de ejemplos no limitativos de compuestos de poliisocianato se pueden citar los oligómeros isocianuratos de HDI, IPDI.

10

[0097] Los compuestos portadores de al menos una función de aminas primarias y/o secundarias usadas para la reacción tienen las estructuras siguientes:

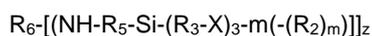


15

o



20 o



Con:

25

- Y = H o una cadena de hidrocarburos de 1 a 20 átomos de carbono alifática o aromática o aralifática lineal o ramificada interrumpida en su caso por heteroátomos.

30 - R₅ una cadena de hidrocarburos de 1 a 20 átomos de carbono alifática o aromática o aralifática lineal o ramificada interrumpida en su caso por heteroátomos, R₅ es preferentemente una cadena de hidrocarburos alifática de 1 a 8 átomos de carbonos.

- R₆ una cadena de hidrocarburos de alquileo de 1 a 20 átomos de carbono, alifática o aromática o aralifática lineal o ramificada interrumpida en su caso por heteroátomos.

35

- z = 2 a 6, preferentemente z = 2.

[0098] En el caso particular de la preparación de acilureas se puede usar parte o la totalidad de los compuestos portadores de al menos una función amina primaria y/o secundaria y de al menos una función silano en forma de sal del compuesto portador de al menos una función ácido carboxílico.

40

[0099] Los compuestos portadores de al menos una función ácido carboxílico son compuestos alifáticos o aromáticos o heterocíclicos. Incluyen al menos una función ácido carboxílico, como máximo 6, preferentemente como máximo 2. El número de carbono está comprendido entre 2 y 20 preferentemente entre 2 y 12.

45

[0100] A modo de ejemplos no limitativos de compuestos que incluyen al menos una función carboxílico se pueden citar ácido acético, ácido propiónico, ácido isobutírico, ácido pivalico, ácido benzoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido undecanoico, ácido esteárico y sus homólogos ramificados, a modo de ejemplos no limitativos de compuestos que incluyen al menos dos funciones carboxílicas de ácido adípico, ácido dodecanodioico, ácido undecanodioico, ácido glutárico y sus homólogos ramificados

50

[0101] El procedimiento de síntesis de polibiurets consiste en:

- Introducir en un reactor un isocianato preferentemente diisocianato o una mezcla de isocianatos

55

- Añadir en su caso un catalizador de biuretización tal como un ácido carboxílico o un ácido de Lewis tal como dibutildilaurato de estaño

- Calentar esta mezcla a 110 °C

- Añadir a esta mezcla un compuesto portador de al menos una función amina primaria o secundaria y portador de una función silano o una mezcla de estas aminas

5 - Mantener el medio de reacción a una temperatura comprendida entre 100 y 200 °C preferentemente entre 110 °C y 160°C durante un tiempo comprendido entre 1 y 5 horas

- Eliminar el monómero que no haya reaccionado por un procedimiento adaptado tal como destilación al vacío en un aparato de película delgada

10

- Recuperar el producto de polibiuret con unidades de alcoxisilano y con unidades de isocianato.

[0102] Una variante del procedimiento consiste en añadir la amina al isocianato en frío y calentar a continuación a una temperatura comprendida entre 100 y 200 °C, preferentemente entre 110 °C y 160 °C durante un tiempo comprendido entre 1 y 5 horas.

[0103] Otra variante del procedimiento consiste en añadir isocianato a la amina o a la mezcla de amina con funciones silano y elevar la temperatura de reacción hasta obtener la reacción a una temperatura comprendida entre 100 y 200 °C, preferentemente entre 110 y 160 °C durante un tiempo comprendido entre 1 y 5 horas.

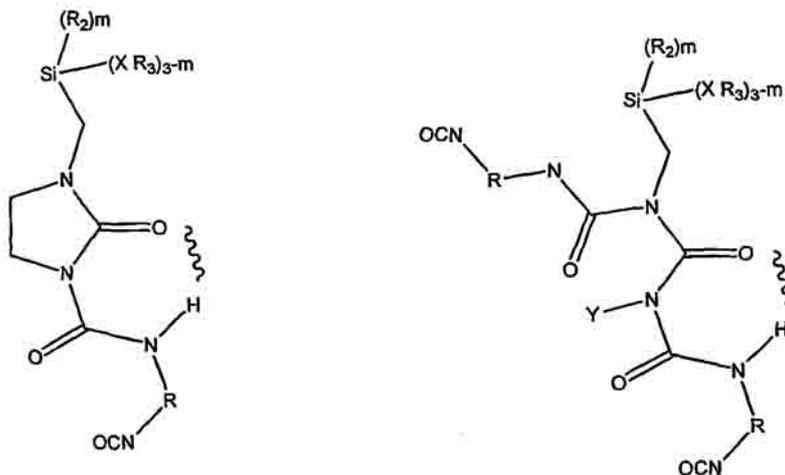
20

[0104] La proporción entre funciones isocianato y funciones amina está comprendida entre 2 y 50, preferentemente entre 4 y 25.

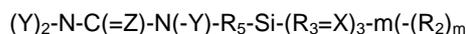
[0105] Otra variante del procedimiento de síntesis de polibiurets consiste en hacer reaccionar un compuesto que incluye al menos una función isocianato con un compuesto portador de al menos una función alcoxidialquilsilano y/o una función alquidialcoxisilano y/o una función trialcoxisilano y al menos una función urea o tiourea. El medio de reacción se mantiene a una temperatura comprendida entre 100 y 200 °C, preferentemente entre 110 y 160 °C durante un tiempo comprendido entre 1 y 5 horas, en presencia en su caso de un catalizador elegido entre ácidos carboxílicos y/o ácidos de Lewis.

30

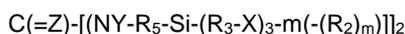
[0106] Las estructuras obtenidas pueden escribirse del modo siguiente:



35 **[0107]** Los compuestos portadores de al menos una función alcoxidialquilsilano y/o una función alquidialcoxisilano y/o una función trialcoxisilano y al menos una función urea tienen como fórmulas:



40 O:



Con Y tal como se ha definido anteriormente y al menos uno de los Y igual a H, pudiendo ser Y una cadena de alquileo portadora de los dos nitrógenos de la urea, en su caso sustituida



Con:

10 A representando el resto de un esqueleto de hidrocarburo que incluye al menos una función amina primaria o secundaria integrada en un enlace de urea o tiourea

Con Y tal como se ha definido anteriormente y al menos uno de los Y igual a H, pudiendo ser Y una cadena de alquileo portadora de los dos nitrógenos de la urea, en su caso sustituida

15 Z = O o S

[0108] A modo de ejemplos de urea no limitativos se pueden citar el aminocarbonilamino-1-propiltrimetoxisilano, el aminocarbonil-amino-1-propiltriethoxisilano, la N-2-(propil-trimetoxisilano)-imidazolidin-1-ona y la N-2-(propil-triethoxisilano)imidazolidin-1-ona.

20 [0109] El procedimiento de síntesis de las poliácilureas-biuret consiste en:

- Añadir al isocianato de partida o a la mezcla poliisocianato de partida un compuesto portador de al menos una función ácido carboxílico

25 - Elevar la temperatura a un valor de aproximadamente 100 °C más o menos 20 °C

- Añadir a este medio de reacción un compuesto portador de al menos una función amina primaria o secundaria y portador de al menos una función silano o una mezcla de estas aminas

30 - Mantener el medio de reacción a una temperatura comprendida entre 100 y 200 °C, preferentemente entre 110 °C y 160°C durante un tiempo comprendido entre 1 y 5 horas

35 - Eliminar el monómero que no haya reaccionado por un procedimiento adaptado tal como la destilación al vacío en un aparato de película delgada

- Recuperar el producto de poliácilurea-biuret con unidades de alcoxisilano y con unidades de isocianato.

[0110] Una variante del procedimiento consiste en añadir la amina al isocianato y al compuesto ácido en frío y calentar a continuación a una temperatura comprendida entre 100 y 200 °C, preferentemente entre 110 °C y 160 °C durante un tiempo comprendido entre 1 y 5 horas.

[0111] Otra variante del procedimiento consiste en añadir el isocianato a la amina o al carboxilato de amina o mezcla de aminas con funciones silanos y elevar la temperatura de reacción hasta obtener la reacción a una temperatura comprendida entre 100 y 200 °C, preferentemente entre 110 y 160 °C durante un tiempo comprendido entre 1 y 5 horas.

[0112] La proporción entre funciones carboxílicas y funciones isocianato de partida está comprendida entre 1/20 y 1/4.

50 [0113] De una manera general la proporción NCO/nucleófilos (COOH + aminas) está comprendida entre 1 y 50 preferentemente entre 2 y 25.

[0114] La tasa de transformación de monómeros de isocianato depende de la proporción NCO/aminas y NCO/COOH. Cuanto mayor es la proporción NCO/nucleófilos menos elevada es la tasa de transformación en funciones isocianato.

[0115] De manera sorprendente, en comparación con los biurets clásicos obtenidos a partir de diisocianato de hexametileno (HDI), y para tasas de transformación en funciones isocianato comparables, los compuestos objeto

de la invención se caracterizan por una viscosidad más baja lo cual es un elemento interesante para disminuir los compuestos orgánicos volátiles emitidos a la atmósfera. Así algunos biurets obtenidos a partir de HDI y 1-amino-propil-trietoxisilano presentan una viscosidad de 2.570 mPas a 25 °C para una tasa de transformación del orden del 45% mientras que los biurets de HDI conducen a viscosidades del orden de 9.000 mPas a 25 °C para tasas de transformación comparables.

5
10
[0116] La viscosidad de los compuestos objeto de la invención es función evidentemente del monómero de isocianato en cuestión, produciendo los compuestos alifáticos viscosidades generalmente más elevadas que los derivados de isocianatos alifáticos de cadena corta (de 4 a 10 eslabones).

[0117] Los compuestos de la invención obtenidos por el procedimiento se caracterizan por

- La presencia de al menos un enlace de biuret y/o acilurea

15 - Y un valor de NCO comprendido entre el 0 y el 20 % en peso de NCO para 100 g de solución, preferentemente comprendido entre el 1 y el 19 %

- Y un valor en unidades Si-X-R₃ expresado en % ponderal de silicio (Si) comprendido entre el 0,1 % y el 17,5 %, preferentemente comprendido entre el 0,5 % y el 13 % y una distribución en oligómeros.

20
[0118] Los compuestos de la invención presentan una doble reactividad: la reactividad de las funciones isocianato y la reactividad de las funciones alcoxisilano.

[0119] Los compuestos de la invención pueden así presentar ámbitos de funcionalidad muy amplios en función de los compuestos que intervienen y en función de la proporción NCO/nucleófilos (amina, urea, amidas) implicada.

[0120] Así los aminoalquiloalcoxisilanos, compuestos monómeros que poseen tres funciones alcoxisilano (funcionalidad 3) potencialmente reactivas, conducen rápidamente a compuestos que poseen una alta funcionalidad.
30 Así los compuestos de biuret verdaderos de estructura 1 y 2 presentan una funcionalidad potencial de 5 (dos funciones isocianato y tres funciones alcoxisilano).

El trisbiuret que incluye tres unidades de biuret tendrá una funcionalidad de 11 (dos funciones isocianato y 3 x 3 funciones alcoxisilano).

35
[0121] Por tanto es difícil calcular una funcionalidad media de la composición reticulante en la medida en la que cada grupo alcoxisilano constituye un sitio potencial de reacción.

[0122] Las composiciones se caracterizan por una distribución constituida por al menos uno de los compuestos siguientes:

- Compuestos de biuret verdadero mixto y/o acilurea verdadera mixta de la invención que incluyen al menos una función silano sin función isocianato libre

45 - Y/o compuestos de biuret verdadero mixto y/o acilurea verdadera mixta de la invención que incluyen al menos una función silano y al menos una función isocianato libre

- Y/o compuestos de polibiuret y/o acilurea de la invención que incluyen al menos una función silano sin función isocianato libre

50 - Y/o compuestos de polibiuret verdadero y/o poliácilurea verdadera de la invención que incluyen al menos una función silano y al menos una función isocianato libre.

[0123] En su caso la composición contiene isocianatos o poliisocianatos que no incluyen unidades de silano, es decir:

- Compuestos de carbamato de alquilo y de isocianato o mezcla de los isocianatos de partida

- Y en su caso compuestos de alofanato de alquilo y de isocianato o mezcla de los isocianatos de partida

- Compuestos de isocianuratos de isocianatos

- Compuestos de biuret.

5

[0124] Se entiende por biuret verdadero el producto de reacción de dos funciones isocianato con una función amina. Por biuret verdadero mixto se entiende el compuesto precedente cuyo esqueleto portador de la función amina es diferente del esqueleto portador de las funciones isocianato.

10 **[0125]** Los compuestos objeto de la invención pueden ser usados para la síntesis de derivados funcionales o para la preparación de composiciones para masillas o para recubrimientos aplicados en superficies orgánicas o minerales (metal, plásticos, madera, tela, cuero, hormigón, ...) con fines decorativos, funcionales y/o de protección, como agentes de copulación entre una superficie y un compuesto funcional orgánico o mineral.

15 **[0126]** Los compuestos de la presente invención pueden incorporarse también en la fabricación de materiales a base de poliuretanos (espumas), de elastómeros, de fibras o de caucho.

[0127] Los dominios de aplicación son por tanto muy diversos (pinturas, barniz, adhesivos, neumáticos, ...) y se refieren también tanto como aplicaciones de interior como de exterior (expuestas a la luz natural) o expuestas a medios determinados (materiales sumergidos en agua, ...).

20

[0128] Estos compuestos pueden usarse también para modificar las propiedades de las superficies de los recubrimientos (hidrofobia, dureza, ...).

25 **[0129]** Los compuestos de la invención presentan índices de coloración bajos, inferiores a 200 Hazen.

[0130] Las funciones isocianato transportadas por los compuestos de la invención de la mezcla final pueden ser funcionalizadas de forma definitiva o temporal, total o parcial por diferentes componentes nucleófilos que pueden ser elegidos entre

30

- Alcoxisilanos con funciones nucleófilas tales como por ejemplo los amino o tioalquiltrialcoxisilanos

- Acrilatos de hidroxialquilo

35 - Alargadores de cadena tales como diaminas, dioles o polioles

- Agentes de enmascaramiento temporales de las funciones isocianato bien conocidos para el experto en la materia tales como oximas, pirazoles, triazoles, imidazoles, lactamas, cetoésteres, pudiendo el conjunto de estos compuestos transportar uno o varios sustituyentes. Se puede así citar a modo de ejemplos no limitativos la metiletilcetoxima, el 3,5-dimetilpirazol, la épsilon-caprolactama, ...

40

[0131] Estos derivados constituyen para algunos de los compuestos con doble reactividad, y a modo de ejemplos no limitativos se pueden citar los compuestos de la invención cuyas funciones isocianato están enmascaradas por un agente de enmascaramiento temporal termolábil, los compuestos de la invención cuyas

45

funciones isocianato están funcionalizadas por derivados de acrilatos o metacrilatos.

[0132] Las composiciones objeto de la invención pueden usarse

50 - Para reaccionar con las funciones hidroxilo de polímeros polioles tales como celulosa, guar, madera para conferirles diversas propiedades tales como capacidad hidrófuga

- Para reaccionar con funciones de hidrógeno móvil de polioles tales como las funciones hidroxilo de un polímero de polioliol y/o las funciones amina o tioles o carboxílicas de polímeros para obtener recubrimientos de poliuretanos, y/o poliureas y/o poliuretanos y/o poliamidas

55

- Como aditivos de formulaciones de recubrimientos, barnices o adhesivos para aportar propiedades determinadas tales como por ejemplo la reducción de la tensión superficial

- Para reaccionar con funciones hidroxilo o silanoles de compuestos minerales tales como sílice o dióxido de titanio,

o circona

- para reaccionar con otros compuestos silanos portadores de al menos una función alcoxisilano tales como epoxialquiltrialcoxisilano, alquiltrialcoxisilanos, tetraalcoxisilanos, ...

5

[0133] Estos compuestos pueden ponerse en reacción en fase orgánica o fase acuosa.

[0134] En el caso de recubrimientos de tipo poliuretano o poliurea, los coproductos de reacción con los compuestos de la invención pueden ser:

10

- Poli(ti)oles acrílicos derivados de la polimerización de compuestos monómeros portadores de dobles enlaces activados tales como acrilatos o metacrilatos de (ciclo)alquilos o de hidroxialquilos

- Poliaminas acrílicas

15

- Polímeros de poli(ti)oles o poliaminas de poliésteres obtenidos de la policondensación de un diácido o diéster o carbonato con un diol o un aminoalcohol

- Polímeros de poli(ti)oles policarbonatos

20

- Compuestos de polisiloxanos que incluyen unidades de alquilos portadores de funciones hidroxilo y/o amino y/o tio de poliaminas

- Poliéteres portadores de funciones hidroxilo y/o aminas y/o tioles funciones hidroxilo

25

- Compuestos poliprénicos con funciones hidroxiladas o ácidos carboxílicos

- Alcoxisilanos

30 - O compuestos polímeros con funciones hidroxilo, tioles o aminas enmascaradas temporalmente. A modo de ejemplo de estas funciones enmascaradas se pueden citar las iminas, los dioxolanos, los acetales, etc...

[0135] La síntesis de estos polímeros y los monómeros constitutivos de estos polímeros son conocidos en gran medida por el experto en la materia. A modo de ejemplos de monómeros portadores de doble enlaces se pueden citar acrilatos y metacrilato de n-butilo, de ciclohexilo, de metilo, de isopropilo, de terc-butilo, acrilamida y metacrilamida así como sus derivados alquilados en N, ácidos acrílico y metacrílico, estireno, butadieno, los derivados vinilados.

35

[0136] Como ejemplos no limitativos de monómeros de la reacción de policondensación se pueden citar ácido adípico, ácido succínico, glutárico, dodecanodioico, ácido ftálico, los ésteres de estos diácidos, los carbonatos de alquileo tales como carbonato de metilo, carbonato de etilo, carbonato de propileno o de etileno, los dioles tales como los butanodioles, los hexanodioles, los ciclohexanodioles, ...

40

[0137] A modo de ejemplo de compuestos poliéteres o polímeros epoxídicos se puede citar el óxido de etileno, o de propileno.

45

[0138] Compuestos tales como pigmentos, aditivos de reología, catalizadores y cargas diversas pueden añadirse a las formulaciones para aportar las propiedades buscadas.

50 **[0139]**

Los ejemplos siguientes son representativos de la invención.

Definiciones y métodos analíticos:

[0140] Un agente de enmascaramiento conocido es un compuesto de hidrógeno móvil cuyo compuesto de adición con una función isocianato alifática lineal presenta una temperatura de liberación igual como máximo a 180 °C.

55

PRUEBA CON OCTANOL - definiciones

[0141]

Temperatura de "liberación" (o de "desbloqueo"): es la temperatura más baja a la que el agente de enmascaramiento del isocianato enmascarado es desplazado en una altura de 9/10 (redondeo matemático) por un monoalcohol primario (el alcohol primario es en general octanol).

Vida útil en almacenamiento: Para asegurarse una buena vida útil en almacenamiento, es preferible elegir funciones isocianato enmascaradas cuya prueba con octanol muestre una "liberación" a 80 °C, ventajosamente a 90 °C, igual como máximo al 90 %.

10

Progreso de la reacción: Se considera que la reacción se ha completado si se ha realizado en más del 90 %.

MODO OPERATIVO

15 **[0142]** En un tubo, tipo SCHOTT, con agitación magnética, se cargan aproximadamente 5 mmol en equivalente de NCO enmascarado protegido para evaluar.

[0143] Se añaden de 2,5 a 3 ml de dicloro-1,2-benceno (disolvente) y el equivalente de octanol-1 (5 mmol, o bien 0,61 g y en su caso con el catalizador para prueba con el grupo de enmascaramiento).

20

[0144] A continuación se lleva el medio de reacción a la temperatura de ensayo. Se calienta entonces durante 6 h a la temperatura de ensayo, de manera que desbloquee y haga así reactivas las funciones isocianato. Una vez terminada la reacción, se elimina el disolvente por destilación al vacío y se analiza el residuo en RMN, masa e infrarrojo. A partir de estos datos, se evalúa el porcentaje de función isocianato enmascarada condensada con octanol-1.

25

Dosificación de las funciones isocianato:

[0145] Se usa el método normalizado de dosificación de las funciones isocianato mediante el método llamado de la dibutilamina. Dosificación de retorno mediante una solución valorada de HCl, de la N,N-dibutilamina no consumida por la reacción con las funciones isocianato de la mezcla para dosificar. La diferencia entre la N,N-dibutilamina que ha reaccionado y la cantidad introducida permite medir el valor en funciones isocianato de la mezcla para dosificar.

30

35 Determinación de Mn y Mw de los polímeros:

[0146] Se usa cromatografía de permeación de gel como método de determinación de las masas moleculares medias en número y en peso. Para calibrar las columnas de permeación de gel se usan patrones de poliestireno de peso molecular conocido. El disolvente de elución usado es un buen disolvente de los polímeros patrón y de los polímeros para analizar. Se elige teniendo en cuenta las restricciones aportadas por el método de detección de los polímeros (refractometría o análisis por absorción ultravioleta o análisis por infrarrojo). Este disolvente se elige entre éteres tales como tetrahidrofurano, derivados clorados tales como diclorometano, ...

40

[0147] Se compara el volumen de elución de los polímeros para analizar con los volúmenes de elución de los polímeros patrón y se deduce así la masa molecular. Los oligómeros sometidos a elución constitutivos de la mezcla para analizar pueden recuperarse también por separado para análisis y caracterización por diversas técnicas de análisis estructural tales como RMN H1, RMN C13, infrarrojo, ...

45

Abreviaturas usadas:

50

[0148]

HDI: diisocianato de hexametileno

55 GPC: cromatografía por permeación de gel

DBA: N,N-dibutilamina

APTEO: aminopropiltrióxisilano

APTMO: aminopropiltrimetoxisilano

Ejemplos de síntesis

5

Ejemplo 1: Biuret de diisocianato de hexametileno (HDI) y de aminopropiltriethoxisilano (APTEO) CMI 1487

[0149] En un reactor de 3 l equipado con una agitación mecánica, ampollas de adición y un refrigerante, inertizado con nitrógeno, se introducen 1.680 g de diisocianato de hexametileno. El valor de NCO de partida es de 1,19. La temperatura del medio de reacción es de 18,5 °C. Se añaden entonces 456,5 g de aminopropiltriethoxisilano (APTEO) en una hora. La razón molar NCO/amina es de 10/1. Se observa una deriva exotérmica y la aparición de un precipitado blanco en el medio de reacción. Se aprovecha la reacción exotérmica para elevar la temperatura del medio de reacción a 100 °C. La temperatura del medio de reacción se eleva así progresivamente: al cabo de 10 minutos después de la adición, la temperatura del medio de reacción es de 25 °C, 43 °C después de 30 minutos, 93 °C después de 55 minutos. Al cabo de una hora, el precipitado observado es prácticamente soluble por completo en el medio de reacción. Desde el fin de la adición, se eleva la temperatura del medio de reacción a 140 °C por aportación de energía exterior. Después de dos horas de reacción a 140 °C el valor en funciones isocianato del medio de reacción es de 0,729 moles de NCO para 100 g de medio de reacción.

[0150] Se purifica entonces el medio de reacción mediante 2 destilaciones sucesivas de HDI monómero en un aparato de película delgada al vacío de 0,4 mbar y a 160 °C con un caudal de 900 g/hora para el primer paso y de 250 g/hora para el segundo paso.

[0151] Se recuperan 960 g de una composición de biuret de diisocianato de hexametileno (HDI) y de aminopropiltriethoxisilano (APTEO) con un rendimiento del orden del 45 %.

[0152] El valor de NCO es de 0,364 (es decir, aproximadamente 15,3 %) y la viscosidad es de 2.575 mPas a 25 °C.

[0153] El valor en silicio es del 3 % en peso.

[0154] El análisis RMN del protón en medio CDCL₃ produce la distribución de las funciones siguientes:

Unidad	Moles de unidades	% en peso de unidades
Suma de las unidades HDI	100	74,4
de las que es carbamato	1,3	1,4
de las que es alofanato	0,3	0,5
Unidad (EtO) ₃ Si(CH ₂) ₃ -N-	26	23,6

[0155] La distribución de las unidades de biuret es la siguiente y está medida en las señales siguientes de NH (a 7,5, 7,0 y 6,7 ppm)

Unidades	Desplazamiento químico	%
Biuret mixto HDI/(EtO) ₃ Si(CH ₂) ₃ -N-	7,5 ppm	49
Biuret verdadero de HDI	7,0 ppm	39
Urea	6,7 ppm	12

[0156] La unidad de biuret verdadero de HDI está constituida por tres cadenas de hexametileno enlazadas con la unidad de biuret por medio de nitrógenos.

[0157] El biuret mixto está constituido por dos cadenas de hexametileno de HDI y una cadena de propiltriethoxisilano enlazadas con la unidad de biuret por medio de nitrógenos. Se obtiene así una composición constituida por oligómeros de isocianatos de biurets de diferente grado de polimerización constituidos por compuestos oligómeros de biurets HDI y APTEO, de oligómeros de biuret verdadero de HDI y de compuestos constituidos por cadena de biuret verdadero de HDI y de biuret de HDI y APTEO.

[0158] La funcionalidad en función isocianato es por tanto ligeramente superior a 3 en la medida en que en el curso del procedimiento ha tenido lugar la formación de biuret verdadero de HDI que es trifuncional.

Ejemplo 2: Biuret de diisocianato de hexametileno (HDI) y de aminopropiltrimetoxisilano (APTMO) CMI 1489

[0159] Se procede como en el ejemplo 1 con la salvedad de que se usa APTMO en lugar de APTEO.

[0160] Se usa una razón molar NCO/NH₂ de 10. Se trabaja con 1.680 g de HDI y 370 g de APTMO.

[0161] La viscosidad de la composición final después de destilación del HDI es de 3.980 mPas a 25 °C y el valor de NCO es de 0,356, es decir, el 15 %. El valor en silicio es del 3,8 %.

[0162] El rendimiento recuperado es del 45 %, es decir, 924 g de composición final que presenta las características siguientes.

[0163] El análisis RMN del protón en medio CDCL₃ proporciona la distribución de las funciones siguientes:

Unidad	Moles de unidades	% en peso de unidades
Suma de las unidades HDI	100	70,2
de las que es carbamato	4,2	4
de las que es alofanato	0,7	1,2
Unidad (EtO) ₃ Si(CH ₂) ₃ -N-	28,7	24,6

[0164] La distribución de las unidades de biuret es la siguiente y se mide en las señales siguientes de NH (a 7,5, 7,0 y 6,7 ppm)

Unidades	Desplazamiento químico	%
Biuret mixto HDI/(EtO) ₃ Si(CH ₂) ₃ -N-	7,5 ppm	59
Biuret verdadero de HDI	7,0 ppm	30
Urea	6,7 ppm	11

Ejemplo 3: Biuret de diisocianato de hexametileno (HDI) y de aminopropiltrimetoxisilano (APTMO) (CMI 1539)

[0165] Se procede como en el ejemplo 2 en las mismas cantidades de producto pero modificando un poco las condiciones operativas, en particular el tiempo de calentamiento es de 3 h en lugar de 2 h.

[0166] Se obtienen 927 g de producto, es decir, un rendimiento del 45 % de valor de NCO de 0,342, es decir, el 14,4 % y de viscosidad de 5.420 mPas a 25 °C. El valor en silicio es del 3,5 %.

[0167] Se constata que el procedimiento es reproducible.

Ejemplo 4: Biuret de diisocianato de hexametileno (HDI) y de aminopropiltrimetoxisilano (APTMO) (CMI 1478)

[0168] Se procede como en el ejemplo 2 y 3 con la diferencia de que el lote se separa en dos antes de la destilación del monómero. Se purifican 1.010 g de producto por destilación del monómero HDI.

[0169] Se obtienen 430 g de producto, es decir, un rendimiento del 42,55 % de valor de NCO de 0,347, es decir, el 14,6% y de viscosidad de 5.090 mPas a 25 °C. El valor en silicio es del 2,5 %.

[0170] El análisis RMN del protón en medio CDCL₃ proporciona la distribución de las funciones siguientes:

Unidad	Moles de unidades	% en peso de unidades
Suma de las unidades HDI	100	70,5
De las que es monocarbamato de metilo y de HDI	2,7	2,2
De las que es alofanato de metilo y de HDI	0,6	0,9
Unidad (EtO) ₃ Si(CH ₂) ₃ -N-	29,7	25,5

[0171] La distribución de las unidades de biuret medida en las señales siguientes de NH (7,5, 7,0 y 6,7 ppm) es la siguiente:

Unidades	Desplazamiento químico	%
Biuret mixto HDI/(EtO) ₃ Si(CH ₂) ₃ -N-	7,5 ppm	63
Biuret verdadero de HDI	7,0 ppm	28
Urea	6,7 ppm	9

[0172] El análisis de la distribución oligomérica por permeación de gel proporciona la distribución siguiente:

Especies	% en peso
HDI monómero y NCO propiltrimetoxisilano	0,2
Monocarbamato de metilo y de HDI	0,4
Dímero verdadero de HDI	1
Monoalofanato de metilo y de HDI	0,6
Biuret mixto verdadero 2HDI/1(EtO) ₃ Si(CH ₂) ₃ -NH-	37,4
Dímero HDI - Biuret mixto verdadero 2HDI/1(EtO) ₃ Si(CH ₂) ₃ -NH-	1,8
Bis biuret mixto (3HDI-2(EtO) ₃ Si(CH ₂) ₃ -NH-)	23,2
Tris biuret mixto (4HDI-3(EtO) ₃ Si(CH ₂) ₃ -NH-) + cadena de biuret verdadero de HDI	16
Biuret mixto pesado (4HDI-3(EtO) ₃ Si(CH ₂) ₃ -NH-) + cadena de biuret verdadero de HDI	19,4

5 Ejemplo 5: Biuret de diisocianato de hexametileno (HDI) y de aminopropiltriethoxisilano (APEMO) (CMI 1460)

[0173] Se procede como en el ejemplo 1, con la salvedad de que la proporción NCO/NH₂ es de 7.

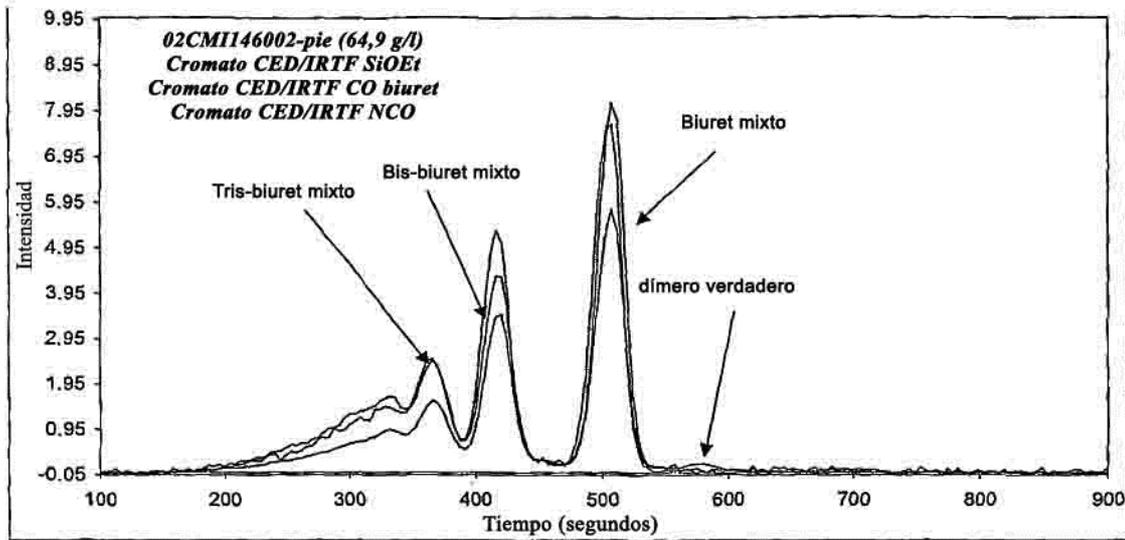
[0174] Se trabaja con 765 g de HDI y 287 g de APETO.

[0175] Después de purificación se obtienen 571 g, es decir, un rendimiento del 55 %.

[0176] El valor de NCO es de 0,317, es decir, el 13,3 % y de viscosidad de 6.790 mPas a 25 °C. El valor en silicio es del 3,5 %.

[0177] En la tabla mostrada a continuación se presenta el análisis de la distribución oligomérica

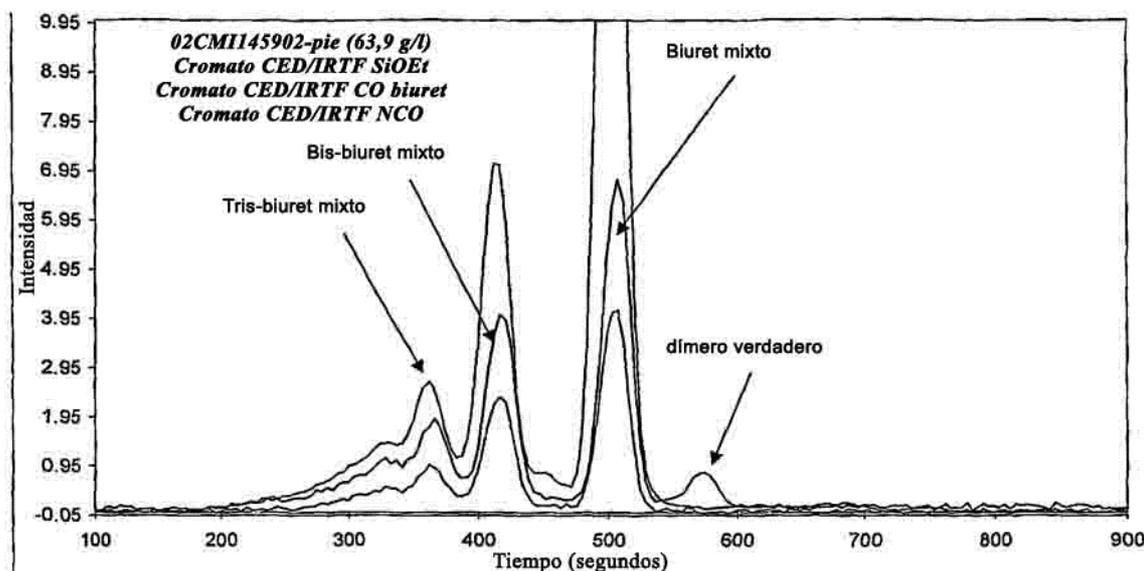
	02CMI146002 Pie
HDI	< 0,1
Carbamato de etilo y de HDI	0,3
Dímero HDI verdadero (carbamato traza)	0,5
Biuret mixto (función trímero traza)	30,0
Bis-biuret mixto (función dímero y trímero traza)	24,1
Tris-biuret mixto (función dímero y trímero traza)	16,5
Pesado (tetra-biuret mixto) (función dímero y trímero traza)	28,6



Ejemplo 6: Biuret de diisocianato de hexametileno (HDI) y de aminopropiltriethoxisilano (APEMO) (CMI 1459)

- 5 [0178] Se procede como en el ejemplo 1, con la diferencia de que la proporción NCO/NH₂ es de 10.
- [0179] Se trabaja con 840 g de HDI y 221 g de APETO.
- [0180] Después de purificación se obtienen 466 g, es decir, un rendimiento del 44 %.
- 10 [0181] El valor de NCO es de 0,359, es decir, el 15 % y de viscosidad de 2.850 mPas a 25 °C. El valor en silicio es del 3,35 %.
- [0182] El procedimiento es reproducible.
- 15 [0183] En la tabla mostrada a continuación se presenta el análisis de la composición

	02CMI145902 Pie
HDI	< 0,1
Carbamato de etilo y de HDI	0,3
Dímero HDI verdadero	1,2
Biuret mixto (función trímero traza)	38,4
Bis-biuret mixto (función dímero y trímero traza)	27,0
Tris-biuret mixto (función dímero y trímero traza)	14,9
Pesado (tetra-biuret mixto) (función dímero y trímero traza)	18,2



Ejemplo 7: Composición de poliuret y poliisocianurato con función trialcoxisilano (CMI 1479).

- 5 **[0184]** En un reactor de 3 l equipado con una agitación mecánica, ampollas de adición y un refrigerante, inertizado con nitrógeno, se introducen 1.010 g de composición del ejemplo 4. El valor de NCO del medio de reacción es del 30 % (0,716 de NCO para 100 g). Se lleva el medio de reacción a 110 °C y se introducen bajo agitación 10 g de hexametildisilazano (10% en peso). Se lleva la temperatura del medio de reacción a 140 °C en 50 minutos y se mantiene a esta temperatura durante 3 horas. La tasa de transformación de las funciones NCO se mide regularmente. Evoluciona del modo siguiente: el 8,9 % al cabo de 1 hora de reacción después de adición de HMDZ, el 10,6 % después de 1 h 30, el 14,8 % después de 2 h 30, el 16,8 % después de 3 horas. Se enfría el medio de reacción a 100 °C en 25 minutos y se añaden 4,6 g de butanol 1 al medio de reacción para detener la reacción de ciclotrimerización. A continuación se purifica el medio de reacción para eliminar el exceso de monómero. Se usa el mismo método de purificación que el descrito en el ejemplo 1.
- 10
- 15 **[0185]** Se obtienen 484 g de composición de poliuret poliisocianurato con unidades de alcoxisilano, es decir, un rendimiento del 47 %.
- [0186]** El valor de NCO es de 0,369, es decir, el 15,5 % en peso. La viscosidad es de 11.800 mPas a 25 °C.
- 20 **[0187]** A continuación se presenta la distribución oligomérica de la composición así obtenida.

Especies	% en peso
HDI monómero y NCO propiltrimetoxisilano	0,2
Monocarbamato de metilo y de HDI	0,4
Monocarbamato de metilo y de isocianato propiltrialcoxisilano	0,3
Dímero verdadero de HDI	1,8
Monoalofanato de metilo y de HDI	2
Mezcla de biuret mixto verdadero 2HDI/1(EtO) ₃ Si(CH ₂) ₃ -NH- y de trímero isocianurato verdadero de HDI y de trímero isocianurato verdadero de HDI y de isocianato propiltrialcoxisilano	32,3
Dímero HDI - Biuret mixto verdadero 2HDI/1(EtO) ₃ Si(CH ₂) ₃ -NH-	3,7
Bis biuret mixto (3HDI-2(EtO) ₃ Si(CH ₂) ₃ -NH-) y biuret mixto (3HDI-2(EtO) ₃ Si(CH ₂) ₃ -NH-) y con unidades isocianurato y dímero	19,3
Productos pesados constituidos por cadena de biuret mixto (4HDI-3(EtO) ₃ Si(CH ₂) ₃ -NH-), biuret verdadero de HDI, y que incluye unidades de isocianurato, dímero, carbamato y alofanato*	40
* Ver a continuación un ejemplo de estructuras de cadenas que incluyen unidades de biuret e isocianurato que comprenden unidades de alcoxisilano.	

[0188] El análisis RMN del protón en medio CDCL3 proporciona la distribución de las funciones siguientes:

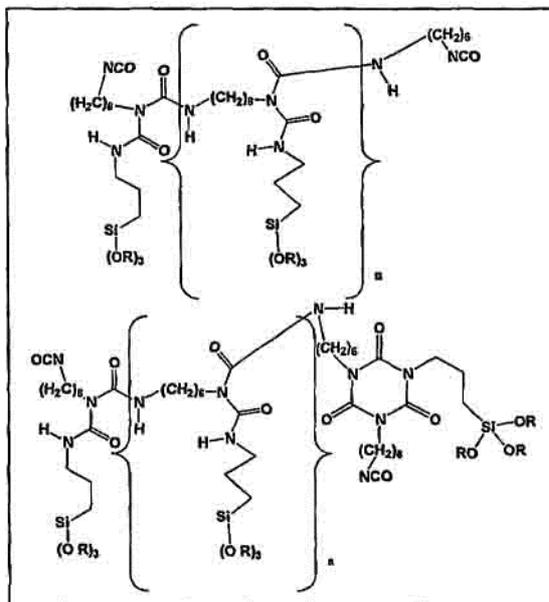
Unidad	Moles de unidades	% en peso de unidades
Suma de las unidades HDI	100	70,2
de las que es monocarbamato de metilo y de HDI	4,5	3,7
de las que es alofanato de metilo y de HDI	2,9	4,5
de las que es unidades de isocianurato de HDI	8,4	5,9
Unidad (EtO) ₃ Si(CH ₂) ₃ -N-	16,8	14,4
Suma de las unidades obtenidas del butanol (carbamato-alofanato)	3,6	1,1 %

[0189] La distribución de las unidades de biuret medida en las señales siguientes de NH (7,5, 7,0 y 6,7 ppm) es la siguiente:

Unidades	Desplazamiento químico	%
Biuret mixto HDI/(EtO) ₃ Si(CH ₂) ₃ -N-	7,5 ppm	39
Biuret verdadero de HDI	7,0 ppm	50
Urea	6,7 ppm	11

[0190] Ejemplo de estructuras de cadenas que incluyen unidades de biuret e isocianurato que incluyen unidades de alcoxilano no limitativo

10



[0191] **Ejemplos 8 a 10:** Ejemplos de funcionalización de compuestos de biuret de silano.

15 **Ejemplo 8:** Prepolímero de poliuretano polidimetilsiloxano con funciones trialkoxisilanos (CMI 1488)

[0192] Se cargan en un reactor 100 g de una composición del ejemplo 1 y 182 g de un aceite de silicona telequímica con 2 funciones hidroxipropilo (RHODORSIL V75). El valor en funciones isocianato es de 0,129.

20

La razón molar de funciones NCO/funciones OH es de 2.

[0193] Se calienta a 80 °C y se lleva un seguimiento del valor en funciones isocianato. Evoluciona de la manera siguiente:

25

- Después de 2 h 40 de reacción el valor es de 0,113, es decir, un consumo en funciones NCO del 12,4 %

- Después de 4 h de reacción el valor es de 0,097, es decir, un consumo en funciones NCO del 24,8 %

5 - Después de 9 h de reacción a 80 °C, el valor de NCO es de 0,066 (2,77 %), es decir, una tasa de transformación del 49 %.

[0194] Se obtiene así una composición de prepolímero de poliuret poliuretano polidimetilsiloxano con funciones trialcoxisilanos pendientes de valor de NCO del 2,77 %. El producto es un líquido viscoso.

10

[0195] Este producto se usa como material primario de adherencia para masillas de silicona.

Ejemplo 9: Polibiuret poliuretano con funciones trialcoxisilano (CMI 1491)

15 [0196] Se enmascaran las funciones isocianato de un compuesto del ejemplo 2 por metanol para obtener el carbamato de metilo correspondiente.

[0197] En un reactor se introducen 100 g de una composición del ejemplo 2 y 11,5 g de metanol, el valor de NCO es de 3,320. La proporción NCO / OH = 1

20

[0198] Se calienta durante 4 h a 60 °C, el valor de NCO medido es de 0,055. Después de 6 h más a 80 °C, el valor de NCO es de 0,017 moles de NCO para 100 g, es decir, el 0,71 %.

[0199] Se obtiene una composición de polibiuret con funciones trialcoxisilano de policarbamato de metilo.

25

[0200] Estos compuestos pueden usarse para ser reticulados con melaminas y permiten un mejor agarre de los pigmentos a la red así obtenida.

Ejemplo 10: Polibiuret poliurea con funciones de trialcoxisilanos mixtas (CMI 1491)

30

[0201] Se cargan en un reactor 100 g del ejemplo 1 y después se añaden en 15 minutos 67,3 g de aminopropiltrimetoxisilano. La proporción NCO/NH₂ es igual a 1. El valor en función NCO es de 0,218.

[0202] La reacción es exotérmica y la temperatura del medio de reacción se eleva a 100 °C. Después de 3 horas de reacción a 80 °C el valor en funciones NCO es de 0.

35

[0203] A continuación se lleva la masa de reacción a 100 °C.

[0204] Después de enfriamiento, la composición obtenida proporciona una pasta blanquecina no adherente.

40

Ejemplo 11: Polibiuret con funciones de trialcoxisilanos mixtas y con unidades acrílicas y con funciones de isocianatos libres (CMI 1491)

[0205] Esta composición es una composición útil para sistemas de triple sistema de reticulación

45

- Reticulación por medio de las funciones isocianato con compuestos de hidrógeno móvil, polioles, poliaminas

- Reticulación por técnica de radiación (reticulación bajo rayos UV o cañón de electrones) con otros monómeros reticulables que poseen dobles enlaces

50

- Reticulación con funciones de silanol o hidroxilo de materiales minerales (sílice, dióxido de titanio, circona) o alcoxisilanos.

[0206] Estos sistemas son por tanto interesantes para desempeñar el rol de agentes de copulación entre un material inorgánico y un material orgánico.

55

[0207] Se introducen en un reactor 100 g de composición del ejemplo 1 (valor de NCO de 0,364 mol de NCO para 100 g), 14,1 g de hidroxietilacrilato (HEA), es decir, 0,121 mol y 114 mg de BHT (bis-2,6-terc-butil-1-hidroxitolueno, es decir, 1.000 ppm con respecto a HEA).

[0208] Se calienta a 80 °C durante 12 horas.

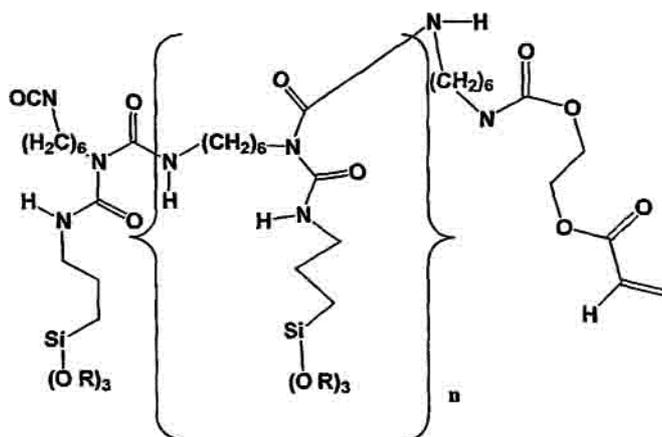
[0209] Se mide el valor de NCO y evoluciona del modo siguiente:

- 5 - Después de 2 h 30, el valor de NCO es de 0,266, es decir, una tasa de transformación en NCO del 16,6 %
 - Después de 4 h 30, el valor de NCO es de 0,239, es decir, una tasa de transformación en NCO del 25,1 %
 10 - Después de 6 h el valor de NCO es de 0,227, es decir, una tasa de transformación en NCO del 29 %
 - Después de 11 h el valor de NCO es de 0,219, es decir, una tasa de transformación en NCO del 31,3 %
 - Después de 12 h el valor de NCO es de 0,215, es decir, una tasa de transformación en NCO del 32,6 %.

15 [0210] El valor de NCO teórico calculado es de 0,213 mol de NCO para 100 g.

[0211] De este modo, la reacción se detiene y la composición así obtenida es una composición líquida que presenta un valor en función NCO del 9 % y un valor en silicio del 2,6 %.

20 [0212] Uno de los compuestos de la composición obtenida puede así escribirse del modo siguiente



25 **Ejemplo comparativo 1:**

[0213] En un reactor equipado como en el ejemplo 1, se introducen 100 g de TOLONATE HDT (poliisocianurato de HDI comercializado por la empresa RHODIA) de valor en funciones NCO de 0,52 mol para 100 g. Se dejan pasar 115 g de aminopropiltriethoxisilano (es decir, 0,52 moles) en 1 hora. La proporción NCO/NH₂ es de 30 1.

[0214] Se observa una precipitación inmediata de urea del TOLONATE HDT y de aminopropiltriethoxisilano con desprendimiento de una intensa exotermia. La mezcla se vuelve difícil de agitar.

35 [0215] El producto es un sólido que es difícil de manipular y que es poco soluble en disolventes orgánicos tales como Solvesso y ésteres.

Ejemplo comparativo 2:

40 [0216] Se procede como en el ejemplo comparativo 1, con la diferencia de que se usa aminopropiltrimetoxisilano (93 g) como silano. Se obtienen así compuestos que precipitan y que son escasamente solubles en los disolventes orgánicos.

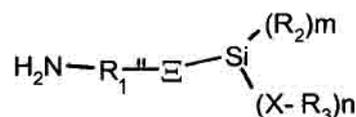
Resultados de aplicación obtenidos con los compuestos de la invención.

[0217] Los compuestos de la invención se han usado con éxito en 4 campos de aplicación:

- Recubrimientos de pinturas y barnices
- 5
- Masillas de siliconas y materiales primarios de adhesión en diferentes superficies
 - Neumáticos pesados
- 10
- Recubrimiento de fibra de poliamida

REIVINDICACIONES

1. Composición de poliisocianato que comprende al menos dos compuestos oligoméricos distintos que incluyen al menos tres unidades y como máximo 5 unidades elegidas entre las unidades de fórmula (I) y las unidades diamino y al menos una función elegida entre las funciones isocianato y entre las derivadas de las mismas, uno de dichos compuestos incluye al menos dos unidades de fórmula (I) y otro incluye al menos dos unidades diamino, caracterizada porque la unidad de la fórmula (I) es la siguiente:



10

En la que E representa un enlace simple;

En la que R₁ representa una cadena de hidrocarburos lineal o ramificada de 2 a 20 átomos de carbono, siendo dicha cadena de hidrocarburos alifática, aromática o aralquilo, interrumpida en su caso por heteroátomos;

15

En la que m representa un número entero comprendido en el intervalo cerrado 0 y 3, ventajosamente al menos igual a 2, preferentemente a 3;

En la que n representa un número entero comprendido en el intervalo cerrado 1 a 3; con la condición de que m + n = 3;

20

En la que R₂ es una cadena de hidrocarburos de 1 a 20 átomos de carbono preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono pudiendo esta cadena de hidrocarburos ser alifática, lo que comprende el aralquilo, o aromática; lineal o ramificada interrumpida en su caso por heteroátomos, pudiendo la cadena R₂ ser de tipo alquileo si los dos carbonos terminales de esta cadena están enlazados con silicio;

25

En la que R₃ una cadena de hidrocarburos de 1 a 20 átomos de carbono preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono pudiendo esta cadena de hidrocarburos ser alifática o aromática o aralquilo, lineal o ramificada interrumpida en su caso por heteroátomos, pudiendo la cadena R₃ ser de tipo alquileo si los dos carbonos terminales de esta cadena están enlazados a dos grupos X llevados por el mismo átomo de silicio,
X = O o S.

30

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada porque** la proporción entre las unidades de aminoalquilsilano y las unidades de diamina es al menos igual al 15 %.

35

3. Composición según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada porque** dichos compuestos oligoméricos representan cada uno al menos el 3%, ventajosamente al menos el 5 %, preferentemente al menos el 8 %.

4. Composición según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** dichos compuestos oligoméricos representan cada uno como máximo, 2/3, ventajosamente, preferentemente 1/3 en masa de la composición.

40

5. Composición según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** dichas funciones que proceden de funciones isocianato se eligen entre las funciones carbamato, uretidindiona, isocianurato, biuret, alofanato.

6. Composición según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** dichos compuestos son compuestos de función biuret.

45

7. Composición según las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** su contenido en funciones biuret (>N-CO-N(-)-CO-N< MM = 84) es al menos igual al 5 %, ventajosamente el 8 %, preferentemente el 10 %.

50

8. Composición según las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** su contenido en funciones biuret (>N-CO-N(-)-CO-N< MM = 84) es igual como máximo al 20 %, ventajosamente el 18 %, preferentemente el 16 %.

9. Composición según las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** presenta un contenido en funciones isocianato (libres o enmascaradas) al menos igual al 5 %, ventajosamente el 8 %, preferentemente el 10

55

%, más preferentemente el 12 %.

10. Composición según las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** presenta un contenido en funciones de isocianatos libres al menos igual al 5 %, ventajosamente el 8 %, preferentemente el 10 %, más preferentemente el 12 %.

11. Composición según las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** presenta un contenido en funciones isocianato enmascaradas al menos igual al 5 %, ventajosamente el 8 %, preferentemente el 10 %, más preferentemente el 12 %.

10

12. Composición según las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada porque** presenta una viscosidad igual como máximo a 6.000 mPa·s.

13. Composición según las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada porque** incluye como máximo el 2 %, ventajosamente como máximo el 1 %, preferentemente como máximo el 0,5 % en masa de isocianato monómero (diisocianatoalcano).

14. Composición según las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizada porque** incluye como máximo el 2 %, ventajosamente como máximo el 1 %, preferentemente como máximo el 0,5 % en masa de isocianatoalquilsilano (correspondiente a aminoalquilsilano).

20