

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 767**

51 Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/78 (2006.01)

C08G 71/04 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2008 E 08011828 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.02.2016 EP 2014692**

54 Título: **Poliisocianatos que contienen grupos alofanato y silano**

30 Prioridad:

13.07.2007 DE 102007032666

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

04.05.2016

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**LAAS, HANS-JOSEF y
HALPAAP, REINHARD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 568 767 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

Poliisocianatos que contienen grupos alofanato y silano

5 La invención se refiere a poliisocianatos que contienen grupos alofanato y silano, a un procedimiento para su preparación y a su uso como componente de partida en la preparación de plásticos de poliuretano, en particular como componente reticulante en barnices y revestimientos de poliuretano.

10 Las mezclas de poliisocianato que contienen grupos alcoxisilano se conocen desde hace mucho tiempo. Tales productos que, aparte del grupo isocianato, contienen una segunda estructura reactiva, es decir, con capacidad de reticulación, se han empleado en el pasado en distintos sistemas y aplicaciones de poliuretano para la consecución de propiedades especiales, por ejemplo, para la mejora de la adherencia, la resistencia a agentes químicos o rayado de revestimientos.

Por ejemplo, el documento WO 03/054049 describe silanos con funcionalidad isocianato, preparados a partir de poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos pobres en monómeros y aminopropiltrimetoxisilanos secundarios como agente adherente para adhesivos de fusión de poliuretano.

15 También según la enseñanza del documento JP-A 2005015644 se puede mejorar mediante el empleo de poliisocianatos modificados con aminopropilalcoxisilanos N-sustituidos, es decir, secundarios o prepolímeros de isocianato la adherencia de adhesivos y selladores.

20 El documento EP-B 0 994 139 reivindica productos de reacción de poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos con cantidades en defecto de ésteres de ácido aspártico con funcionalidad alcoxisilano, tal como se describen en el documento EP 0 596 360 como reactantes para compuestos con funcionalidad isocianato y, dado el caso, polieteralcoholes de poli(óxido de etileno) como aglutinantes para revestimientos que reticulan en humedad de un componente, adhesivos o selladores con endurecimiento acelerado.

25 Los productos de reacción de poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos con cantidades en defecto de ésteres de ácido aspártico con funcionalidad alcoxisilano o aminoalquilsilanos secundarios se describen también en el documento WO 02/058569 como componentes reticulantes para imprimadores de adherencia de poliuretano de dos componentes.

El documento EP-B 0 872 499 describe barnices de poliuretano de dos componentes acuosos que contienen como componente reticulante compuestos que presentan grupos isocianato y alcoxisililo. El empleo de estos poliisocianatos especiales conduce a revestimientos con una resistencia al agua mejorada con un brillo al mismo tiempo elevado.

30 Los poliisocianatos modificados de forma hidrófila y, por tanto, fácilmente emulsionables, que contienen grupos alcoxisilano se han mencionado asimismo también como componentes reticulantes para dispersiones acuosas de 2 componentes de barniz y adhesivo (por ejemplo documento EP-A 0 949 284).

35 Recientemente se han propuesto para la mejora de la resistencia al rayado de barnices claros o protectores de automóviles de PUR de 2 componentes, termocurables, que contienen disolvente productos de reacción de poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos con *N,N*-bis-(trialcoxisililpropil)-aminas como componente reticulante (documento EP 1 273 640).

40 Todas estas mezclas de poliisocianato que contienen grupos silano tienen en común que se preparan mediante reacción en parte de poliisocianatos no modificados o prepolímeros de poliisocianato con silanos organofuncionales que contienen grupos reactivos frente a grupos isocianato, por ejemplo, silanos con funcionalidad mercapto, aminoalquilsilanos primarios, aminoalquilsilanos *N*-alquil-sustituidos secundarios o ésteres de ácido aspártico con funcionalidad alcoxisilano.

45 Sin embargo, una modificación de este tipo conduce de forma obligada a una reducción de la funcionalidad isocianato media en relación con la de los poliisocianatos de partida empleados, lo que se manifiesta con mayor intensidad cuanto mayor sea el contenido pretendido de silano en el producto de reacción. En la práctica, en las aplicaciones que se han mencionado anteriormente tales como, por ejemplo, barnices o adhesivos, para la consecución de una elevada densidad de red, no obstante, precisamente se desean reticulantes de poliisocianato con la mayor funcionalidad isocianato posible.

50 Además, con un grado creciente de modificación aumenta también la viscosidad de los productos a causa de los grupos tiuretano y en particular urea introducidos en la molécula, por lo que los poliisocianatos que contienen grupos silano conocidos hasta ahora, por norma general, se pueden emplear solo mediante el uso de considerables cantidades de disolventes orgánicos en forma disuelta.

Otra desventaja de los procedimientos de preparación conocidos hasta ahora para tales productos es que la reacción de poliisocianatos con silanos organofuncionales reactivos frente a isocianatos conduce a una distribución estadística de las funciones silano a lo largo de la mezcla de poliisocianatos oligomérica. Aparte de los

5 poliiisocianatos funcionalizados con silano deseados, en la mezcla de reacción está presente también siempre poliiisocianato de partida no modificado así como, en una medida creciente con un grado en aumento de modificación, moléculas que llevan como grupos reactivos exclusivamente grupos silano, completamente libres de isocianato. Esto conduce en el uso de tales productos como reticulantes en sistemas de poliuretano a una distribución heterogénea de las unidades silano en el armazón del polímero y, por tanto, no al mejor nivel posible de propiedades.

10 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención era poner a disposición nuevos poliiisocianatos que contuviesen grupos silano, que no se vieses afectados por las desventajas del estado de la técnica. Estos nuevos poliiisocianatos deberían llevar en cada molécula ambas funcionalidades, es decir, grupos isocianato y silano, presentar al mismo tiempo elevadas funcionalidades isocianato medias y, a pesar de esto, bajas viscosidades.

Este objetivo se ha podido resolver con la facilitación de los siguientes poliiisocianatos modificados de acuerdo con la invención, descritos a continuación con mayor detalle, o del procedimiento para su preparación.

15 La presente invención se basa en la sorprendentemente observación de que los hidroxiiuretanos o hidroxiamidas que contienen grupos silano, que se pueden obtener mediante reacción de aminoalquilsilanos con carbonatos cíclicos o lactonas con apertura del anillo, se pueden hacer reaccionar con cantidades en exceso de diisocianatos monoméricos fácilmente hasta dar alofanatopoliisocianatos estables en almacenamiento, de color claro, que se caracterizan por bajas viscosidades incluso con elevadas funcionalidades isocianato y elevados contenidos en silano.

20 El objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de poliiisocianatos que contienen grupos alofanato mediante reacción

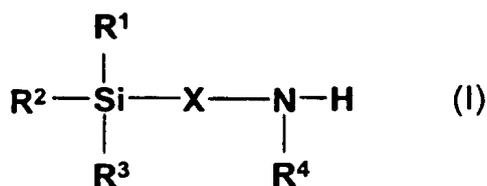
A) de al menos un hidroxiiuretano y/o hidroxiamida, obtenible por la reacción de aminosilanos con carbonatos cíclicos o lactonas, que presenta grupos silano con una cantidad en exceso molar en relación con los grupos con reactividad NCO del componente A) de

25 B) al menos un diisocianato con grupos isocianato unidos de forma alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática y, dado el caso, posterior retirada del exceso que no ha reaccionado de diisocianato.

El objeto de la invención son también los poliiisocianatos que contienen grupos alofanato y silano que se pueden obtener según este procedimiento así como a su uso como componentes de partida en la preparación de plásticos de poliuretano, en particular como componente reticulante en barnices y revestimientos de poliuretano.

30 Los compuestos de partida A) para el procedimiento de acuerdo con la invención son productos discrecionales de reacción de aminosilanos con carbonatos cíclicos o lactonas.

Los aminosilanos adecuados para la preparación de los compuestos de partida A) son, por ejemplo, aquellos de Fórmula general (I)



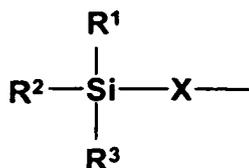
en la que

35 R^1, R^2 y R^3 representan restos iguales o distintos y representan, respectivamente, un resto saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o aromático o aralifático, dado el caso, sustituido con hasta 18 átomos de carbono que puede contener, dado el caso, hasta 3 heteroátomos de la serie oxígeno, azufre, nitrógeno,

40 X representa un resto orgánico lineal o ramificado con al menos 2 átomos de carbono que puede contener, dado el caso, hasta 2 grupos imino (-NH-)

y

R^4 representa hidrógeno, un resto saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o aromático o aralifático, dado el caso, sustituido con hasta 18 átomos de carbono o un resto de Fórmula



en la que R^1 , R^2 , R^3 y X tienen el significado que se ha indicado anteriormente.

Son aminosilanos adecuados por ejemplo, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropiletildietoxisilano, 3-aminopropildietildietoxisilano, 3-aminopropildiisopropilettoxisilano, 3-aminopropiltriopoxisilano, 3-aminopropiltributoxisilano, 3-aminopropilfenildietoxisilano, 3-aminopropilfenildimetoxisilano, 3-aminopropiltris(metoxietoxietoxi)silano, 2-aminoisopropiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltriethoxisilano, 4-aminobutilmetildimetoxisilano, 4-aminobutilmetildietoxisilano, 4-aminobutiltildimetoxisilano, 4-aminobutiltildietoxisilano, 4-aminobutildimetilmetoxisilano, 4-aminobutilfenildimetoxisilano, 4-aminobutilfenildietoxisilano, 4-amino(3-metilbutil)metildimetoxisilano, 4-amino(3-metilbutil)metildietoxisilano, 4-amino(3-metilbutil)trimetoxisilano, 3-aminopropilfenilmetil-n-propoxisilano, 3-aminopropilmetildibutoxisilano, 3-aminopropildietilmetilsilano, 3-aminopropilmetilbis(trimetilsiloxi)silano, 11-aminoundeciltrimetoxisilano, N-metil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminoisobutilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltris(2-etilhexoxi)silano, N-(6-aminohexil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-bencil-N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, bis(3-trimetoxisililpropil)amina, bis(3-triethoxisililpropil)amina, (aminoetilaminometil)-feniltrimetoxisilano, N-vinilbencil-N-(2-aminoetil)-3-aminopropilpolisiloxano, N-vinilbencil-N(2-aminoetil)-3-aminopropilpolisiloxano, 3-ureidopropiltriethoxisilano, 3-(m-aminofenoxi)-propiltrimetoxisilano, m- y/o p-aminofeniltrimetoxisilano, 3-(3-aminopropoxi)-3,3-dimetil-1-propeniltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetilbis(trimetilsiloxi)-silano, 3-aminopropiltris(trimetilsiloxi)-silano, 3-aminopropilpentametildisiloxano o mezclas discrecionales de tales aminosilanos.

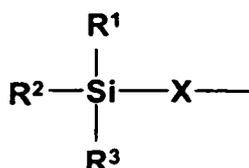
Los aminosilanos preferentes para la preparación del componente de partida A) son aquellos de Fórmula general (I) en la que

R^1 , R^2 y R^3 representan restos iguales o distintos y representan, respectivamente, un resto saturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático con hasta 6 átomos de carbono que, dado el caso, puede contener hasta 3 átomos de oxígeno,

X representa un resto alquileo lineal o ramificado con 2 a 10 átomos de carbono que puede contener, dado el caso, hasta 2 grupos imino (-NH-)

y

R^4 representa hidrógeno, un resto saturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático con hasta 6 átomos de carbono o un resto de Fórmula



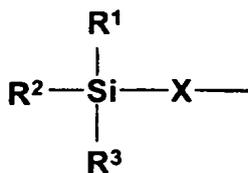
en la que R^1 , R^2 , R^3 y X tienen el significado que se ha indicado anteriormente.

Preferentemente representan

R^1 , R^2 y R^3 respectivamente restos alquilo con hasta 6 átomos de carbono y/o restos alcoxi que contienen hasta 3 átomos de oxígeno, a condición de que al menos uno de los restos R^1 , R^2 y R^3 se refiera a un resto alcoxi de este tipo,

X a un resto alquileo lineal o ramificado con 3 o 4 átomos de carbono y

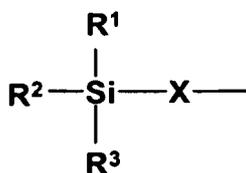
R^4 a hidrógeno, un resto metilo o un resto de Fórmula



en la que R¹, R², R³ y X tienen el significado que se ha indicado anteriormente.

De forma particularmente preferente representan

- 5 R¹, R² y R³ respectivamente metilo, metoxi y/o etoxi, a condición de que al menos uno de los restos R¹, R² y R³ se refiera a un resto metoxi o etoxi,
- X a un resto propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-) y
- R⁴ a hidrógeno, un resto metilo o un resto de Fórmula



en la que R², R³ y X tienen el significado que se ha indicado anteriormente.

- 10 Los aminosilanos particularmente preferentes son 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano y/o 3-aminopropilmetildietoxisilano.

En la preparación de los compuestos de partida A) para el procedimiento de acuerdo con la invención se hacen reaccionar los aminosilanos mencionados con carbonatos cíclicos y/o lactonas discrecionales con apertura de anillo.

- 15 Son carbonatos cíclicos adecuados en particular aquellos con 3 o 4 átomos de carbono en el anillo que, dado el caso, también pueden estar sustituidos tales como, por ejemplo, 1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de etileno, CE), 4-cloro-1,3-dioxolan-2-ona, 4,5-dicloro-1,3-dioxolan-2-ona, 4-metil-1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de propileno, CP), 4-etil-1,3-dioxolan-2-ona, 4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-ona, 4,4-dimetil-1,3-dioxolan-2-ona, 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de glicerina), 4-fenoximetil-1,3-dioxolan-2-ona, 1,3-dioxan-2-ona (carbonato de trimetileno), 5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona, 5-metil-5-propil-1,3-dioxan-2-ona, 5-etil-5-(hidroximetil)-1,3-dioxan-2-ona (carbonato de TMP), 4-isopropil-5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona (carbonato de 2,2,4-trimetil-pentan-1,3-diol), 4-*terc*-butil-5-metil-1,3-dioxan-2-ona (carbonato de 2,4,4-trimetil-pentan-1,3-diol), 2,4-dioxaspiro[5.5]un-decan-3-ona (ciclohexan-1,1-dimetanolspirocarbonato) o mezclas discrecionales de tales carbonatos cíclicos. Son carbonatos cíclicos preferentes carbonato de etileno y/o carbonato de propileno.

- 25 Son lactonas adecuadas, por ejemplo, aquellas con 3 a 6 átomos de carbono en el anillo, que pueden estar sustituidas también dado el caso, tales como, por ejemplo, β-propiolactona, β-butirolactona, α-metil-γ-butirolactona, γ-valerolactona, γ-fenil-γ-butirolactona, α,α-difenil-γ-butirolactona, γ-hexalactona (γ-caprolactona), γ-heptalactona, γ-octalactona, γ-nonalactona, γ-decalactona, γ-undecalactona, γ-dodecalactona, γ-metil-γ-decanolactona, α-acetil-γ-butirolactona, δ-valerolactona, δ-hexanolactona, δ-octanolactona, δ-nonanolactona, δ-decalactona, δ-undecalactona, δ-tridecalactona, δ-tetradecalactona, γ-etil-γ-butil-5-valerolactona, octahidrocumarina, ε-capro-lactona, γ-fenil-ε-caprolactona, ε-decalactona o mezclas discrecionales de tales lactonas. Son lactonas preferentes β-propiolactona, γ-butirolactona, γ-valerolactona, γ-caprolactona y/o ε-caprolactona.

- La preparación de los compuestos de partida A) mediante reacción de los aminosilanos mencionados con los carbonatos cíclicos o las lactonas en sí es conocida y se puede realizar, por ejemplo, según los procedimientos descritos en los documentos SU 295764, US 4 104 296, EP-B 0 833 830 o WO 98/18844. A este respecto, en general, los reactantes se llevan a reaccionar entre sí a temperaturas de 15 a 100 °C, preferentemente de 20 a 60 °C en cantidades equimolares. Pero también es posible que uno de los componentes, por ejemplo, el aminosilano o el carbonato cíclico o la lactona, se emplee en una cantidad en exceso molar, sin embargo, preferentemente en un exceso de como máximo el 10 % en moles, de forma particularmente preferente de como máximo al 5 % en moles. Los compuestos de partida A) con funcionalidad hidroxil que se pueden obtener de este modo, que contienen en el caso del empleo de carbonatos cíclicos grupos uretano, en el caso del empleo de lactonas grupos amida, por norma general representan líquidos incoloros de baja viscosidad.

Como compuestos de partida B) para el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados diisocianatos discrecionales con grupos isocianato unidos de forma alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática que se pueden

preparar según procedimientos discrecionales, por ejemplo, mediante fosgenación o por vía sin fosgeno, por ejemplo, mediante escisión de uretano. Son diisocianatos de partida adecuados, por ejemplo, los del intervalo de peso molecular de 140 a 400 g/mol, tales como, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianato-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metilciclohexano, 1,3-diisocianato-4-metilciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforonadiisocianato; IPDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)-ciclohexano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-2,2',5,5'-tetra-metil-1,1'-bi(ciclohexilo), 1,8-diisocianato-*p*-mentano, 1,3-diisocianato-adamantano, 1,3-dimetil-5,7-diisocianatoadamantano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)benzeno, 1,3- y 1,4-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benzeno (TMXDI), carbonato de bis(4-(1-isocianato-1-metiletil)fenilo), 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluendiisocianato así como mezclas discrecionales de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato y naftilen-1,5-diisocianato así como mezclas discrecionales de tales diisocianatos. Otros diisocianatos asimismo adecuados se encuentran, además, por ejemplo en Justus Liebigs Annalen der Chemie volumen 562 (1949) pág. 75 - 136.

Como componente de partida B) se prefieren los diisocianatos mencionados con grupos isocianato unidos de forma alifática y/o cicloalifática.

Los componentes de partida B) particularmente preferentes para el procedimiento de acuerdo con la invención son 1,6-diisocianatohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano o mezclas discrecionales de estos diisocianatos.

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención, los hidroxietanos y/o hidroxiamidas A) que presentan grupos silano se hacen reaccionar con los diisocianatos B) a temperaturas de 40 a 200 °C, preferentemente de 60 a 180 °C, con observación de la relación de equivalentes de grupos isocianato a grupos reactivos frente a isocianatos de 4:1 a 50:1, preferentemente de 5:1 a 30:1, hasta dar alofanatopoliisocianatos.

En el sentido de la presente invención, a este respecto, como "grupos reactivos frente a isocianatos" aparte de los grupos hidroxilo del componente A) y los grupos uretano que se forman a partir de esto mediante reacción NCO/OH de forma intermedia en el caso del uso de hidroxietanos se consideran también los grupos uretano contenidos ya en su interior, ya que los mismos en las condiciones de reacción continúan reaccionando también hasta dar grupos alofanato.

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo de forma no catalizada como alofanatación inducida térmicamente. Preferentemente se emplean para acelerar la reacción de alofanatación, no obstante, catalizadores adecuados. En este caso se trata de los catalizadores de alofanatación conocidos habituales, por ejemplo, de carboxilatos de metal, quelatos de metal o aminas terciarias del tipo descrito en el documento GB-A-0 994 890, de agentes de alquilación del tipo descrito en el documento US-A-3 769 318 o de ácidos fuertes tal como están descritos a modo de ejemplo en el documento EP-A-0 000 194.

Son catalizadores de alofanatación adecuados, en particular, compuestos de cinc, tales como, por ejemplo, estearato de cinc (II), *n*-octanoato de cinc (II), 2-etil-1-hexanoato de cinc (II), naftenato de cinc (II) o acetato de cinc (II), compuestos de estaño, tales como, por ejemplo, *n*-octanoato de estaño (II), 2-etil-1-hexanoato de estaño (II), laurato de estaño (II), óxido de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimaleato de dibutilestaño o diacetato de diocilestaño, compuestos de zirconio, tales como, por ejemplo, 2-etil-1-hexanoato de zirconio (IV), neodecanoato de zirconio (IV), naftenato de zirconio (IV) o acetato de cinc (II), compuestos de manganeso, cobalto o níquel así como ácidos fuertes, tales como, por ejemplo, ácido trifluoroacético, ácido sulfúrico, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, ácido fosfórico o ácido perclórico o mezclas discrecionales de estos catalizadores.

Son catalizadores adecuados, a pesar de ser menos preferentes, para el procedimiento de acuerdo con la invención también aquellos compuestos que, aparte de la reacción de alofanatación, catalizan también la trimerización de grupos isocianato con formación de estructuras isocianurato. Tales catalizadores están descritos, por ejemplo, en el documento EP-A-0 649 866 página 4, línea 7 a página 5, línea 15.

Son catalizadores preferentes para el procedimiento de acuerdo con la invención compuestos de cinc y/o zirconio del tipo que se ha mencionado anteriormente. Es muy particularmente preferente el uso de *n*-octanoato de cinc (II), 2-etil-1-hexanoato de cinc (II) y/o estearato de cinc (II), *n*-octanoato de zirconio (IV), 2-etil-1-hexanoato de zirconio (IV) y/o neodecanoato de zirconio (IV).

Estos catalizadores se emplean, si es que se emplean, en el procedimiento de acuerdo con la invención en una cantidad del 0,001 al 5 % en peso, preferentemente del 0,005 al 1 % en peso en relación con el peso total de los reactantes A) y B) y se pueden añadir tanto antes del comienzo de la reacción como en cualquier momento de la reacción.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente sin disolvente. Pero, dado el caso, se pueden usar también disolventes adecuados inertes frente a los grupos reactivos de los componentes de partida. Son disolventes adecuados, por ejemplo, los disolventes de barniz habituales en sí conocidos tales como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de monometiléter o -etiléter de etilenglicol, 2-acetato de 1-metoxipropilo, acetato de 3-metoxi-*n*-butilo, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, clorobenceno, aguarrás, compuestos aromáticos sustituidos superiores tales como están en el mercado, por ejemplo, con las denominaciones Solventnaphtha, Solvesso®, Isopar®, Nappar® (Deutsche EXXON CHEMICAL GmbH, Köln, DE) y Shellsol® (Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn, DE), sin embargo también disolventes tales como diacetato de propilenglicol, dimetiléter de dietilenglicol, dimetiléter de dipropilenglicol, acetato de etil- y butiléter de dietilenglicol, *N*-metilpirrolidona y *N*-metilcaprolactama o mezclas discretionales de tales disolventes.

En una posible forma de realización, en el procedimiento de acuerdo con la invención se dispone el diisocianato de partida B) o una mezcla de distintos diisocianatos de partida, dado el caso, con gas inerte, tal como, por ejemplo, nitrógeno y, dado el caso, en presencia de un disolvente adecuado del tipo mencionado a una temperatura entre 20 y 100 °C. A continuación se añade el compuesto de partida A) con funcionalidad hidroxilo en la cantidad que se ha indicado anteriormente y se ajusta la temperatura de reacción para la uretanación, dado el caso, mediante una medida adecuada (calentamiento o enfriamiento) a una temperatura de 30 a 120 °C, preferentemente de 50 a 100 °C. Después de la reacción de uretanación, es decir, cuando se ha conseguido el contenido de NCO correspondiente a una reacción completa en teoría de grupos isocianato e hidroxilo, se puede iniciar la alofanación por ejemplo sin adición de un catalizador mediante calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura de 140 a 200 °C. Preferentemente, sin embargo, para la aceleración de la reacción de la alofanación se emplean catalizadores adecuados del tipo que se ha mencionado anteriormente, siendo suficientes, dependiendo del tipo y la cantidad del catalizador empleado, temperaturas en el intervalo de 60 a 140 °C, preferentemente de 80 a 120 °C.

En otra forma de realización posible del procedimiento de acuerdo con la invención se añade mediante mezcla el catalizador que, dado el caso, se tiene que usar también al componente silano A) y/o al componente diisocianato B) ya antes del comienzo de la reacción en sí. En este caso reaccionan los grupos uretano que se forman de manera intermedia y contenidos en el caso del empleo de hidroxiuretanos A) ya en los mismos espontáneamente de forma adicional hasta dar la estructura de alofanato deseada. En este tipo de la conducción monoetápica de reacción, los diisocianatos de partida B) que contienen, dado el caso, el catalizador se disponen, dado el caso, en gas inerte, tal como por ejemplo nitrógeno y, dado el caso, en presencia de un disolvente adecuado del tipo mencionado, por norma general a temperaturas óptimas para la alofanación en el intervalo de 60 a 140 °C, preferentemente de 80 a 120 °C, y se hacen reaccionar con el componente silano A) que contiene, dado el caso, el catalizador.

Pero también es posible añadir el catalizador a la mezcla de reacción en un momento discrecional durante la reacción de uretanación. En esta forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se ajusta para la reacción de uretanación pura que se desarrolla antes de la adición del catalizador por norma general una temperatura en el intervalo de 30 a 120 °C, preferentemente de 50 a 100 °C. Después de la adición de un catalizador adecuado se lleva a cabo la reacción de alofanación finalmente a temperaturas de 60 a 140 °C, preferentemente de 80 a 120 °C.

El transcurso de la reacción se puede seguir en el procedimiento de acuerdo de la invención mediante determinación por ejemplo por titulación del contenido de NCO. Después de alcanzar el contenido pretendido de NCO, preferentemente cuando el grado de alofanación (es decir, la parte porcentual que se puede calcular a partir del contenido de NCO de los grupos uretano que han reaccionado hasta dar grupos alofanato, que se forman de los grupos hidroxilo del componente A) de forma intermedia así como ya contenidos en el caso del empleo de hidroxiuretanos A) en los mismos) de la mezcla de reacción asciende al menos al 80 %, de forma particularmente preferente al menos al 90 %, de forma muy particularmente preferente después de la alofanación completa, se termina la reacción. Esto se puede realizar con una conducción de la reacción meramente térmica, por ejemplo, mediante enfriamiento de la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Con el caso del uso conjunto preferente de un catalizador de alofanación del tipo mencionado se detiene la reacción, no obstante, en general mediante la adición de venenos de catalizador adecuados, por ejemplo, cloruros de ácido tales como cloruro de benzoilo o dicloruro de isoftaloilo.

Preferentemente, la mezcla de reacción a continuación se libera mediante destilación en capa fina con alto vacío, por ejemplo, a una presión inferior a 1,0 mbar, preferentemente inferior a 0,5 mbar, de forma particularmente preferente inferior a 0,2 mbar, en condiciones lo más cuidadosas posibles, por ejemplo, a una temperatura de 100 a 200 °C, preferentemente de 120 a 180 °C, de constituyentes volátiles (diisocianatos monoméricos en exceso, dado el caso en la preparación de los compuestos de partida A) carbonatos cíclicos o lactonas empleados en exceso, dado el caso disolventes usados también y, en caso de prescindir del empleo de un veneno de catalizador, dado el caso, catalizador activo).

Los destilados que se producen que, aparte de los diisocianatos de partida monoméricos que no han reaccionado, dado el caso, contienen carbonatos cíclicos o lactonas empleados en exceso y, dado el caso, disolvente usado también así como, en el caso de prescindir del empleo de un veneno de catalizador, catalizador activo, se pueden usar sin problemas para una nueva oligomerización.

En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se separan los constituyentes volátiles mencionados mediante extracción con disolventes inertes frente a grupos isocianato adecuados, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos tales como pentano, hexano, heptano, ciclopentano o ciclohexano del producto de oligomerización.

5 Independientemente del tipo del tratamiento se obtienen como productos del procedimiento de acuerdo con la invención poliisocianatos transparentes de color claro que presentan por norma general índices cromáticos inferiores a 200 APHA, preferentemente inferiores a 100 APHA, de forma particularmente preferente inferiores a 80 APHA, una funcionalidad NCO media de 2,0 a 5,0, preferentemente de 2,4 a 4,8, de forma particularmente preferente de 3,0 a 4,5 y un contenido de NCO del 6,0 al 20,5 % en peso, preferentemente del 10,0 al 18,0 % en peso, de forma particularmente preferente del 12,0 al 17,0 % en peso. En el caso del empleo de catalizadores de alofanatación selectivos prácticamente están exentos de productos secundarios, tales como, por ejemplo, isocianuratos, es decir, que en prácticamente cada molécula aparte de la función isocianato está presente adicionalmente al menos un grupo silano.

10 Los alofanatopoliisocianatos de acuerdo con la invención representan materiales de partida valiosos para la preparación de plásticos de poliuretano según el procedimiento de poliadición de isocianato.

A causa de su viscosidad comparativamente baja en relación con poliisocianatos modificados con silano del estado de la técnica, se pueden emplear sin disolvente, pero en caso necesario se pueden diluir también con disolventes habituales, por ejemplo, los disolventes de barniz que se han mencionado anteriormente, inertes, que, dado el caso, se tienen que usar también en el procedimiento de acuerdo con la invención, sin enturbiamiento. Los alofanatopoliisocianatos modificados con silano de acuerdo con la invención son adecuados, de manera excelente, como endurecedores para barnices de poliuretano de dos componentes en los que como compuestos polihidroxílicos están presentes los polioléteres, poliolésteres, poliolcarbonatos y/o poli(ac)rilatos habituales como reactantes para los poliisocianatos. Los reactantes particularmente preferentes para los productos de procedimiento de acuerdo con la invención son poli(ac)rilatos que presentan grupos hidroxilo, es decir, polímeros o copolímeros de ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico, dado el caso, con estireno u otros monómeros olefinicamente insaturados copolimerizables.

En general, los agentes de revestimiento formulados con los alofanatopoliisocianatos modificados con silano de acuerdo con la invención, en los que se pueden incluir, dado el caso, los coadyuvantes y aditivos habituales en el sector de los barnices tales como, por ejemplo, coadyuvantes de nivelado, pigmentos de color, cargas o agentes de matizado, poseen ya con secado a temperatura ambiente buenas propiedades en cuanto a técnica de barnizado. Evidentemente, sin embargo, se pueden secar también en condiciones forzadas a mayor temperatura o mediante calcinación a temperaturas de hasta 260 °C.

Para controlar la velocidad de endurecimiento se pueden usar también en la formulación de los agentes de revestimiento catalizadores adecuados, por ejemplo, los catalizadores habituales en la química de isocianatos, tales como, por ejemplo, *terc*-aminas tales como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, *N,N*-endoetilenpiperazina, *N*-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, *N,N*-dimetilaminociclohexano, *N,N'*-dimetilpiperazina o sales de metal tales como cloruro de hierro (III), cloruro de cinc, 2-etilcaproato de cinc, octanoato de estaño (II), caproato de etilo de estaño (II), dilaurato de dibutilestaño (IV), 2-etil-hexanoato de bismuto (III), octoato de bismuto (II) o glicolato de molibdeno. Además se pueden usar también catalizadores que aceleran la hidrólisis y la condensación de grupos alcoxisilano o su reacción con los grupos hidroxilo de los componentes de poliol empleados como aglutinante. Tales catalizadores son, aparte de los catalizadores de isocianato que se han mencionado anteriormente, por ejemplo, también ácidos tales como, por ejemplo, ácido *p*-toluenosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido acético, ácido trifluoroacético y fosfato de dibutilo, bases tales como, por ejemplo, amidinas *N*-sustituidas tales como 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) y 1,5-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), pero también sales de metal o compuestos organometálicos tales como, por ejemplo, titanato de tetraisopropilo, titanato de tetrabutilo, acetato de acetilo de titanio (IV), acetato de acetilo de aluminio, triflato de aluminio o triflato de estaño.

Evidentemente, los alofanatopoliisocianatos modificados con silano de acuerdo con la invención se pueden emplear también en forma bloqueada con los agentes de bloqueo en sí conocidos por la química de poliuretanos en combinación con los aglutinantes de barniz que se han mencionado anteriormente o componentes de aglutinante de barniz en el sentido de sistemas de calcinación de PUR de un componente. Son agentes de bloqueo adecuados, por ejemplo, éster de dietilo de ácido malónico, éster acetoacético, cetonas cíclicas activadas tales como, por ejemplo, ciclopentanon-2-carboximetiléster y -carboxietiléster, oxima de acetona, oxima de butanona, ϵ -caprolactama, 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol, dimetil-1-2,4-triazol, imidazol, bencil-*terc*-butilamina o mezclas discretionales de estos agentes de bloqueo.

Por tanto, el objeto de la invención también es el uso de los poliisocianatos que contienen grupos alofanato de acuerdo con la invención para la preparación de poliisocianatos bloqueados con agentes de bloqueo conocidos por la química de poliuretanos así como los propios poliisocianatos bloqueados resultantes a partir de esto.

5 Los productos del procedimiento de acuerdo con la invención se pueden combinar también con poliaminas, tales como, por ejemplo, los derivados de ácido poliaspártico conocidos por el documento EP-B 0 403 921 o también aquellas poliaminas cuyos grupos amino están presentes en forma bloqueada, tales como, por ejemplo, policetiminas, polialdiminas u oxazolanos. De estos grupos amino bloqueados se producen bajo la influencia de humedad grupos amino libres y en el caso de los oxazolanos también grupos hidroxilo libres que reaccionan con reticulación de los grupos isocianato de los alofanatopoliisocianatos modificados con silano.

10 Los alofanatopoliisocianatos modificados con silano de acuerdo con la invención también son adecuados como componentes reticulantes para aglutinantes o componentes de aglutinante que están presentes disueltos o dispersados en agua con grupos reactivos frente a grupos isocianato, en particular, grupos hidroxilo alcohólicos, en la preparación de sistemas acuosos de poliuretano de dos componentes. A este respecto, a causa de su baja viscosidad se pueden emplear como tales, es decir, en forma hidrófoba, o también en forma modificada de forma hidrófila según procedimientos conocidos, por ejemplo, de acuerdo con los documentos EP-B 0 540 985, EP-B 0 959 087 o EP-B 1 287 052.

15 Dado el caso se pueden añadir a los sistemas de revestimiento formulados con los alofanatopoliisocianatos modificados con silano de acuerdo con la invención también compuestos silano hidrolizables adicionales discretionales tales como, por ejemplo, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltrietoxisilano, etiltrietoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, isobutiltrietoxisilano, octiltrietoxisilano, octiltrietoxisilano, (3-glicidiloxipropil)metildietoxisilano, (3-glicidiloxipropil)-trimetoxisilano, feniltrietoxisilano o feniltrietoxisilano, o mezclas de tales compuestos silano como reactantes.

20 En todas las combinaciones de barniz, los productos del procedimiento de acuerdo con la invención y el reactante están presentes en tales cantidades que para cada grupo isocianato, dado el caso, bloqueado se le asignan de 0,5 a 3, preferentemente de 0,6 a 2,0, de forma particularmente preferente de 0,8 a 1,6 grupos reactivos frente a isocianatos, dado el caso, bloqueados.

25 Dado el caso, las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención se pueden añadir mediante mezcla en cantidades subordinadas sin embargo también a aglutinantes de barniz no funcionales para la consecución de propiedades muy especiales, por ejemplo, como aditivo para mejorar la adherencia.

30 Como bases para los revestimientos formulados con ayuda de los alofanatopoliisocianatos modificados con silano de acuerdo con la invención se consideran sustratos discretionales tales como, por ejemplo, metal, madera, vidrio, piedra, materiales cerámicos, hormigón, plásticos duros y flexibles, materiales textiles, cuero y papel que, antes del revestimiento, dado el caso, también se pueden proveer de imprimaciones habituales.

Por lo tanto, otros objetos de la presente invención son agentes de revestimiento que contienen los poliisocianatos que llevan grupos alofanato de acuerdo con la invención, así como los sustratos revestidos con estos agentes de revestimiento.

Ejemplos

35 Todas las indicaciones de porcentaje se refieren, a menos que se indique de otro modo, al peso. La determinación de los contenidos de NCO se realizó según DIN EN ISO 11909.

Todas las mediciones de la viscosidad se realizaron con un reómetro Physica MCR 51 de la empresa Anton Paar Germany GmbH (Ostfildern) según DIN EN ISO 3219.

40 Los índices cromáticos de Hazen se establecieron en un colorímetro LICO 400 de la empresa Hach Lange GmbH, Düsseldorf.

Los números de OH indicados en el caso de los compuestos de partida A) se calcularon a partir del peso molecular que se obtiene en teoría con la estructura ideal (producto de adición 1:1).

Preparación de los compuestos de partida A)

Hidroxuretano A1) que presenta grupos silano

45 Se dispusieron 221 g (1,0 mol) de 3-aminopropiltrietoxisilano a temperatura ambiente en nitrógeno seco. A esto se añadieron con agitación en el intervalo de 15 min 88 g (1,0 mol) de carbonato de etileno, calentándose la mezcla a causa del calor de reacción liberado inicialmente hasta 34 °C y, a continuación, se siguió agitando sin más calentamiento durante 18 horas a temperatura ambiente. Una titulación con amina con HCl 1 N mostró una conversión del 99,8 %.

50 Se obtuvo 2-hidroxietil[3-(trietoxisilil)propil]uretano en forma de líquido incoloro.

Viscosidad (23 °C)	60 mPas
Número de OH (cal.):	181 mg KOH/g
Peso molecular (cal.):	309 g/mol

Hidroxiuretano A2) que presenta grupos silano

179 g (1,0 mol) de 3-aminopropiltrimetoxisilano y 88 g (1,0 mol) de carbonato de etileno se hicieron reaccionar entre sí según el procedimiento descrito para el compuesto de partida A1). La conversión (titulación con amina con HCl 1 N) después de 18 horas ascendió al 99,6 %.

- 5 Se obtuvo 2-hidroxietil[3-(trimetoxisilil)propil]uretano en forma de líquido incoloro.

Viscosidad (23 °C)	245 mPas
Número de OH (cal.):	210 mg KOH/g
Peso molecular (cal.):	267 g/mol

Hidroxiuretano A3) que presenta grupos silano

- 10 221 g (1,0 mol) de 3-aminopropiltriethoxisilano y 102 g (1,0 mol) de carbonato de propileno se hicieron reaccionar entre sí según el procedimiento descrito para el compuesto de partida A1). La conversión (titulación con amina con HCl 1 N) después de 18 horas ascendió al 99,9 %.

Se obtuvo una mezcla de 2-hidroxipropil[3-(triethoxisilil)propil]uretano y 2-hidroxi-1-metiletil[3-(triethoxisilil)propil]uretano en forma de líquido incoloro.

- 15
- | | |
|------------------------|--------------|
| Viscosidad (23 °C) | 86 mPas |
| Número de OH (cal.): | 171 mg KOH/g |
| Peso molecular (cal.): | 323 g/mol |

Hidroxiuretano A4) que presenta grupos silano

- 20 179 g (1,0 mol) de 3-aminopropiltrimetoxisilano y 102 g (1,0 mol) de carbonato de propileno se hicieron reaccionar entre sí según el procedimiento descrito para el compuesto de partida A1). La conversión (titulación con amina con HCl 1 N) después de 18 horas ascendió al 99,7 %.

Se obtuvo una mezcla de 2-hidroxipropil[3-(trimetoxisilil)propil]uretano y 2-hidroxi-1-metiletil[3-(trimetoxisilil)propil]uretano en forma de líquido incoloro.

- 25
- | | |
|------------------------|--------------|
| Viscosidad (23 °C) | 326 mPas |
| Número de OH (cal.): | 199 mg KOH/g |
| Peso molecular (cal.): | 281 g/mol |

Hidroxiamida A5) que presenta grupos silano

- 30 221 g (1,0 mol) de 3-aminopropiltriethoxisilano y 86 g (1,0 mol) de γ -butirolactona se hicieron reaccionar entre sí según el procedimiento descrito para el compuesto de partida A1). La conversión (titulación con amina con HCl 1 N) después de 18 horas ascendió al 99,4 %.

Se obtuvo 4-hidrox-N-[3-(triethoxisilil)propil]butanamida en forma de líquido incoloro.

Viscosidad (23 °C)	326 mPas
Número de OH (cal.):	199 mg KOH/g
Peso molecular (cal.):	281 g/mol

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

- 35 Se mezclaron 1680 g (10,0 mol) de hexametildiisocianato (HDI) a una temperatura de 80 °C con nitrógeno seco con 309 g (1,0 mol) del hidroxiuretano A1) que presenta grupos silano y se agitaron durante 3 horas hasta que se hubo conseguido un contenido de NCO del 40,1 % correspondiente a una uretanicación completa. A continuación, la mezcla de reacción se calentó a 95 °C y se añadieron 0,5 g de 2-etil-1-hexanoato de cinc (II) como catalizador de alofanatación. A causa de la reacción que comienza de forma exotérmica, la temperatura de la mezcla aumentó hasta 110 °C. Después de aproximadamente 30 min, el contenido de NCO de la mezcla de reacción ascendió al 35,9 %. El catalizador se desactivó mediante la adición de 1 g de cloruro de benzoilo y el HDI monomérico que no había reaccionado se separó a una temperatura de 130 °C y una presión de 0,1 mbar en el evaporador de capa fina. Se obtuvieron 789 g de un alofanato-poliisocianato claro prácticamente incoloro con los siguientes datos característicos:

Contenido de NCO:	13,7 %	
HDI monomérico:	0,03 %	
Viscosidad (23 °C):	1270 mPas	
Índice cromático (APHA):	19 Hazen	
Funcionalidad NCO	> 3	(calculado)
Contenidos de grupos silano	9,6 %	(calculado como SiO ₃ ; peso en moles = 76 g/mol)

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar 1680 g (10,0 mol) de HDI con 267 g (1,0 mol) del hidroxietano A2) que presentaba grupos silano. La reacción de alofanatación se inició con un contenido de NCO del 41,0 % mediante adición de 0,5 g de 2-etil-1-hexanoato de cinc (II). Después de alcanzar un contenido de NCO del 36,7 % se detuvo la mezcla de reacción con un 1 g de cloruro de benzoilo y se trató como se describe en el Ejemplo 1. Se obtuvieron 690 g de un alofanato-poliisocianato claro prácticamente incoloro con los siguientes datos característicos:

Contenido de NCO	14,2 %	
HDI monomérico:	0,06 %	
Viscosidad (23 °C):	3050 mPas	
Índice cromático (APHA):	19 Hazen	
Funcionalidad NCO	> 3	(calculado)
Contenidos de grupos silano	11,0 %	(calculado como SiO ₃ ; peso en moles = 76 g/mol)

Ejemplo 3 (comparación, análogo al documento WO 03/054049)

660 g (3,61 equiv.) de un poliisocianatopoliisocianato a base de HDI con un contenido de NCO del 23,0 % con una funcionalidad NCO de 3,2, un contenido de HDI monomérico del 0,1 % y una viscosidad a 23 °C de aproximadamente 1200 mPas se mezclaron con nitrógeno seco a una temperatura de 100 °C en el intervalo de 30 min con 340 g (1,45 mol) de *N*-(*n*-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano y a continuación se agitaron durante 2 horas hasta que se hubo alcanzado un contenido de NCO del 9,1 %, correspondiente a una conversión completa. Se obtuvo un poliisocianato que contenía grupos silano en forma de resina de alta viscosidad incolora con los siguientes datos característicos:

Contenido de NCO	9,1 %	
HDI monomérico:	0,03 %	
Viscosidad (23 °C):	183.000 mPas	
Índice cromático (APHA):	37 Hazen	
Funcionalidad NCO	1,9	(calculado)
Contenidos de grupos silano	11,0 %	(calculado como SiO ₃ ; peso en moles = 76 g/mol)

Ejemplo 4 (comparación, análogo al documento WO 02/058569)

500 g (2,58 equiv.) de un poliisocianatopoliisocianato a base de HDI con un contenido de NCO del 21,7 % con una funcionalidad NCO de 3,5, un contenido de HDI monomérico del 0,1 % y una viscosidad a 23 °C de aproximadamente 3000 mPas se mezclaron en nitrógeno seco a una temperatura de 80 °C en el intervalo de 30 min con 500 g (1,42 mol) de éster de dietilo de ácido *N*-(3-trimetoxisililpropil)aspártico, preparado según el Ejemplo 5 del documento EP 0 596 360, y a continuación se agitaron durante 2 horas hasta que se hubo alcanzado un contenido de NCO del 4,9 %, correspondiente a una conversión completa. Se obtuvo un poliisocianato que contenía grupos silano en forma de resina de alta viscosidad incolora con los siguientes datos característicos:

Contenido de NCO	4,9 %	
HDI monomérico:	0,03 %	
Viscosidad (23 °C):	127.000 mPas	
Índice cromático (APHA):	65 Hazen	
Funcionalidad NCO	1,6	(calculado)
Contenidos de grupos silano	aproximadamente 10,8 %	(calculado como SiO ₃ ; peso en moles = 76 g/mol)

La comparación muestra que los poliisocianatos que contenían grupos silano de acuerdo con la invención del Ejemplo 1 y 2 con un contenido similar de grupos silano presentan un mayor contenido en isocianato, una funcionalidad NCO claramente mayor y, en particular, una viscosidad considerablemente menor que los poliisocianatos que contenían grupos silano de los Ejemplos comparativos 3 y 4.

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)

Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, 1680 g (10,0 mol) de HDI se hicieron reaccionar con 323 g (1,0 mol) del hidroxietano A3) que presentaba grupos silano. La reacción de alofanatación se inició con un contenido de NCO del 39,8 % mediante adición de 0,5 g de 2-etil-1-hexanoato de cinc (II). Después de alcanzar un contenido de NCO del 35,6 % se detuvo la mezcla de reacción con 1 g de cloruro de benzoilo y se trató como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtuvieron 740 g de un alofanato-poliisocianato claro prácticamente incoloro con los siguientes datos característicos:

Contenido de NCO	13,5 %	
HDI monomérico:	0,28 %	
Viscosidad (23 °C):	1680 mPas	
Índice cromático (APHA):	22 Hazen	
Funcionalidad NCO	> 3	(calculado)
Contenidos de grupos silano	10,3 %	(calculado como SiO ₃ ; peso en moles = 76 g/mol)

Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención)

5 Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, 3360 g (20,0 mol) de HDI se hicieron reaccionar con 281 g (1,0 mol) del hidroxietano A4) que presentaba grupos silano. La reacción de alofanatación se inició con un contenido de NCO del 45,0 % mediante adición de 0,5 g de 2-etil-1-hexanoato de cinc (II). Después de alcanzar un contenido de NCO del 42,7 % se detuvo la mezcla de reacción con 1 g de cloruro de benzoilo y se trató como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtuvieron aproximadamente 705 g de un alofanato-poliisocianato claro prácticamente incoloro con los siguientes datos característicos:

Contenido de NCO	14,6 %	
HDI monomérico:	0,21 %	
Viscosidad (23 °C):	2630 mPas	
Índice cromático (APHA):	19 Hazen	
Funcionalidad NCO	> 3	(calculado)
Contenidos de grupos silano	10,8 %	(calculado como SiO ₃ ; peso en moles = 76 g/mol)

10

Ejemplo 7 (de acuerdo con la invención)

15 Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, 1680 g (10,0 mol) de HDI se hicieron reaccionar con 307 g (1,0 mol) de la hidroxiamida A5) que presentaba grupos silano. La reacción de alofanatación se inició con un contenido de NCO del 39,8 % mediante adición de 0,5 g de 2-etil-1-hexanoato de cinc (II). Después de alcanzar un contenido de NCO del 35,6 % se detuvo la mezcla de reacción con 1 g de cloruro de benzoilo y se trató como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtuvieron 537 g de un alofanato-poliisocianato claro prácticamente incoloro con los siguientes datos característicos:

Contenido de NCO	12,1 %	
HDI monomérico:	0,08 %	
Viscosidad (23 °C):	5270 mPas	
Índice cromático (APHA):	24 Hazen	
Funcionalidad NCO	2,0	(calculado)
Contenidos de grupos silano	14,1 %	(calculado como SiO ₃ ; peso en moles = 76 g/mol)

Ejemplo 8 (de acuerdo con la invención)

20 Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, 2222 g (10,0 mol) de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI) se hicieron reaccionar con 309 g (1,0 mol) del hidroxietano A) que presentaba grupos silano. La reacción de alofanatación se inició con un contenido de NCO del 31,5 % mediante adición del 0,4 g de 2-etil-1-hexanoato de estaño (II). Después de alcanzar un contenido de NCO del 28,2 % se detuvo la mezcla de reacción con 1 g de cloruro de benzoilo y se separó el IPDI monomérico que no había reaccionado a una temperatura de 160 °C y una presión de 0,1 mbar en el evaporador de capa fina. Se obtuvieron 939 g de un alofanato-poliisocianato débilmente amarillo viscoso que, después de la disolución en 2-acetato de 1-metoxipropilo como solución al 70 por ciento presentaba los siguientes datos característicos:

25

Contenido de NCO	8,4 %	
IPDI monomérico:	0,33 %	
Viscosidad (23 °C):	940 mPas	(70 % en MPA)
Índice cromático (APHA):	31 Hazen	
Funcionalidad NCO	> 3	(calculado)
Contenido de grupos silano	aproximadamente 5,7 %	(calculado como SiO ₃ ; peso en moles = 76 g/mol)

Ejemplo 9 (comparación, análogo al documento EP-A 1273640)

30 500 g (1,39 equiv.) de un poliisocianatopoliisocianato a base de IPDI, al 70 por ciento disuelto en 2-acetato de 1-metoxi-propilo (MPA), con un contenido de NCO del 11,7 %, una funcionalidad NCO de 3,3, un contenido de IDPI monomérico del 0,3 % y una viscosidad a 23 °C de aproximadamente 5010 mPas se diluyeron con 42,9 g de MPA adicionales y se mezclaron en nitrógeno seco a una temperatura de 50 °C en el intervalo de una hora con 100,0 g

(0,23 mol) de bis(3-trietoxisililpropil)amina. A continuación se continuó agitando durante una hora hasta que se hubo alcanzado un contenido de NCO del 7,5 %, correspondiente a una conversión completa. Se obtuvo un poliisocianato que contenía grupos silano de color claro en forma de una solución al 70 por ciento en 2-acetato de 1-metoxipropilo que presentaba los siguientes datos característicos:

Contenido de NCO	7,5 %	
IPDI monomérico:	0,22 %	
Viscosidad (23 °C):	2170 mPas	(70 % en MPA)
Índice cromático (APHA):	26 Hazen	
Funcionalidad NCO	2,7	(calculado)
Contenidos de grupos silano	aproximadamente 5,6 %	(calculado como SiO ₃ ; peso en moles = 76 g/mol)

5 La comparación muestra que el IPDI-poliisocianato que contenía grupos silano de acuerdo con la invención del Ejemplo 8 con un contenido similar de grupos silano presenta un mayor contenido en isocianato, una funcionalidad NCO claramente mayor y una menor viscosidad que el poliisocianato que contenía grupos silano del Ejemplo comparativo 9.

10 **Ejemplo 10 (de acuerdo con la invención)**

De acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, 2620 g (10,0 mol) de 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano se hicieron reaccionar con 309 g (1,0 mol) del hidroxietano A) que presentaba grupos silano. La reacción de afofanatación se inició con un contenido de NCO del 37,2 % mediante adición de 0,4 g de 2-etil-1-hexanoato de estaño (II). Después de alcanzar un contenido de NCO del 24,4 % se detuvo la mezcla de reacción con 1 g de cloruro de benzoilo y el 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano monomérico que no había reaccionado se separó a una temperatura de 170 °C y una presión de 0,1 mbar en el evaporador de capa fina. Se obtuvieron 1043 g de un afofanato-poliisocianato amarillento viscoso que, después de la disolución en 2-acetato de 1-metoxipropilo como solución al 70 por ciento presentaba los siguientes datos característicos:

Contenido de NCO	7,2 %	
4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano monomérico:	0,41 %	
Viscosidad (23 °C):	1145 mPas	(70 % en MPA)
Índice cromático (APHA):	37 Hazen	
Funcionalidad NCO	> 3	(calculado)
Contenido de grupos silano	aproximadamente 5,1 %	(calculado como SiO ₃ ; peso en moles = 76 g/mol)

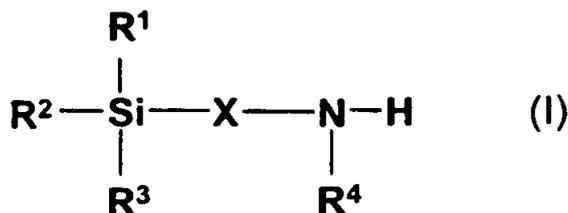
20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos que contienen grupos alofanato mediante reacción

- 5 A) de al menos un hidroxietano y/o una hidroxiamida, obtenibles por la reacción de aminosilanos con carbonatos cíclicos o lactonas, que presenta grupos silano con una cantidad en exceso molar en relación con los grupos con reactividad NCO del componente A) de
- B) al menos un diisocianato con grupos isocianato unidos de forma alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática y, dado el caso, posterior retirada del exceso de diisocianato que no ha reaccionado.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como componente A) se emplean productos de reacción de aminosilanos de Fórmula general (I)



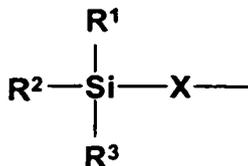
10

en la que

- 15 R^1 , R^2 y R^3 representan restos iguales o distintos y significan en cada caso un resto saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o uno aromático o aralifático dado el caso sustituido, que tiene hasta 18 átomos de carbono y que puede contener, dado el caso, hasta 3 heteroátomos de la serie de oxígeno, azufre, nitrógeno,
- X se representa un resto orgánico lineal o ramificado con al menos 2 átomos de carbono que puede contener, dado el caso, hasta 2 grupos imino (-NH-)

y

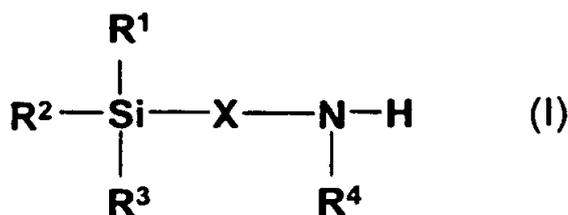
- 20 R^4 representa hidrógeno, un resto saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o uno aromático o aralifático dado el caso sustituido, que tienen hasta 18 átomos de carbono o un resto de Fórmula



en la que R^1 , R^2 , R^3 y X tienen el significado que se ha indicado anteriormente

con carbonatos cíclicos y/o lactonas.

- 25 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como componente A) se emplean productos de reacción de aminosilanos de Fórmula general (I)



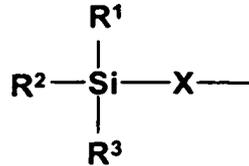
en la que

- 30 R^1 , R^2 y R^3 representan restos iguales o distintos y significan en cada caso un resto saturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático con hasta 6 átomos de carbono que puede contener, dado el caso, hasta 3 átomos de oxígeno,
- X representa un resto alquileo lineal o ramificado con 2 a 10 átomos de carbono que puede contener, dado

el caso, hasta 2 grupos imino (-NH-)

y

R⁴ representa hidrógeno, un resto saturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático con hasta 6 átomos de carbono o un resto de Fórmula



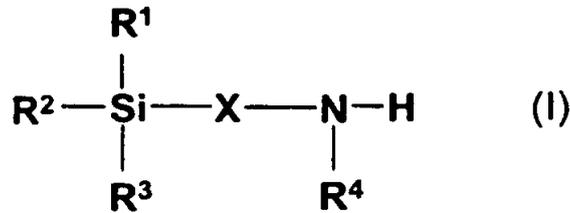
5

en la que R¹, R², R³ y X tienen el significado que se ha indicado anteriormente

con carbonatos cíclicos y/o lactonas.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como componente A) se emplean productos de reacción de aminosilanos de Fórmula general (I)

10



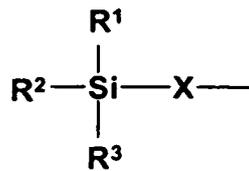
en la que

15

R¹, R² y R³ significan en cada caso restos alquilo con hasta 6 átomos de carbono y/o restos alcoxi que contienen hasta 3 átomos de oxígeno, a condición de que al menos uno de los restos R¹, R² y R³ se refiera a un resto alcoxi de este tipo,

X representa un resto alquilenol lineal o ramificado con 3 o 4 átomos de carbono y

R⁴ representa hidrógeno, un resto metilo o un resto de Fórmula

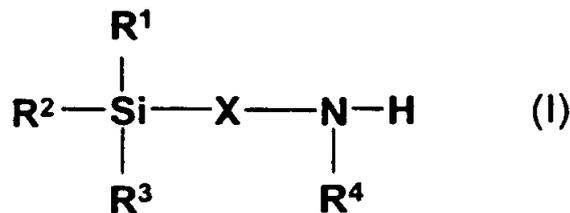


en la que R¹, R², R³ y X tienen el significado que se ha indicado anteriormente

20

con carbonatos cíclicos y/o lactonas.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como componente A) se emplean productos de reacción de aminosilanos de Fórmula general (I)

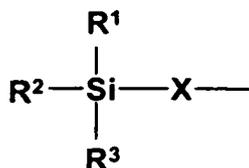


en la que

25

R¹, R² y R³ representan restos iguales o distintos y significan en cada caso metilo, metoxi o etoxi, a condición

de que al menos uno de los restos R^1 , R^2 y R^3 represente un resto metoxi o etoxi,
 X representa un resto propileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) y
 R^4 representa hidrógeno, un resto metilo o un resto de Fórmula



- 5 en la que R^1 , R^2 , R^3 y X tienen el significado que se ha indicado anteriormente con carbonatos cíclicos y/o lactonas.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como componente A) se emplean productos de reacción de aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrióxosilano, 3-aminopropil-metildimetoxisilano y/o 3-aminopropilmetildietoxisilano con carbonatos cíclicos y/o lactonas.
- 10 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** como componente A) se emplean productos de reacción de aminosilanos con carbonato de etileno y/o carbonato de propileno.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** como componente A) se emplean productos de reacción de aminosilanos con β -propiolactona, γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona y/o ϵ -caprolactona.
- 15 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** como componente B) se emplean diisocianatos con grupos isocianato unidos de forma alifática y/o cicloalifática.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** como componente B) se emplean 1,6-diisocianatohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodiecilohexilmetano o mezclas discrecionales de estos diisocianatos.
- 20 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** se lleva a cabo la reacción en presencia de un catalizador que acelera la formación de grupos alofanato.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** se emplean como catalizador de alofanatación carboxilatos de cinc y/o de zirconio.
- 25 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** se emplean como catalizador de alofanatación *n*-octanoato de cinc (II), 2-etil-1-hexanoato de cinc (II), estearato de cinc (II), *n*-octanoato de zirconio (IV), 2-etil-1-hexanoato de zirconio (IV) y/o neodecanoato de zirconio (IV).
14. Poliisocianatos que contienen grupos alofanato que se pueden obtener según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13.
- 30 15. Uso de los poliisocianatos que contienen grupos alofanato de acuerdo con la reivindicación 14 para la preparación de poliisocianatos bloqueados con éster de dietilo de ácido malónico, éster acetoacético, cetonas cíclicas activadas, oxima de acetona, oxima de butanona, ϵ -caprolactama, 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol, dimetil-1-2,4-triazol, imidazol, bencil-*terc*-butilamina o mezclas discrecionales de estos agentes de bloqueo.
- 35 16. Poliisocianatos que contienen grupos alofanato de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizados porque** están bloqueados con éster de dietilo de ácido malónico, éster acetoacético, cetonas cíclicas activadas, oxima de acetona, oxima de butanona, ϵ -caprolactama, 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol, dimetil-1-2,4-triazol, imidazol, bencil-*terc*-butilamina o mezclas discrecionales de estos agentes de bloqueo.
17. Uso de los poliisocianatos que contienen grupos alofanato de acuerdo con la reivindicación 14 como componentes de partida en la preparación de plásticos de poliuretano.
- 40 18. Agente de revestimiento que contiene poliisocianatos que llevan grupos alofanato de acuerdo con la reivindicación 14.
19. Sustratos revestidos con agentes de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 18.