

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 475**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18 (2006.01)
C08C 19/25 (2006.01)
C08L 83/00 (2006.01)
C08G 77/00 (2006.01)
C08K 5/548 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2015** E 15165590 (9)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017** EP 2947087

54 Título: **Silanos que contienen urea, procedimiento para su obtención y su empleo**

30 Prioridad:

15.05.2014 DE 102014209239

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

28.06.2017

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

RÖBEN, CAREN;
MOSER, RALPH y
MAYER, STEFANIE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 620 475 T3

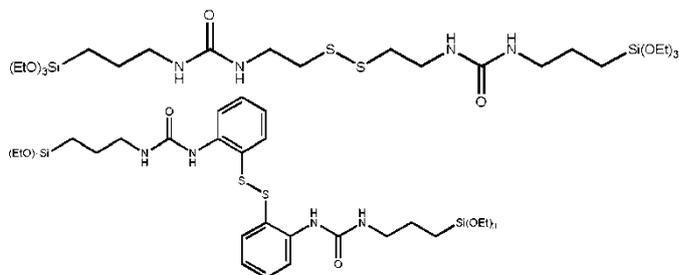
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

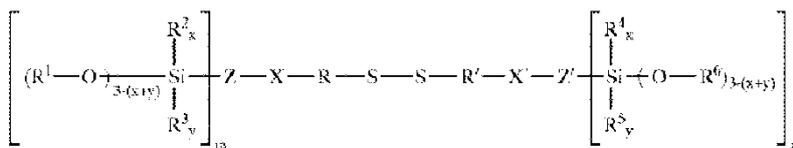
Silanos que contienen urea, procedimiento para su obtención y su empleo

La invención se refiere a silanos que contienen urea, a procedimientos para su obtención, así como a su empleo

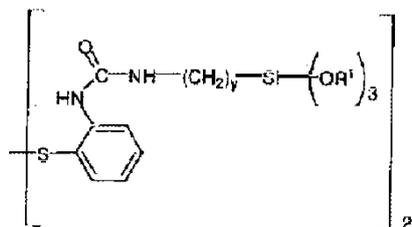
Por los documentos CAS 1184961-62-3, 442527-46-0 y 498553-03-0 son conocidos compuestos de la fórmula



Además, por el documento US 20030191270 A1 son conocidos silanos de la fórmula



Por el documento JP 2002201312 A son conocidos agentes de modificación de caucho de la fórmula

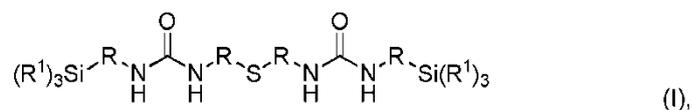


Además, por J. Mat. Chem. 2009, 19, 4746-4752 son conocidas nanopartículas de oro dentro de estructuras de esqueleto funcionalizadas con SH a partir de ácidos silícicos mesoporosos, y la obtención de silanos que contienen urea. En el procedimiento conocido se emplean disolventes orgánicos.

Los inconvenientes de los silanos de disulfuro que contienen urea conocidos son el mal comportamiento de elaboración, las malas propiedades de deslizamiento en húmedo, y la baja rigidez dinámica.

Es tarea de la presente invención poner a disposición silanos que contienen urea, que presenten un comportamiento de elaboración mejorado, propiedades de deslizamiento en húmedo y rigidez dinámica en mezclas de caucho frente a silanos que contienen urea conocidos por el estado de la técnica.

Es objeto de la invención un silano que contiene urea de la fórmula I



siendo R¹ iguales o diferentes, y significando grupos alcoxi C1-C10, preferentemente grupo metoxi o etoxi, grupos dialcoxi C2-C10 cíclicos, grupo fenoxi, grupos cicloalcoxi C4-C10, grupos arilo C6-C20, preferentemente fenilo, grupos alquilo C1-C10, preferentemente metilo o etilo, grupo alquenilo C2-C20, grupo aralquilo C7-C20 o halógeno, preferentemente Cl, y siendo R iguales o diferentes y significando un grupo hidrocarburo C₁-C₃₀, preferentemente C₁-C₂₀, de modo especialmente preferente C₁-C₁₀, de modo muy especialmente preferente C₁-C₇, en especial preferentemente C₂ y C₃, ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto, bienlazante, que está substituido, en caso dado, con F, Cl, Br, I, CN o HS.

5

Silanos que contienen urea pueden ser mezclas de silanos que contienen urea de la fórmula I.

10

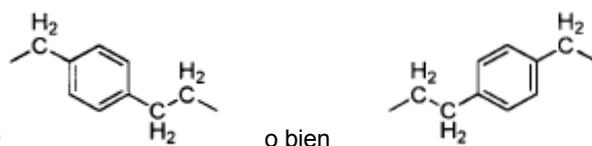
El producto de procedimiento puede contener oligómeros, que se producen mediante hidrólisis y condensación de a funciones alcoxilano de los silanos que contienen urea de la fórmula I.

Los silanos que contienen urea de la fórmula I pueden estar aplicados también sobre un soporte, a modo de ejemplo cera, polímero u hollín. Los silanos que contienen urea de la fórmula I pueden estar aplicados sobre un ácido silícico, pudiéndose efectuar el enlace por vía física o química.

15

R puede significar preferentemente -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)-, -CH₂CH(CH₃)-, -CH(CH₃)CH₂-, -C(CH₃)₂-, -CH(C₂H₅)-, -CH₂CH₂CH(CH₃)-, -CH(CH₃)CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂- o

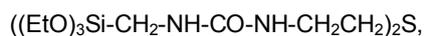
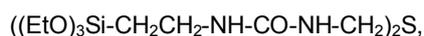
20



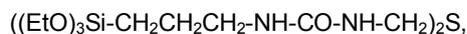
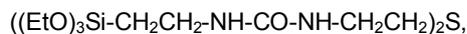
R¹ puede ser preferentemente metoxi o etoxi.

Silanos que contienen urea de la fórmula I pueden ser preferentemente:

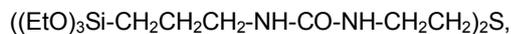
25



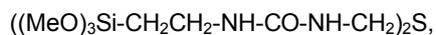
30



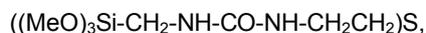
35

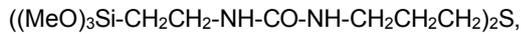
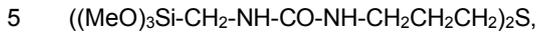
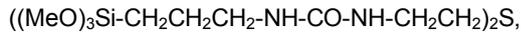
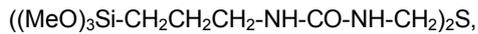


40

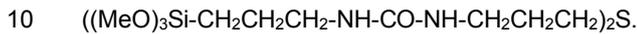


45

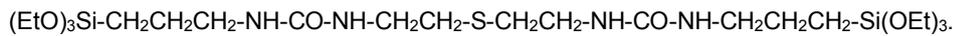




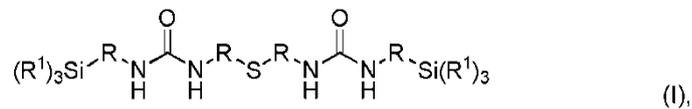
o



En especial es preferente el compuesto de la fórmula



15 Otro objeto de la invención es un primer procedimiento para la obtención de los silanos que contienen urea de la fórmula I según la invención



teniendo R^1 y R el significado citado anteriormente, que está caracterizado por que en un primer paso se hace reaccionar un aminosilano de la fórmula II



con un isocianato de la fórmula III

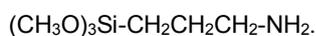
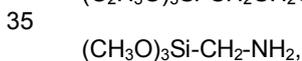
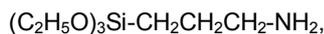
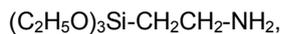
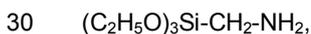


teniendo R y R^1 el significado citado anteriormente, y siendo Hal igual a F , Cl , Br o I , preferentemente Cl ,

25 y en un segundo paso se hace reaccionar el producto del primer paso del procedimiento con sulfuro sódico de la fórmula (IV)



Pueden ser preferentes compuestos de la fórmula II:



40

Pueden ser preferentes compuestos de la fórmula III:

OCN-CH₂-Cl,

5 OCN-CH₂CH₂-Cl o

OCN-CH₂CH₂CH₂-Cl.

En el primer procedimiento según la invención, el primer y el segundo paso del procedimiento se efectúan en un depósito de reacción mediante adición de todos los eductos.

10 En el primer paso del primer procedimiento según la invención, el aminosilano de la fórmula II se puede dosificar al isocianato de la fórmula III.

En el primer paso del primer procedimiento según la invención, el isocianato de la fórmula III se puede dosificar preferentemente al amino silano de la fórmula II.

15 En el primer paso del primer procedimiento según la invención, los aminosilanos de la fórmula II respecto a isocianatos de la fórmula III se pueden emplear en proporción molecular de 0,85:1 a 1,15:1, preferentemente 0,90:1 a 1,10:1, de modo especialmente preferente en proporción 0,95:1 a 1,05:1.

La reacción en el primer paso del primer procedimiento según la invención se puede llevar a cabo bajo exclusión de aire.

20 La reacción en el primer paso del primer procedimiento según la invención se puede llevar a cabo bajo atmósfera de gas de protección, por ejemplo bajo argón o nitrógeno, preferentemente bajo nitrógeno.

El primer paso del primer procedimiento según la invención se puede llevar a cabo a presión normal, presión elevada o presión reducida. El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo preferentemente a presión normal.

25 Presión elevada puede ser una presión de 1,1 bar a 100 bar, preferentemente de 1,5 a 50 bar, de modo especialmente preferente de 2 bar a 20 bar, y de modo muy especialmente preferente de 2 a 10 bar.

Presión reducida puede ser una presión de 1 mbar a 1000 mbar, preferentemente 1 mbar a 500 mbar, de modo especialmente preferente 1 mbar a 250 mbar, de modo muy especialmente preferente 5 mbar a 100 mbar.

El primer paso del primer procedimiento según la invención se puede llevar a cabo entre -78°C y 100°C, preferentemente entre -70°C y 50°C, de modo especialmente preferente entre -65°C y 25°C.

30 La reacción en el primer paso del primer procedimiento según la invención se puede efectuar sin disolvente o en un disolvente, a modo de ejemplo metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, decano, tolueno, xileno, acetona, acetonitrilo, tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-diclorometano, tetracloroetileno, dietiléter, metil-terc-butiléter, metiletilcetona, tetrahidrofurano, dioxano, piridina o acetato de etilo. El disolvente puede ser preferentemente
35 diclorometano, etanol, metil-terc-butiléter, tolueno, acetato de etilo, pentano o hexano.

La reacción en el primer paso del primer procedimiento según la invención se puede llevar a cabo sin disolvente orgánico. El disolvente puede ser agua.

El disolvente en el primer paso del primer procedimiento según la invención se puede eliminar, preferentemente destilar a continuación.

40 El producto de reacción en el primer paso del primer procedimiento según la invención se puede filtrar a continuación y lavar con un disolvente orgánico. Preferentemente se puede lavar con un alcano, de modo especialmente preferente hexano.

El producto de reacción en el primer paso del primer procedimiento según la invención se puede secar tras la filtración. El secado se puede efectuar a temperaturas de 20°C - 100°C, preferentemente de 25°C - 50°C. El secado se puede efectuar en vacío de 1 - 500 mbar.

5 El silano halogenado que contiene urea de la fórmula V obtenible mediante el primer paso del primer procedimiento según la invención



se puede obtener en un rendimiento de más de un 50 %, preferentemente más de un 60 %, de modo muy especialmente preferente más de un 70 %.

10 La reacción en el segundo paso del primer procedimiento según la invención se puede llevar a cabo bajo exclusión de aire.

La reacción en el segundo paso del primer procedimiento según la invención se puede llevar a cabo bajo atmósfera de gas de protección, por ejemplo bajo argón o nitrógeno, preferentemente bajo nitrógeno.

15 El segundo paso del primer procedimiento según la invención se puede llevar a cabo a presión normal, presión elevada o presión reducida. El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo preferentemente a presión normal.

Presión elevada puede ser una presión de 1,1 bar a 100 bar, preferentemente de 1,5 a 50 bar, de modo especialmente preferente de 2 bar a 20 bar, y de modo muy especialmente preferente de 2 a 10 bar.

Presión reducida puede ser una presión de 1 mbar a 1000 mbar, preferentemente 1 mbar a 500 mbar, de modo especialmente preferente 1 mbar a 250 mbar, de modo muy especialmente preferente 5 mbar a 100 mbar.

20 El primer paso del primer procedimiento según la invención se puede llevar a cabo entre 20°C y 150°C, preferentemente entre 40°C y 100°C, de modo especialmente preferente entre 45°C y 80°C.

25 La reacción en el segundo paso del primer procedimiento según la invención se puede efectuar sin disolvente o en un disolvente, a modo de ejemplo metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, decano, tolueno, xileno, acetona, acetonitrilo, tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-diclorometano, tetracloroetileno, dietiléter, metil-terc-butiléter, metiletilcetona, tetrahidrofurano, dioxano, piridina o acetato de etilo. El disolvente puede ser preferentemente etanol.

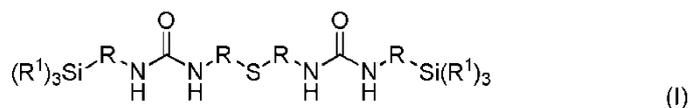
La reacción en el segundo paso del primer procedimiento según la invención se puede llevar a cabo sin disolvente orgánico. El disolvente puede ser agua.

30 El producto de reacción en el segundo paso del primer procedimiento según la invención se puede filtrar a continuación, y la torta de filtración se puede lavar con un disolvente orgánico. Preferentemente se puede lavar con un alcohol, de modo especialmente preferente etanol, o un alcano, de modo especialmente preferente hexano.

El disolvente en el segundo paso del primer procedimiento se puede eliminar, preferentemente destilar a continuación.

35 El producto de reacción en el primer paso del primer procedimiento según la invención se puede secar tras la filtración. El secado se puede efectuar a temperaturas de 20°C - 100°C, preferentemente de 25°C - 50°C. El secado se puede efectuar en vacío de 1 - 500 mbar.

El silano que contiene urea de la fórmula I, obtenible mediante el primer procedimiento según la invención en el primer paso



5 se puede obtener en un rendimiento de más de un 50 %, preferentemente más de un 60 %, de modo muy especialmente preferente más de un 70 %.

El producto, obtenido con el primer procedimiento según la invención, puede tener un contenido residual en silano halogenado que contiene urea de la fórmula V de menos de un 25 % en moles, preferentemente menos de un 10 % en moles, de modo especialmente preferente menos de un 5 % en moles, de modo muy especialmente preferente menos de un 3 % en moles.

10 Los % en moles relativos de los silanos halogenados que contienen urea de la fórmula V en el producto, obtenido con el primer procedimiento según la invención, se determinan en 1H -NMR mediante integración de los átomos de H del grupo $-CH_2CH_2-Cl$ de los silanos halogenados que contienen urea de la fórmula V frente a los átomos de H del grupo $Si-CH_2-$ de los silanos que contienen urea de la fórmula I.

15 Para la sustancia de la fórmula V $(EtO)_3Si-CH_2CH_2CH_2-NH-CO-NH-CH_2CH_2-Cl$ se emplea, por ejemplo, la integral de átomos de H del grupo $-CH_2CH_2-Cl$ ($\delta = 3,17$ ppm) para la determinación de los contenidos relativos.

El producto, obtenido con el primer procedimiento según la invención, puede tener un contenido residual en aminosilano de la fórmula II de menos de un 10 % en moles, preferentemente menos de un 5 % en moles, de modo especialmente preferente menos de un 1 % en moles, de modo muy especialmente preferente menos de un 0,1 % en moles.

20 Los % en moles relativos de aminosilanos de la fórmula II en el producto, obtenido con el primer procedimiento según la invención, se determinan en ^{13}C -NMR mediante integración de los átomos de C del grupo $-CH_2-NH_2$ de los aminosilanos de la fórmula II frente a los átomos de C del grupo $Si-CH_2-$ de los silanos que contienen urea de la fórmula I.

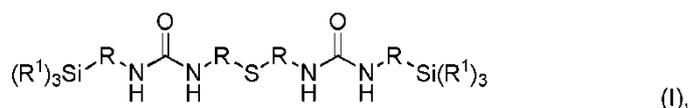
25 Para la sustancia de la fórmula II $(EtO)_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ se emplea, por ejemplo, la integral de átomos de C del grupo $-CH_2-NH_2$ ($\delta = 45,15$ ppm) para la determinación de los contenidos relativos.

El producto, obtenido con el primer procedimiento según la invención, puede tener un contenido residual en isocianato de la fórmula III de menos de un 25 % en moles, preferentemente menos de un 10 % en moles, de modo especialmente preferente menos de un 5 % en moles, de modo muy especialmente preferente menos de un 3 % en moles.

30 Los % en moles relativos de los isocianatos de la fórmula III en el producto, obtenido con el primer procedimiento según la invención, se determinan en ^{13}C -NMR mediante integración de los átomos de C del grupo $OCN-CH_2$ de los isocianatos de la fórmula III frente a los átomos de C del grupo $Si-CH_2$ de los silanos que contienen urea de la fórmula I.

35 Para la sustancia de la fórmula III $OCN-CH_2-CH_2-Cl$ se emplea, por ejemplo, la integral de átomos de C del grupo $OCN-CH_2$ ($\delta = 124,33$ ppm) para la determinación de los contenidos relativos.

Otro objeto de la invención es un segundo procedimiento para la obtención de los silanos que contienen urea de la fórmula I según la invención



40 teniendo R^1 y R el significado citado anteriormente, que está caracterizado por que en un primer paso se hace reaccionar un isocianato silano de la fórmula VI



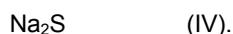
con una amina de la fórmula VII



5

teniendo R y R¹ el significado citado anteriormente, y siendo Hal igual a F, Cl, Br o I, preferentemente Cl,

y en un segundo paso se hace reaccionar el producto del primer paso del procedimiento con sulfuro sódico de la fórmula IV



10 Pueden ser preferentes compuestos de la fórmula VI:



15 $(C_2H_5O)_3Si-CH_2CH_2CH_2-NCO,$



20 $(CH_3O)_3Si-CH_2CH_2CH_2-NCO.$

Pueden ser preferentes compuestos de la fórmula VII:



25 $H_2N-CH_2CH_2-Cl$ o



En el segundo procedimiento según la invención, el primer y el segundo paso del procedimiento se pueden efectuar en un depósito de reacción mediante adición de todos los eductos.

30 En el primer paso del segundo procedimiento según la invención se pueden dosificar aminas de la fórmula VII a isocianatosilanos de la fórmula VI.

En el primer paso del segundo procedimiento según la invención se pueden dosificar preferentemente los isocianatosilanos de la fórmula VI a aminas de la fórmula VII.

35 En el primer paso del segundo procedimiento según la invención, los isocianato silanos de la fórmula VI respecto a aminas de la fórmula VII se pueden emplear en proporción molecular de 0,85:1 a 1,15:1, preferentemente 0,90:1 a 1,10:1, de modo especialmente preferente en proporción 0,95:1 a 1,05:1.

La reacción en el primer paso del segundo procedimiento según la invención se puede llevar a cabo bajo exclusión de aire.

40 La reacción en el primer paso del segundo procedimiento según la invención se puede llevar a cabo bajo atmósfera de gas de protección, por ejemplo bajo argón o nitrógeno, preferentemente bajo nitrógeno.

El primer paso del segundo procedimiento según la invención se puede llevar a cabo a presión normal, presión elevada o presión reducida. El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo preferentemente a presión normal.

5 Presión elevada puede ser una presión de 1,1 bar a 100 bar, preferentemente de 1,5 a 50 bar, de modo especialmente preferente de 2 bar a 20 bar, y de modo muy especialmente preferente de 2 a 10 bar.

Presión reducida puede ser una presión de 1 mbar a 1000 mbar, preferentemente 1 mbar a 500 mbar, de modo especialmente preferente 1 mbar a 250 mbar, de modo muy especialmente preferente 5 mbar a 100 mbar.

El primer paso del primer procedimiento según la invención se puede llevar a cabo entre -78°C y 100°C, preferentemente entre -75°C y 60°C, de modo especialmente preferente entre -70°C y 40°C.

10 La reacción en el primer paso se puede efectuar sin disolvente o en un disolvente, a modo de ejemplo metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, decano, tolueno, xileno, acetona, acetonitrilo, tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-diclorometano, tetracloroetileno, dietiléter, metil-terc-butiléter, metiletilcetona, tetrahidrofurano, dioxano, piridina o acetato de etilo.

15 La reacción en el primer paso del segundo procedimiento según la invención se puede llevar a cabo sin disolvente orgánico. El disolvente puede ser agua.

El disolvente en el primer paso del primer procedimiento según la invención se puede eliminar, preferentemente destilar a continuación.

20 El producto de reacción en el primer paso del segundo procedimiento según la invención se puede filtrar a continuación y lavar con un disolvente orgánico. Preferentemente se puede lavar con un alcano, de modo especialmente preferente hexano.

El producto de reacción en el primer paso del primer procedimiento según la invención se puede secar tras la filtración. El secado se puede efectuar a temperaturas de 20°C - 100°C, preferentemente de 25°C - 50°C. El secado se puede efectuar en vacío de 1 - 500 mbar.

25 El silano halogenado que contiene urea de la fórmula V obtenible mediante el segundo procedimiento según la invención en el primer paso



se puede obtener en un rendimiento de más de un 50 %, preferentemente más de un 60 %, de modo muy especialmente preferente más de un 70 %.

30 La reacción en el segundo paso del segundo procedimiento según la invención se puede llevar a cabo bajo exclusión de aire.

La reacción en el segundo paso del segundo procedimiento según la invención se puede llevar a cabo bajo atmósfera de gas de protección, por ejemplo bajo argón o nitrógeno, preferentemente bajo nitrógeno.

35 El segundo paso del primer procedimiento según la invención se puede llevar a cabo a presión normal, presión elevada o presión reducida. El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo preferentemente a presión normal.

Presión elevada puede ser una presión de 1,1 bar a 100 bar, preferentemente de 1,5 a 50 bar, de modo especialmente preferente de 2 bar a 20 bar, y de modo muy especialmente preferente de 2 a 10 bar.

40 Presión reducida puede ser una presión de 1 mbar a 1000 mbar, preferentemente 1 mbar a 500 mbar, de modo especialmente preferente 1 mbar a 250 mbar, de modo muy especialmente preferente 5 mbar a 100 mbar.

El segundo paso del segundo procedimiento según la invención se puede llevar a cabo entre 20°C y 150°C, preferentemente entre 40°C y 100°C, de modo especialmente preferente entre 45°C y 80°C.

5 La reacción en el segundo paso del segundo procedimiento según la invención se puede efectuar sin disolvente o en un disolvente, a modo de ejemplo metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, decano, tolueno, xileno, acetona, acetonitrilo, tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-diclorometano, tetracloroetileno, dietiléter, metil-terc-butiléter, metiletilcetona, tetrahidrofurano, dioxano, piridina o acetato de etilo. El disolvente puede ser preferentemente etanol.

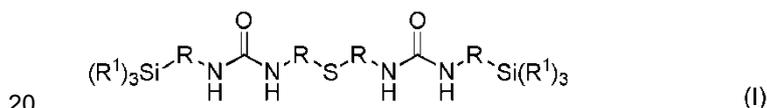
La reacción en el segundo paso del segundo procedimiento según la invención se puede llevar a cabo sin disolvente orgánico. El disolvente puede ser agua.

10 El producto de reacción en el segundo paso del segundo procedimiento según la invención se puede filtrar a continuación, y la torta de filtración se puede lavar con un disolvente orgánico. Preferentemente se puede lavar con un alcohol, de modo especialmente preferente etanol, o un alcano, de modo especialmente preferente hexano.

El disolvente en el segundo paso del segundo procedimiento se puede eliminar, preferentemente destilar a continuación.

15 El producto de reacción en el segundo paso del segundo procedimiento según la invención se puede secar tras la filtración. El secado se puede efectuar a temperaturas de 20°C - 100°C, preferentemente de 25°C - 50°C. El secado se puede efectuar en vacío de 1 - 500 mbar.

El silano que contiene urea de la fórmula I, obtenible mediante el segundo procedimiento según la invención en el segundo paso



se puede obtener en un rendimiento de más de un 50 %, preferentemente más de un 60 %, de modo muy especialmente preferente más de un 70 %.

25 El producto, obtenido con el segundo procedimiento según la invención, puede tener un contenido residual en silano halogenado que contiene urea de la fórmula V de menos de un 25 % en moles, preferentemente menos de un 10 % en moles, de modo especialmente preferente menos de un 5 % en moles, de modo muy especialmente preferente menos de un 3 % en moles.

30 Los % en moles relativos de los silanos halogenados que contiene urea de la fórmula V en el producto, obtenido con el segundo procedimiento según la invención, se determinan en ¹H-NMR mediante integración de los átomos de H del grupo -CH₂CH₂-Cl de los silanos halogenados que contienen urea de la fórmula V frente a los átomos de H del grupo Si-CH₂ de los silanos que contienen urea de la fórmula I.

Para la sustancia de la fórmula V (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-Cl se emplea, por ejemplo, la integral de átomos de H del grupo -CH₂CH₂-Cl (δ = 3,17 ppm) para la determinación de los contenidos relativos.

35 El producto, obtenido con el primer procedimiento según la invención, puede tener un contenido residual en aminosilano de la fórmula VI de menos de un 10 % en moles, preferentemente menos de un 5 % en moles, de modo especialmente preferente menos de un 1 % en moles, de modo muy especialmente preferente menos de un 0,1 % en moles.

40 Los % en moles relativos de aminosilanos de la fórmula VI en el producto en un intervalo > 1 % en moles, obtenido con el segundo procedimiento según la invención, se determinan en ¹³C-NMR mediante integración de los átomos de C del grupo -NCO de los grupos de isocianatosilanos de la fórmula VI frente a los átomos de C del grupo Si-CH₂ de los silanos que contienen urea de la fórmula I.

Para la sustancia de la fórmula VI (EtO)₃Si-CH₂-CH₂-CH₂-NCO se emplea, por ejemplo, la integral de átomos de C del grupo -NCO (δ = 122,22 ppm) para la determinación de los contenidos relativos en un intervalo > 1 % en moles.

5 Los % en moles relativos de los isocianatosilanos de la fórmula VI en el producto en un intervalo < 1 % en moles, obtenido con el segundo procedimiento según la invención, se determinan mediante una espectroscopía FT-IR cuantitativa conocida por el especialista. El calibrado del método se efectúa mediante empleo de disoluciones de calibrado de concentración apropiada (por ejemplo en C₂Cl₄). Para la medida se pesa aproximadamente 1 g de muestra en una botella de cuello redondo de 25 ml, y se añaden 25 g de C₂Cl₄. La muestra se agita en la máquina vibratoria 1 – 2 horas. A continuación se dosifica cuidadosamente la fase líquida inferior en una cubeta de IR de 20 mm, y se mide por espectroscopía FT-IR (4000-1200 cm⁻¹, dilución 2 cm⁻¹). Bajo las mismas condiciones se registra un espectro del disolvente para la substracción.

10 Para la substancia de la fórmula VI (EtO)₃Si-CH₂-CH₂-CH₂-NCO se emplea, por ejemplo, la longitud de onda de la oscilación de valencia del grupo -NCO a 2270 cm⁻¹ para la determinación de los contenidos relativos en un intervalo < 1 % en moles.

15 El producto, obtenido con el segundo procedimiento según la invención, puede tener un contenido residual en amina de la fórmula VII de menos de un 25 % en moles, preferentemente menos de un 10 % en moles, de modo especialmente preferente menos de un 5 % en moles, de modo muy especialmente preferente menos de un 3 % en moles.

Los % en moles relativos de las aminas de la fórmula VII en el producto, obtenido con el segundo procedimiento según la invención, se determinan en ¹³C-NMR mediante integración de los átomos de C del grupo -CH₂-NH₂ de las aminas de la fórmula VII frente a los átomos de C del grupo Si-CH₂ de los silanos que contienen urea de la fórmula I.

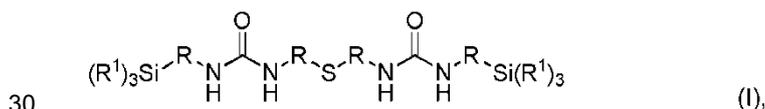
20 Para la substancia de la fórmula VII H₂N-CH₂-CH₂-Cl se emplea, por ejemplo, la integral de átomos de carbono del grupo H₂N-CH₂-CH₂-Cl (δ = 39,47 ppm) o del grupo H₂N-CH₂-CH₂-Cl (δ = 37,95 ppm) para la determinación de los contenidos relativos.

Las aminas de la fórmula VII se pueden obtener, antes de la reacción con los isocianatosilanos de la fórmula VI, a partir de las sales de hidrocloreto de las aminas de la fórmula VIII



mediante adición de una base, preferentemente NaOEt. En este caso, la base se puede añadir hasta que se ajusta un valor de pH entre 7 y 14.

En una forma de realización preferente, el segundo procedimiento para la obtención de silanos que contienen urea de la fórmula I



teniendo R y R1 el significado citado anteriormente, puede estar caracterizado por que la sal de hidrocloreto de la amina de la fórmula VIII



se disuelve en etanol y se hace reaccionar con una base, a continuación se añade el isocianatosilano de la fórmula VI



a continuación se añade sulfuro sódico de la fórmula IV



se filtra, y se elimina, preferentemente se destila el disolvente.

El producto, obtenido con el segundo procedimiento según la invención, puede tener un contenido residual en sal de hidrocloreto de la amina de la fórmula VIII de menos de un 25 % en moles, preferentemente menos de un 10 % en moles, de modo especialmente preferente menos de un 5 % en moles, de modo muy especialmente preferente menos de un 3 % en moles.

Los % en moles relativos de la sal de hidrocloreto de las aminas de la fórmula VIII en el producto, obtenido con el segundo procedimiento según la invención, se determinan en ^{13}C -NMR mediante intergración de los átomos de C del grupo $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-NH}_2\cdot\text{HCl}$ de la sal de hidrocloreto de las aminas de la fórmula VIII frente a los átomos de C del grupo $\text{Si-}\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ de los compuestos de la fórmula I.

10 Para la sustancia de la fórmula VIII $\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ se emplea, por ejemplo, la integral de átomos de C del grupo $\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ ($\delta = 41,25$ ppm) o del grupo $\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Cl}$ ($\delta = 40,79$ ppm) para la determinación de los contenidos relativos.

Los silanos que contienen urea de la fórmula I, obtenidos conforme al procedimiento según la invención, se pueden caracterizar mediante un método de ^1H -, ^{13}C -, o ^{29}Si -NMR conocido por el especialista.

15 La fracción soluble de los silanos que contienen urea de la fórmula I en los productos obtenidos mediante el procedimiento según la invención en DMSO-d^6 o CDCl_3 , se determina mediante adición de un patrón interno, como por ejemplo óxido de trifenilfosfina (TPPO), en DMSO-d^6 o en CDCl_3 , y un método de ^1H -NMR conocido por el especialista.

20 Los silanos que contienen urea de la fórmula I se pueden emplear como agentes adhesivos entre materiales inorgánicos, por ejemplo bolas de vidrio, esquirlas de vidrio, superficies de vidrio, fibras de vidrio o cargas oxídicas, preferentemente ácidos silícicos, como ácidos silícicos precipitados y ácidos silícicos pirógenos, y polímeros orgánicos, por ejemplo duroplásticos, termoplásticos o elastómeros, o bien como agente reticulante y agente de modificación de superficie para superficies oxídicas.

25 Los silanos que contienen urea de la fórmula I se pueden emplear como reactivos de copulación en mezclas de caucho cargadas, a modo de ejemplo bandas de rodadura de neumáticos, artículos de caucho técnicos o suelas de zapatos.

Son ventajas de los silanos que contienen urea de la fórmula I según la invención un comportamiento de elaboración mejorado, propiedades de deslizamiento en húmedo y rigidez dinámica en mezclas de caucho.

Ejemplos

30 Ejemplo comparativo 1: obtención de $[(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-C(=O)-NH-(CH}_2)_2\text{-S-}]_2$ en agua

En un matraz de cuatro bocas de camisa doble de 1L barrido con N_2 , con agitador KPG, refrigerante de reflujo, termómetro interno y embudo de goteo, se dispone dihidrocloreto de cistamina (108,39 g, 0,47 mol, 1,00 eq), y se disuelve en agua completamente desalinizada (382 mL). Por medio de un embudo de goteo se añade con dosificación una disolución de KOH al 50 % (92,31 g, 0,82 mol, 1,75 eq) a 15-23°C, y se agita durante 30 minutos.

35 Ahora se añade con dosificación 3-isocianatopropiltrietoxisilano (221,05 g, 0,85 mol, 1,8 eq), de modo que no se sobrepase una temperatura interna de 30°C. Después se agita una hora a 24°C. La suspensión blanca se filtra a través de presión, se lava con tres porciones de agua completamente desalinizada (340 mL en total), y se seca con N_2 anhidro durante 2 h. La torta de filtración se seca en el evaporador rotatorio durante 7 h a 35°C y 166 mbar, durante 10 h a 35°C y 150 mbar, y durante 9 h a 35°C y 100 mbar en corriente de N_2 . El producto $[(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-C(=O)-NH-(CH}_2)_2\text{-S-}]_2$ es un polvo fino, blanco (246,38 g, 90,7% de la teoría);

^1H -NMR (δ_{ppm} , 500 MHz, DMSO-d^6): 0.52 (4H, t), 1.14 (18H, t), 1.42 (4H, m), 2.74 (4H, m), 2.96 (4H, m), 3.29 (4H, m), 3.74 (12H, q), 6.05 (4H, m);

^{13}C -NMR (δ_{ppm} , 125 MHz, DMSO-d^6): 7.3 (2C), 18.2 (6C), 23.5 (2C), 38.5 (2C), 39.6 (2C), 42.0 (2C), 57.7 (6C) 157.9 (2C).

45 ^{29}Si -NMR (δ_{ppm} , 100 MHz, DMSO-d^6): -45.3 (100% de silano);

Fracciones solubles en d6-DMSO bajo empleo de patrón interno TPPO:	86,0%;
Contenido en agua (DIN 51777):	0,7%;
Comienzo de fusión:	97°C;
Contenido residual en isocianato:	0,08%

Ejemplo 1: obtención de $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CO-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CO-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OEt)}_3$ a partir de $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$, $\text{OCN-CH}_2\text{CH}_2\text{-Cl}$ y Na_2S (análogamente al primer procedimiento según la invención).

5 En un primer paso de reacción se dispone 3-aminopropiltrietoxisilano (73,05 g, 0,33 mol, 1,00 eq) en pentano (2,5 L) en un matraz de tres bocas de 4 L con agitador KPG, termómetro interno, embudo de goteo y refrigerante de reflujo, y se enfría a -78°C . Se añade gota a gota isocianato de 2-cloroetilo (34,82 g, 0,33 mol, 1,00 eq) en el intervalo de 4.5 h a -78 hasta -70°C , y a continuación se calienta a temperatura ambiente. La suspensión blanca se filtra, se lava con pentano y se seca durante la noche con N_2 . El producto intermedio $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CO-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-Cl}$ (100,52 g, cuantitativo) es un polvo blanco, floculado.

10 En un segundo paso de reacción se dispone $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CO-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-Cl}$ (100,00 g, 0,31 mol, 2,00 eq) en etanol (75 mL) en un matraz de tres bocas de 500 mL con agitador, refrigerante de reflujo y termómetro interno. Se añade sulfuro sódico anhidro (Na_2S , 14,47 g, 0,18 mol, 1,17 eq) y se calienta la mezcla a reflujo. Tras un tiempo de reacción de 4,5 h se enfría a temperatura ambiente y se filtra la suspensión. El filtrado se libera de disolvente en el evaporador rotatorio y se seca en vacío. Se obtiene el producto $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CO-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CO-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OEt)}_3$ (93,34 g, 99,2% de la teoría) como material sólido ceráceo, verde claro.

$^1\text{H-NMR}$ (δ_{ppm} , 500 MHz, CDCl_3): 0.64 (4H, t), 1.22 (18H, t), 1.60 (4H, m), 2.66 (4H, t), 3.15 (4H, m), 3.39 (4H, m), 3.82 (12H, q), 5.2-6.4 (4H, br);

20 $^{13}\text{C-NMR}$ (δ_{ppm} , 125 MHz, CDCl_3): 7.8 (2C), 18.3 (6C), 23.8 (2C), 32.8 (2C), 40.2 (2C), 42.8 (2C), 58.4 (6C), 159.2 (2C).

Ejemplo 2: obtención de $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CO-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CO-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OEt)}_3$ a partir de $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$, $\text{OCN-CH}_2\text{CH}_2\text{-Cl}$ y Na_2S (análogamente al primer procedimiento según la invención).

25 En un primer paso de reacción se dispone 3-aminopropiltrietoxisilano (159,39 g, 0,72 mol, 1,00 eq) en etanol (3,0 L) en un matraz de tres bocas de 4 L con agitador KPG, termómetro interno, embudo de goteo y refrigerante de reflujo, y se enfría a -78°C . Se añade gota a gota isocianato de 2-cloroetilo (75,92 g, 0,72 mol, 1,00 eq) en el intervalo de 2,25 h a -78 hasta -69°C , y después se calienta a 50°C . Se añade sulfuro sódico anhidro (Na_2S , 28,09 g, 0,36 mol, 0,50 eq) en cinco porciones y se calienta la mezcla a reflujo. Tras un tiempo de reacción de 4,5 h se enfría a temperatura ambiente y se filtra la suspensión. El filtrado se libera de disolvente en el evaporador rotatorio y se seca en vacío. Se obtiene el producto $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CO-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CO-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OEt)}_3$ (214,09 g, 96,7% de la teoría) como material sólido ceráceo, blanco.

$^1\text{H-NMR}$ (δ_{ppm} , 500 MHz, CDCl_3): 0.64 (4H, t), 1.22 (18H, t), 1.61 (4H, m), 2.67 (4H, t), 3.15 (4H, m), 3.40 (4H, m), 3.82 (12H, q), 5.16 (2H, br), 5.43 (2H, br);

35 $^{13}\text{C-NMR}$ (δ_{ppm} , 125 MHz, CDCl_3): 7.8 (2C), 18.3 (6C), 23.8 (2C), 33.0 (2C), 40.3 (2C), 42.9 (2C), 58.4 (6C), 159.3 (2C).

Ejemplo 3: obtención de $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CO-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CO-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OEt)}_3$ a partir de $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NCO}$, $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-Cl}$ y Na_2S (análogamente al segundo procedimiento según la invención).

5 En un primer paso de reacción se dispone hidrocloreuro de 3-cloroetilamina (73,86 g, 0,70 mol, 1,00 eq) en etanol (3,0 L) en un matraz de tres bocas de 4 L con agitador KPG, termómetro interno, embudo de goteo y refrigerante de reflujo, y se enfría a -78°C, y se añade etanolato sódico (226,83 g, 0,70 mol, 1,00 eq, 21% en etanol). Ahora se añade gota a gota 3-isocianatopropil(trietoxisilano) (173,15 g, 0,70 mol, 1,00 eq) en el intervalo de 3 h a -78 hasta -70°C, y después se calienta a 50°C. Se añade sulfuro sódico anhidro (Na₂S, 27,31 g, 0,35 mol, 0,50 eq) en cinco porciones, y la mezcla se calienta a reflujo. Tras un tiempo de reacción de 4 h se enfría a temperatura ambiente y se filtra la suspensión. El filtrado se libera de disolvente en el evaporador rotatorio y se seca en vacío. Se obtiene el producto (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂-Si(OEt)₃ (212,68 g, 98,8% de la teoría) como aceite amarillo.

10 Ejemplo 4: mezclas de caucho

La receta empleada para las mezclas de caucho se indica en la tabla 1. En este caso, la unidad phr significa fracciones en peso, referidas a 100 partes de caucho crudo empleado. El siliano inventivo se emplea en proporción isomolar respecto al silano comparativo.

Tabla 1

Substancia	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]
1ª etapa	Mezcla de caucho de referencia I contenida en el ej. comparativo 1	Mezcla de caucho II contenida en el ej. 2 según la invención
NR TSR ^a	10	10
BR ^b	18	18
SSBR ^c	72	72
Ácido silícico ^d	95	95
ZnO	2,5	2,5
Ácido esteárico	2,5	2,5
Aceite de TDAE	50	50
Cera protectora de ozono	2	2
6PPD ^e	2	2
Ej. comparativo 1	12,1	-
Ejemplo 2	-	11,5
2ª etapa		
Carga		

ES 2 620 475 T3

Substancia	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]
Etapa 2		
DPG ^f	2	2
CBS ^g	2	2
Azufre	2	2

Substancias empleadas: ^{a)} NR TSR: SIR 20 SED, firma Aneka Bumi Pratama (TSR = Technically Specified Rubber; SIR = Standard Indonesian Rubber)
^{b)} BR: polibutadieno, Europrene Neocis BR 40, firma Polimeri
^{c)} SSB: Sprintan[®] SLR-4601, firma Styron
^{d)} Ácido silícico: ULTRASIL[®] VN3 GR, firma Evonik Industries AG
^{e)} 6PPD: N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina
^{f)} DPG: difenilguanidina
^{g)} CBS: N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida

5 La obtención de la mezcla se efectuó bajo condiciones habituales en dos etapas en una amasadora de laboratorio para la obtención de mezclas de caucho (300 mililitros hasta 3 litros de volumen), mezclándose en primer lugar, en la primera etapa de mezclado (etapa de mezclado básica), todos los componentes excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen sobre la vulcanización) durante 200 a 600 segundos a 145 hasta 165°C, temperaturas objetivo de 152 a 157°C. Mediante adición del sistema de vulcanización en la segunda etapa (etapa de acabado de mezcla) se genera la mezcla acabada, mezclándose durante 180 a 300 segundos a 90 hasta 120°C.

10 El procedimiento general para la obtención de mezclas de caucho y sus vulcanizados se describe en "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, editorial Hanser 1994.

El control técnico de caucho se efectúa según los métodos de ensayo indicados en la tabla 2.

Tabla 2:

Ensayo físico	Norma/ condiciones
Moving Die Rheometer (vulcámetro sin rotor):	ISO 6502
<i>Momento de giro mínimo (dNm)</i>	ASTM D5289-12
Elasticidad de rebote a 23°C (%)	DIN 53512
Medida dinámica-mecánica a 55°C <i>módulo de almacenaje dinámico E' con un 0,15% de dilatación y con un 8 % de dilatación (MPa)</i>	ISO 4664-1

15 A partir de todas las mezclas se obtienen cuerpos de ensayo mediante vulcanización tras t_{95} (medida en Moving Die Rheometer según ISO 6502 / ASTM D5289-12) bajo presión a 160°C. En la tabla 3 se indican los datos técnicos de caucho.

ES 2 620 475 T3

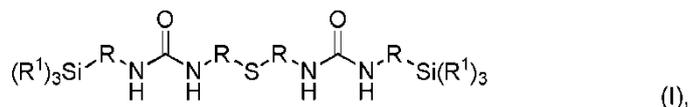
Tabla 3:

Substancia	Mezcla de caucho de referencia I contenida en el ej. comparativo 1	Mezcla de caucho II contenida en el ej. 2 según la invención
Resultados de mezcla cruda:		
Moving Die Methode: momento de giro mínimo tras la 3ª etapa [dNm]	4,5	4,1
Resultados de vulcanizado:		
Elasticidad de rebote 23°C [%]	25,7	21,8
Medida dinámica-mecánica a 55°C E' con un 0,15 % de dilatación (MPa)	13,3	21,6
Medida dinámica-mecánica a 55°C E' con un 8 % de dilatación (MPa)	6,6	5,5
Medida dinámica-mecánica a 55°C E' con un 8 % de dilatación - E' con un 0,15 % de dilatación (MPa)	6,7	16,1

5 La mezcla de caucho II, que contiene el silano que contiene urea del ejemplo 2 según la invención, muestra un comportamiento de elaboración mejorado (mejor momento de giro mínimo tras la 3ª etapa de mezcla), propiedades de deslizamiento en húmedo mejoradas (elasticidad de rebote a 23°C), así como una rigidez dinámica elevada (E' con un 0,15% de dilatación y E' con un 8 % de dilatación - E' con un 0,15% de dilatación) frente a la mezcla de caucho de referencia I, que contiene el ejemplo comparativo 1 empleado en proporción isomolar (silano de disulfuro).

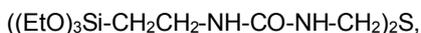
REIVINDICACIONES

1.- Silano que contiene urea de la fórmula I

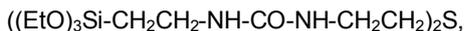


5 siendo R¹ iguales o diferentes, y significando grupos alcoxi C1-C10, grupos dialcoxi C2-C10 cíclicos, grupo fenoxi, grupos cicloalcoxi C4-C10, grupos arilo C6-C20, grupos alquilo C1-C10, grupo alqueno C2-C20, grupo aralquilo C7-C20 o halógeno, y siendo R iguales o diferentes y significando un grupo hidrocarburo C₁-C₃₀, ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto, bienlazante.

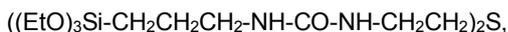
10 2.- Silano que contiene urea según la reivindicación 1, caracterizado por que el silano que contiene urea de la fórmula I es



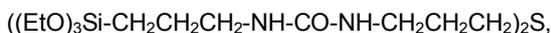
15 ((EtO)₃Si-CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂)₂S,



20 ((EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂)₂S,



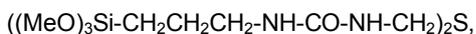
25 ((EtO)₃Si-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂)₂S,



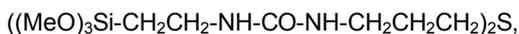
30 ((MeO)₃Si-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂)₂S,



35 ((MeO)₃Si-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂)₂S,



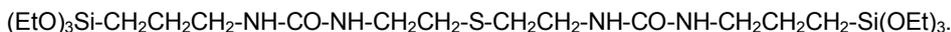
40 ((MeO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂)₂S,



o

45 ((MeO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂)₂S.

3.- Silano que contiene urea según la reivindicación 1, caracterizado por que el silano que contiene urea de la fórmula I es



4.- Procedimiento para la obtención de silano que contiene urea de la fórmula I según la reivindicación 1, caracterizado por que en un primer paso se hace reaccionar un aminosilano de la fórmula II



5 con un isocianato de la fórmula III



teniendo R y R¹ el significado citado en la reivindicación 1, y siendo Hal igual a F, Cl, Br o I,

y en un segundo paso se hace reaccionar el producto del primer paso del procedimiento con sulfuro sódico de la fórmula (IV)

10 Na₂S (IV).

5.- Procedimiento para la obtención de silano que contiene urea de la fórmula I según la reivindicación 4, caracterizado por que el primer paso se lleva a cabo bajo atmósfera de gas de protección.

6.- Procedimiento para la obtención de silano que contiene urea de la fórmula I según las reivindicaciones 4 o 5, caracterizado por que el segundo paso se lleva a cabo bajo atmósfera de gas de protección.

15 7.- Procedimiento para la obtención de silano que contiene urea de la fórmula I según la reivindicación 4, caracterizado por que el primer paso se lleva a cabo a temperaturas entre -78°C y 100°C.

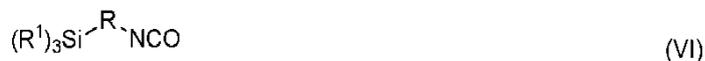
8.- Procedimiento para la obtención de silano que contiene urea de la fórmula I según las reivindicaciones 4 o 7, caracterizado por que el segundo paso se lleva a cabo a temperaturas entre 20°C y 150°C.

20 9.- Procedimiento para la obtención de silano que contiene urea de la fórmula I según la reivindicación 4, caracterizado porque en el primer paso se emplea etanol como disolvente.

10.- Procedimiento para la obtención de silano que contiene urea de la fórmula I según las reivindicaciones 4 o 9, caracterizado por que en el segundo paso se emplea etanol como disolvente.

11.- Procedimiento para la obtención de silano que contiene urea de la fórmula I según una de las reivindicaciones 9 o 10, caracterizado por que el alcohol se destila tras el primer o segundo paso.

25 12.- Procedimiento para la obtención de silano que contiene urea de la fórmula I según la reivindicación 1, caracterizado porque en un primer paso se hace reaccionar un isocianato silano de la fórmula VI



con una amina de la fórmula VII

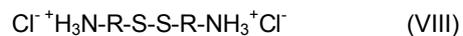
30 H₂N-R-Hal (VII),

teniendo R y R¹ el significado citado en la reivindicación 1, y siendo Hal igual a F, Cl, Br o I,

y en un segundo paso se hace reaccionar el producto del primer paso del procedimiento con sulfuro sódico de la fórmula (IV)

35 Na₂S (IV).

13.- Procedimiento para la obtención de silano que contiene urea de la fórmula I según la reivindicación 12, caracterizado por que se obtiene la amina de la fórmula VII, antes de la reacción con el isocianatosilano de la fórmula VI, a partir de la sal de hidrocloreuro de la diamina de fórmula VIII



5 mediante adición de una base.

14.- Procedimiento para la obtención de silano que contiene urea de la fórmula I según la reivindicación 13, caracterizado por que se emplea NaOEt como base.

15.- Procedimiento para la obtención de silano que contiene urea de la fórmula I según la reivindicación 12, caracterizado por que se seca el producto.