

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 918**

51 Int. Cl.:

| | | | |
|--------------------|-----------|--------------------|-----------|
| C07F 7/18 | (2006.01) | C09D 183/16 | (2006.01) |
| C08G 18/80 | (2006.01) | C08G 18/48 | (2006.01) |
| C08G 18/00 | (2006.01) | C09J 183/16 | (2006.01) |
| C08G 18/73 | (2006.01) | | |
| C08G 18/76 | (2006.01) | | |
| C08G 18/10 | (2006.01) | | |
| C08G 18/12 | (2006.01) | | |
| C09D 175/04 | (2006.01) | | |
| C08G 18/78 | (2006.01) | | |
| C08G 18/28 | (2006.01) | | |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2015 PCT/EP2015/051439**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2015 WO15113919**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2015 E 15702206 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 3099698**

54 Título: **Formamidas modificadas con silanos**

30 Prioridad:

31.01.2014 EP 14153501

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

30.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

EGGERT, CHRISTOPH

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 651 918 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

Formamidas modificadas con silanos

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a prepolímeros novedosos de la fórmula (I) de formamida modificados con silano, para el recubrimiento, adhesión y/o sellado de diversos materiales de sustrato, como por ejemplo metal, madera, vidrio y/o plástico. Además, se suministra un sistema adhesivo reactivo de un componente, que comprende los prepolímeros de formamida modificados con silano de la fórmula (I) de acuerdo con la invención.

Base de la invención

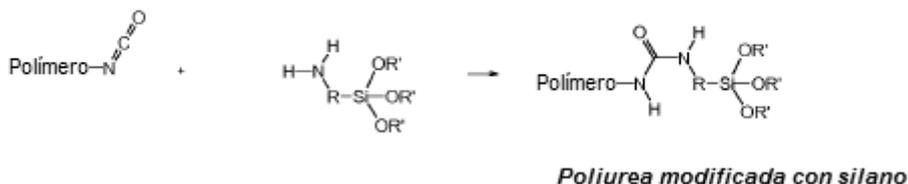
10 Los polímeros modificados con silano son conocidos en general desde hace años y los materiales para sellado o adhesivos que se basan en prepolímeros o polímeros modificados con silano, han sido probados para las más diversas aplicaciones, por ejemplo para el sellado de uniones en construcción de automóviles, para ventanas o en la construcción de fachadas.

15 De modo muy general, se entiende por polímeros modificados con silano (que están presentes como prepolímeros antes del procesamiento), a los polímeros que contienen grupos silano con radicales que pueden hidrolizarse y cuya columna vertebral de polímero esencialmente no está compuesta por cadenas O-Si-O-Si, como es el caso de las siliconas, sino por cadenas C-C, que en la mayoría los casos están interrumpidas por heteroátomos y contienen además unidades uretano, éter, éster, urea, amida y otras unidades estructurales. Por la acción de la humedad, los radicales se hidrolizan en los grupos silano, por ejemplo comúnmente grupos acetato o alcoxi, en lo cual surgen silanoles reactivos, que a continuación condensan y curan con escisión de agua, alcohol o ácido acético, hasta dar una red de alto peso molecular.

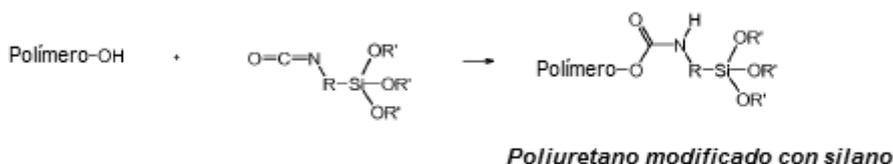
20 El valor de estos polímeros modificados con silano radica esencialmente en su particular perfil de propiedades. Entonces, por un lado los recubrimientos, adhesivos o materiales de sellado que contienen polímeros modificados con silano se distinguen por una elevada adherencia sobre los más diversos sustratos, sin costoso tratamiento previo (no es necesaria capa base). Esto se debe a que sobre superficies inorgánicas de sustrato, normalmente están presentes grupos OH, que pueden reaccionar con los silanoles reactivos del polímero, que surgen por la acción de la humedad. Por otro lado, con ayuda de la columna vertebral de polímero pueden ajustarse las propiedades de los polímeros modificados con silano, a una multiplicidad de las más diversas aplicaciones.

25 De este modo, los poliuretanos y poliureas modificados con silano actualmente disponibles de modo comercial en el mercado, se basan en una columna vertebral de alto peso molecular, la cual es generada (i) por reacción de prepolímeros que contienen NCO con aminosilanos o (ii) mediante reacción de prepolímeros terminados en OH, como por ejemplo poliéteres, poliuretanos o poliésteres, con silanos con el grupo funcional NCO, como se muestra en el siguiente esquema de fórmulas:

i)



ii)



Una desventaja de los recubrimientos, adhesivos y materiales de sellado que se basan en poliureas modificadas con silano, radica sin embargo en la elevada viscosidad de sus prepolímeros. Debido a la alta viscosidad, es posible la aplicación sólo limitada de poliureas modificadas con silano, puesto que los recubrimientos o materiales de sellado que van a ser usados tienen que ser aplicados normalmente en forma líquida a pastosa sobre las partes de sustrato que van a ser recubiertas o adheridas. Un prepolímero muy viscoso agrava o imposibilita en consecuencia el uso como recubrimiento, adhesivo y/o material de sellado.

A partir del documento DE 35 24 215 A1 se conocen N-sililpropil-N'-aciluretanos y su uso como promotores de adherencia en sistemas de sustancia. La diferencia con el objetivo de la presente invención consiste en la estructura de los compuestos, es decir la unidad estructural "-NHC(O)N(Me)CHO" en CAS RN "106-996-26-3" en comparación con la unidad estructural "-N(CHO)C(O)N(H)Y" en el compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la presente invención. En la mencionada publicación ni se sugiere ni se propone introducir una unidad estructural de la fórmula "-N(CHO)C(O)N(H)Y" en un compuesto mencionado en esta publicación.

Además, el grado de dureza del recubrimiento, adhesivo y/o sellado como producto final después del entrecruzamiento con silano, es decisivo para la respectiva aplicación. En poliureas modificadas con silano se presentan normalmente productos finales con un alto grado de dureza. Contrario a ello, los poliuretanos modificados con silano suministran productos finales más suaves después del curado. Sin embargo, la síntesis de poliuretanos modificados con silano con alto contenido de silano es de difícil implementación desde el punto de vista económico, debido al precursor relativamente costoso de silano con grupo funcional NCO.

En esta relación, además el contenido de NCO en los monómeros en polímeros modificados con silano, juega un papel decisivo: debido a la no despreciable presión de vapor de los isocianatos (ya a temperatura ambiente), en una aplicación por atomización pueden ocurrir ya vapores de isocianato, que pueden ser dañinos para la salud o al menos generar sensibilidad. En consecuencia, es deseable el desarrollo de prepolímeros reactivos, que sean esencialmente libres de monómero isocianato, y en todo caso bajo la conductancia de exposición (concentración total de grupos isocianatos reactivos TRIG) de acuerdo con el reglamento técnico para sustancias peligrosas (TRGS) 430 (emis. 3/2009) estén en $0,018 \text{ mg/m}^3$ NCO, preferiblemente por debajo de $0,01 \text{ mg/m}^3$, de modo particular preferiblemente por debajo $0,001 \text{ mg/m}^3$.

Objetivo de la presente invención

A este respecto, la presente invención basa el objetivo en suministrar prepolímeros alternativos de formamida modificados con silano, así como procedimientos para la preparación de tales compuestos, su uso así como sistemas reactivos de recubrimientos adhesivos de un componente, que comprenden tales compuestos. Además el uso de tales sistemas de recubrimiento adhesivo de un componente como sistemas reactivos de adhesivo de un componente, que comprenden tales compuestos, así como el uso de un sistema reactivo tal de adhesivo de un componente, en un kit y un material compuesto, que está unido mediante un sistema adhesivo tal de un componente o kit. Este objetivo fue logrado mediante los compuestos, procedimientos, usos, sistemas, materiales compuestos y kits correspondientes a las reivindicaciones 1-13.

En particular se suministra un sistema reactivo de adhesivo de un componente el cual es de fácil manipulación debido a una baja viscosidad y baja cristalinidad y el cual simultáneamente hace posible una elevada estabilidad química del producto final. Se pretenden además productos finales poliméricos que pueden ser producidos con costos convenientes con un balance ventajoso de propiedades, como en particular grado de curado y estabilidad química.

Resumen de la invención

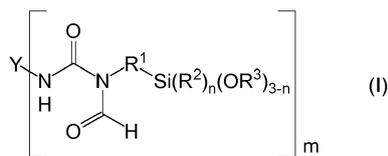
La presente invención se refiere a compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, que son adecuados como sistema de adhesivo/sistema de recubrimiento de un componente, para el mejoramiento del recubrimiento, adhesión y/o sellado de diversos materiales sustrato, como por ejemplo metal, madera, vidrio y/o plástico.

En el estado final curado, la invención suministra polímeros condensados mediante puentes -Si-O-Si-, como recubrimientos, adhesivos y/o materiales de sellado durables.

Además, la presente invención suministra procedimientos para la preparación de los compuestos de la fórmula (I).

Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la invención, se suministran compuestos de la fórmula (I):



en los que en la fórmula (I) es válido:

Y representa un radical de molécula con valencia m, el cual es una unidad estructural reducida con m radicales NCO, de un monoisocianato (m=1), poliisocianato (m>1) o un prepolímero que tiene grupos isocianato (m=1 a 20);

5 R¹ representa una unidad estructural por lo menos divalente, dado el caso sustituida, lineal o ramificada, alifática, alicíclica, aralifática y/o aromática con 1 a 12 átomos de carbono, en la que uno o varios grupos metileno no adyacentes pueden estar reemplazados en cada caso por O o S;

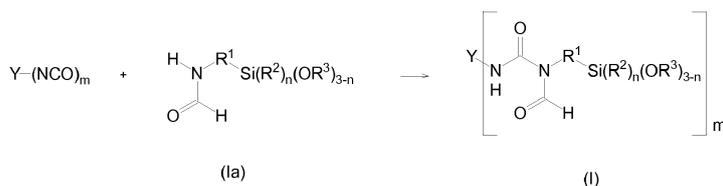
R² y R³ representan en cada caso independientemente uno de otro un grupo alifático con 1 a 12 átomos de carbono, lineal o ramificado dado el caso sustituido;

10 n representa un número entero de 0 a 2; y

m representa un número de 1 a 20.

En una forma de realización de acuerdo con la invención, se suministran los siguientes compuestos de la fórmula (I).

15 En otra forma de realización de acuerdo con la invención se suministra un procedimiento para la preparación de los compuestos de la fórmula (I), que comprende la reacción de la formamida modificada con silano de la fórmula (Ia) con el isocianato de la fórmula Y-(NCO)_m:



en la que Y, R¹, R², R³, n y m son como se define en la reivindicación 1.

20 En otra forma de realización de acuerdo con la invención se suministra un sistema reactivo de adhesivo y/o recubrimiento de un componente, que comprende por lo menos un compuesto de la fórmula (I).

De acuerdo con la invención, el compuesto de la fórmula (I) es usado para la fabricación de adhesivos y agentes de sellado, lacas, recubrimientos, rebotes, tintas, y/o colores para impresión.

25 En otra forma de realización de acuerdo con la invención, se describe el uso de un sistema reactivo de adhesivo de un componente de acuerdo con la invención, para la adhesión y/o sellado de metal, madera, madera compuesta, vidrio, cuero, textiles, plásticos, materiales minerales, corcho, fibras, hormigón, papel, cartulina y láminas.

Además se divulga un material compuesto de acuerdo con la invención, el cual está unido mediante el sistema de adhesivo de un componente de acuerdo con la invención.

Definiciones

30 Como se usa en este documento, el concepto "alicíclico" debería representar a los compuestos carbocíclicos o heterocíclicos, que no pertenecen a los hidrocarburos aromáticos, como por ejemplo cicloalcanos, cicloalquenos u oxa-, tia-, aza- o tiazacicloalcanos. Son ejemplos de ellos los grupos ciclohexilo, grupos ciclopentilo, así como sus derivados interrumpidos por uno o dos átomos de N u O, como por ejemplo pirimidina, pirazina, tetrahidropirano o tetrahidrofurano.

35 Como se usa en este documento, el concepto "aralifático" debería representar a los radicales alquilo sustituidos con grupos arilo, como por ejemplo bencilo, feniletilo, bifenilo, etc.

Como se usa en este documento, el concepto "dado el caso sustituido" o "sustituido" debería representar en particular una sustitución de la unidad estructural relevante por -F, -Cl, -I, -Br, -OH, -OCH₃, -OCH₂CH₃, -O-n-propilo u -O-isopropilo, -OCF₃, -CF₃, alquilo -S-C₁₋₆ y/u otra unidad estructural con 1 a 12 átomos de carbono lineal o ramificada, alifática, alicíclica, aralifática y/o aromática, dado el caso unida mediante un heteroátomo.

Preferiblemente representa una sustitución por halógeno (en particular -F, -Cl), alcoxi C₁₋₆ (en particular metoxi y etoxi), hidroxilo, trifluorometilo y trifluorometoxi.

Como se usa en este documento, el concepto "bajo peso molecular" debería representar compuestos cuya masa molecular no supera aproximadamente 800 g·mol⁻¹.

5 Como se usa en este documento, el concepto "alto peso molecular" debería representar compuestos cuya masa molecular supera aproximadamente 800 g·mol⁻¹.

Para compuestos cuya masa molecular no es el resultado de una fórmula estructural definida exactamente, como por ejemplo polímeros, se entiende por masa molecular en cada caso el promedio aritmético del peso molecular.

10 Como se usa en este documento, el concepto "monoisocianato" debería representar un compuesto que está representado por A-NCO, en el que A representa un grupo aromático, aralifático, alifático, o cicloalifático con 6 a 50 átomos de carbono.

Como se usa en este documento, el concepto "poliisocianato" debería representar poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos, o cicloalifáticos con una funcionalidad NCO de preferiblemente > 2, en particular di- y triisocianatos.

15 Como se usa en este documento, el concepto "monómero" debería representar un compuesto de bajo peso molecular con grupos funcionales, que está involucrado en la construcción de oligómeros y/o (pre)polímeros y posee una masa molar definida.

Como se usa en este documento, el concepto "oligómero" debería representar un compuesto, en el cual están unidos mutuamente de manera repetitiva sólo pocos monómeros del mismo o diferente tipo.

20 Como se usa en este documento, el concepto "prepolímero" debería representar compuestos oligoméricos con grupos funcionales, que están involucrados en la construcción final de polímeros.

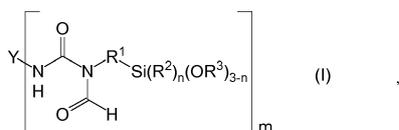
25 Como se usa en este documento, el concepto "polímero" debería representar compuestos de alto peso molecular, en el cual están unidos mutuamente de manera repetitiva monómeros, oligómeros y/o prepolímeros del mismo o diferente tipo y que pueden diferenciarse respecto al grado de polimerización, distribución de la masa molar o longitud de cadena.

Formas de realización de acuerdo con la invención

A continuación se describen en detalle formas de realización de acuerdo con la invención.

Compuestos de la fórmula (I)

En una forma de realización, se suministran los compuestos de la fórmula general (I):



30

en la que en la fórmula (I) es válido:

Y representa un radical de molécula con valencia m, el cual es una unidad estructural reducida con m radicales NCO, de un monoisocianato (m=1), poliisocianato (m>1) o un prepolímero que tiene grupos isocianato (m≥1);

35 R¹ representa una unidad estructural por lo menos divalente, dado el caso sustituida, lineal o ramificada, alifática, alicíclica, aralifática y/o aromática con 1 a 12 átomos de carbono, en la que uno o varios grupos metileno no adyacentes pueden estar reemplazados en cada caso por O o S;

R² y R³ representan en cada caso independientemente uno de otro un grupo alifático con 1 a 12 átomos de carbono, lineal o ramificado dado el caso sustituido;

n representa un número entero de 0 a 2; y

40 m representa un número entero de 1 a 20 dar, en el que m puede ser también un fraccionario.

En una forma de realización de la invención, la unidad estructural Y es un radical que se deriva de un monoisocianato. Son ejemplos de tales monoisocianatos hexilisocianato, 6-cloro-hexilisocianato, n-octilisocianato,

ciclohexilisocianato, 2-etilhexilisocianato, 2,3,4-metilciclohexilisocianato, 3,3,5-trimetilciclohexilisocianato, 2-norbornil-metilisocianato, decilisocianato, dodecilisocianato, tetradecilisocianato, hexadecilisocianato, octadecilisocianato, 3-butoxipropilisocianato, 3-(2-etilhexiloxi)-propilisocianato, fenilisocianato, toluilisocianatos, clorofenilisocianatos (2,3,4-isomere), diclorofenilisocianatos, 4-nitrofenilisocianato, 3-trifluormetilfenilisocianato, 5 bencilisocianato, dimetilfenilisocianatos (mezclas técnicas e isómeros individuales), 4-dodecilfenilisocianato, 4-ciclohexilfenilisocianato, 1-naftilisocianato, isocianato-amidas de 1 mol de diisocianatos y 1 mol de ácidos monocarboxílicos, preferiblemente de toluilendiisocianatos, difenilmetanodiisocianatos y hexametilendiisocianato con ácidos monocarboxílicos alifáticos con preferiblemente por lo menos 6 átomos de C, por ejemplo (6-isocianato-hexil)-estearamida, (3-isocianatotolil)-estearamida, (6-isocianatohexil)-benzamida, en solas o en mezcla 10 con varios monoisocianatos.

En otra forma de realización de acuerdo con la invención, la unidad estructural Y, es un radical que se deriva de un poliisocianato. Como poliisocianatos adecuados encuentran aplicación los poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o alifáticos de por sí conocidos por los expertos, con una funcionalidad NCO de preferiblemente ≥ 2 . Estos pueden exhibir también estructuras iminooxadiazindiona, isocianurato, uretdiona, uretano, alofanato, biuret, 15 urea, oxadiazintrona, oxazolidinona, acilurea y/o carbodiimida.

Los poliisocianatos previamente mencionados se basan al respecto en di o triisocianatos de por sí conocidos por los expertos, con grupos isocianato unidos a grupos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, en los que es irrelevante si aquellos fueron preparados usando fosgeno o procedimientos sin fosgeno. Son ejemplos de tales di o triisocianatos, 1,4-diisocianatobutano, 1,5-diisocianatopentano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil- 20 1,5-diisocianatopentano, 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, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclo-hexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano (Desmodur® W, Bayer AG, Leverkusen, Alemania), 4-isocianatometil-1,8-octandiisocianato (triisocianatononano, TIN), diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H6XDI), 1-isocianato-1-metil-3-isocianatometilciclohexano, 1- isocianato- 25 1-metil-4- isocianatometilciclohexano, bis-(isocianatometil)- norbornano, 1,5-naftalendiisocianato, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI) en particular el isómero 2,4 y el isómero 2,6-isomere y mezclas técnicas de los dos isómeros, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianato naftaleno, 1,3-bis(isocianatometil) benceno (XDI) así como cualquier mezcla de los mencionados compuestos.

30 De modo particular preferiblemente los poliisocianatos exhiben al respecto un promedio de funcionalidad NCO de 2,0 a 5,0, de modo muy particular preferiblemente de 2,3 a 4,5 y preferiblemente un contenido de grupos isocianato de 5,0 a 27,0 % en peso, de modo particular preferiblemente de 14,0 a 24,0 % en peso y preferiblemente un contenido de diisocianatos monoméricos inferior a 1 % en peso, de modo particular preferiblemente inferior a 0,5 % en peso.

35 Preferiblemente los poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo mencionado anteriormente son usados con grupos isocianato unidos exclusivamente a radicales alifáticos y/o cicloalifáticos.

De modo particular preferiblemente los poliisocianatos del tipo mencionado anteriormente se basan en hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, los isómeros bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos, TDI, MDI, así como sus mezclas.

40 En otra forma de realización de acuerdo con la invención, la unidad estructural Y es un radical que se deriva de un prepolímero que porta grupos isocianato. Este puede ser en particular un prepolímero de poliuretano. La fabricación de acuerdo con la invención del prepolímero Y-(NCO)_m de poliuretano que porta grupos isocianato comprende la reacción de:

uno o varios poliisocianatos ya mencionados

45 con

uno o varios polioles.

Como polioles adecuados pueden usarse todos los polioles de por sí conocidos por los expertos a partir de la química de los poliuretanos, los cuales exhiben preferiblemente un promedio de funcionalidad OH $\geq 1,5$, de modo particular preferiblemente de 1,8 a 2,5.

50 Estos pueden ser por ejemplo dioles de bajo peso molecular (por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,3- o 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol), trioles (por ejemplo glicerina, trimetilolpropano) y tetraoles (por ejemplo pentaeritritol), polieterepolioles, poliesterpolioles, poliacrilatopolioles así como policarbonatopolioles. Los polioles preferidos son sustancias de tipo mencionado anteriormente a base de poliéter.

En el uso de polieterpolioles se usan polieterpolioles con un promedio aritmético de peso molecular M_n de preferiblemente 300 a 20.000 g/mol, de modo particular preferiblemente 1.000 a 12.000 g/mol, de modo muy particular preferiblemente 2.000 a 6.000 g/mol.

5 Además poseen preferiblemente un promedio de funcionalidad OH de $\geq 1,9$, de modo particular preferiblemente $> 1,95$.

La funcionalidad OH de estos poliéteres es al respecto preferiblemente < 6 , de modo particular preferiblemente < 4 , de modo muy particular preferiblemente $< 2,2$.

10 Así mismo son polioles adecuados los poliesterpolioles de la reacción de condensación de alcoholes y ácidos adecuados. Como alcoholes encuentran aplicación aquí dioles primarios y diprimarios, como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol o neopentilglicol, así como alcoholes superiores, como trimetilolpropano, trimetiloletano o pentaeritritol. Son asociados adecuados de condensación los componentes ácidos como el ácido adípico o los ácidos ftálicos. También la polimerización que abre anillo de ϵ -caprolactona o metil- ϵ -caprolactona, usando catalizadores metálicos como por ejemplo Sn-II-etilhexanoato o tetraalcoxilatos de titanio y dioles o trioles de tipo mencionado
15 anteriormente como iniciadores, conduce a poliesterpolioles adecuados. Al respecto, la longitud del poliesterpoliol puede ser determinada mediante el número de unidades de caprolactona usadas.

El peso molecular preferido de los poliesterpolioles (promedio aritmético) es ≤ 1.000 g/mol. La funcionalidad preferida de los poliesterpolioles es 2 a 3.

20 También son adecuados los poliacrilatopolioles para la fabricación de los prepolímeros de acuerdo con la invención. Los poliacrilatopolioles tienen un promedio aritmético de peso molecular de 200 a 10.000 g/mol, de modo particular preferiblemente 200 a 6.000 g/mol y de modo muy particular preferiblemente de 200 a 2.500 g/mol. La funcionalidad de los poliacrilatopolioles usados es preferiblemente 1,6 a 3,8, de modo particular preferiblemente 1,8 a 3,5. El número OH de estos poliacrilatopolioles es preferiblemente 15 a 150, de modo particular preferiblemente 20 a 100 y de modo muy particular preferiblemente 40 a 80 mg de KOH/g. son
25 adecuados por ejemplo Acryflow® P60 y P90 (producto comercial de la compañía Lyondell, US).

También, para la construcción de los prepolímeros de acuerdo con la invención entran en consideración policarbonatopolioles alifáticos. Los policarbonatopolioles pueden ser obtenidos como se sabe a partir de la reacción de condensación de fosgeno con polioles o la transesterificación de carbonatos orgánicos adecuados con polioles. Como carbonatos orgánicos entran en consideración aril- alquil- alquilencarbonatos y sus mezclas. Como
30 ejemplos se mencionan difenilcarbonato (DPC), dimetilcarbonato (DMC), dietilcarbonato (DEC) y etilencarbonato. Como polioles entran en consideración los mencionados anteriormente bajo la sección de Poliesterpolioles. La funcionalidad de los policarbonatopolioles es preferiblemente 1,6 a 3,8, de modo particular preferiblemente 1,8 a 3,5. Estos policarbonatopolioles tienen un promedio aritmético de peso molar de preferiblemente 100 a 6.000 g/mol y de modo particular preferiblemente de 100 a 4.000 g/mol. El número OH depende de la funcionalidad de los
35 policarbonatopolioles y es típicamente de 20 a 900 mg de KOH/g.

Otros polioles adecuados son por ejemplo también los descritos en los documentos EP-A 0 689 556 y EP-A 0 937 110, por ejemplo polioles especiales obtenibles mediante reacción de ésteres de ácidos grasos con grupo epóxido, con polioles alifáticos o aromáticos, con apertura del anillo epóxido.

Los polibutadienos que contienen grupos hidroxilo pueden así mismo servir como polioles.

40 La fabricación de los prepolímeros $Y-(NCO)_m$ de poliuretano de acuerdo con la invención ocurre básicamente de forma y modo conocidos a partir de la química de los poliuretanos. Al respecto, reaccionan los polioles (individualmente o como mezcla) con un exceso de poliisocianato (individualmente o como mezcla) dado el caso en presencia de un catalizador y/o de sustancias auxiliares y aditivos. Se agita la mezcla homogénea de reacción hasta que se obtiene un valor constante de NCO. A continuación puede eliminarse mediante destilación continua el
45 poliisocianato que dado el caso no reaccionó.

En el sentido de la invención, se entiende por un procedimiento continuo de destilación, a un procedimiento en el cual sólo una respectiva cantidad parcial del prepolímero de la etapa del procedimiento descrita anteriormente es dejada brevemente a una temperatura elevada, mientras la cantidad que no se encuentra todavía en el proceso destilación permanece a una temperatura claramente inferior. Al respecto, se entiende por temperatura elevada la
50 de la evaporación de los componentes volátiles a una presión correspondiente elegida.

Preferiblemente, la destilación es ejecutada a una temperatura inferior a 170°C , de modo particular preferiblemente de 110 a 170°C , de modo muy particular preferiblemente de 125 a 145°C y a presión inferior a 2 kPa, de modo particular preferiblemente inferior a 1 kPa, de modo muy particular preferiblemente a 5 a 500 Pa.

Preferiblemente la temperatura de la cantidad de mezcla de reacción que contiene prepolímero, que aún no está en el proceso de destilación, está en 0 a 60°C, de modo particular preferiblemente 15 a 40°C y de modo muy particular preferiblemente 20 a 40°C.

5 En una forma preferida de realización de la invención, la diferencia de temperatura entre la temperatura de destilación y la temperatura de la cantidad de mezcla de reacción que contiene prepolímero, que aún no se encuentra en el proceso de destilación es de por lo menos 5°C, de modo particular preferiblemente por lo menos 15°C, de modo muy particular preferiblemente 15 a 40°C.

10 Preferiblemente se conduce la destilación con tal velocidad, que se deja a la temperatura de destilación un incremento de volumen inferior a 10 min, de modo particular preferiblemente inferior a 5 min, de la mezcla de reacción que contiene prepolímero que va a ser destilada y a continuación se lleva nuevamente, dado el caso mediante enfriamiento activo, a la temperatura inicial, antes de la destilación, de la mezcla de reacción que contiene prepolímero. Al respecto, preferiblemente la exposición a la temperatura experimentada es tal que la temperatura de la mezcla de reacción antes de la destilación o del prepolímero después de la destilación, respecto a la temperatura aplicada de destilación, es más alta en por lo menos 5°C, de modo particular preferiblemente por lo menos 15°C, de modo muy particular preferiblemente 15 a 40°C.

15 Las técnicas de destilación continua preferidas son la destilación de ruta corta, de película descendente y/o de capa delgada (para ello véase por ejemplo *Chemische Technik*, Wiley-VCH, volumen 1, 5. edición, páginas 333-334).

20 El evaporador de película descendente consiste en un haz vertical de tubos largos, en el cual el líquido que va a ser evaporado cae desde arriba y fluye como película hacia abajo. En el espacio de la chaqueta ocurre el calentamiento mediante vapor. En los tubos se forman burbujas de vapor, que fluyen hacia abajo con el líquido y cuidan de condiciones turbulentas. El vapor y el líquido se separan en el extremo inferior en un recipiente de separación.

25 Los evaporadores de capa delgada son aparatos adecuados para la evaporación de sustancias sensibles a la temperatura, a las que se permite estar térmicamente expuestas sólo de manera breve. El líquido que va a ser evaporado es colocado arriba en un tubo con calentamiento por chaqueta. Fluye allí como película hacia abajo. En el interior el tubo rota en una onda de batidor pendiente y cuida por un espesor constante de película. Preferiblemente como técnica de destilación continua se usa la destilación en capa delgada con los parámetros mencionados previamente.

30 Preferiblemente la relación equivalente de los grupos NCO de poliisocianato a los grupos OH del polioliol para la reacción es de 10:1 a 2:1, de modo particular preferiblemente 7:1 a 2:1.

Como temperatura de reacción se eligen 0°C a 250°C, preferiblemente 20°C a 140°C, de modo muy particular preferiblemente 40°C a 100°C.

35 Evidentemente el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser ejecutado también en presencia de disolventes como compuestos aromáticos, aromáticos clorados, ésteres o hidrocarburos clorados.

40 Para acelerar la formación de uretano pueden usarse los catalizadores de por sí conocidos, como compuestos organometálicos, aminas (por ejemplo aminas terciarias) o compuestos metálicos como octoato de plomo, succinato de mercurio, triflato de zinc, octoato de estaño o dibutil estaño dilaurato. En caso de usarse catalizadores, estos son añadidos preferiblemente en cantidades de 0,001 a 5 % en peso, en particular 0,002 a 2 % en peso, referidas a la cantidad total de los poliisocianatos y polioliol que van a reaccionar.

Significados de sustituyentes preferidos en las fórmulas (I) y (III)

Preferiblemente se suministran compuestos de las fórmulas (I) y (III), en las que en cada caso es válido que:

45 R representa metileno (-CH₂-), etileno (-CH₂CH₂-), propileno (-CH₂CH₂CH₂-), isoforileno, 4,4'-diclohexilmetileno, bis(ciclohexileno), 4,4'-bisfenileno, o-, m- o p-toluileno, o hexileno (en particular -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-), y de modo particular preferiblemente n-hexileno;

R¹ representa metileno (-CH₂-) o propileno (en particular n-propileno -CH₂CH₂CH₂-), de modo particular preferiblemente n-propileno;

R² y R³ representan en cada caso independientemente uno de otro -metilo o -etilo, preferiblemente -etilo, y

n representa un número entero de 0 a 2.

De modo particular preferiblemente se preparan compuestos de las fórmulas (I) y/o (III), en las que en cada caso es válido que:

R representa isoforileno, 4,4'-diclohexilmetileno, bis(ciclohexileno), bisfenileno, toluileno o n-hexileno;

R¹ representa n-propileno;

5 R² y R³ representan en cada caso independientemente uno de otro -metilo o -etilo; y

n representa un número entero de 0 a 2.

De modo muy particular preferiblemente se preparan compuestos de la fórmula (III), en los cuales R es isoforileno, toluileno o n-hexileno, R¹ es n-propileno, R² y R³ son metilo y n=0.

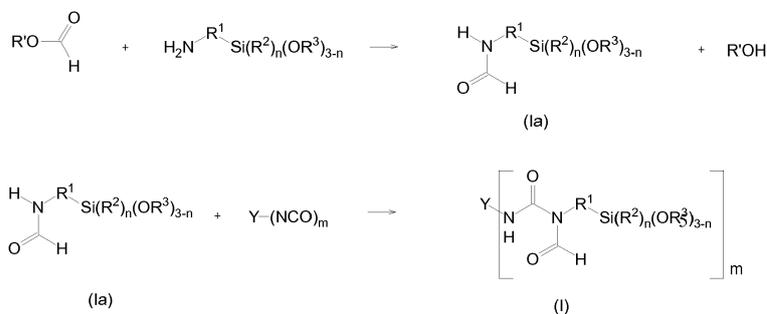
10 Los compuestos de acuerdo con la invención de la fórmula (I) son adecuados como aglutinante para materiales para recubrimiento, adhesivo y/o sellado.

Los compuestos de acuerdo con la invención de la fórmula (I) poseen (a 23 °C) viscosidades en el intervalo de 100 a 1.000.000 mPa·s, preferiblemente 1.000 a 500.000 mPa·s, de modo particular preferiblemente 5.000 a 300.000 mPa·s.

15 Los compuestos de acuerdo con la invención de la fórmula (I) tienen, debido a los grupos acilurea presentes, inferior viscosidad respecto a los productos análogos que exhiben un grupo urea. Como el experto conoce, esto conduce a una capacidad de manipulación o de procesamiento mejoradas, hasta dar recubrimientos pigmentados o mejor incorporación de los materiales de relleno como por ejemplo tizas para la formulación de materiales adhesivos o de sellado.

Procedimiento para la preparación de los compuestos de la fórmula (I)

20 Los compuestos de acuerdo con la invención de la fórmula (I) pueden ser preparados de acuerdo con el siguiente procedimiento de dos etapas:



25 Primero se añade gota a gota preferiblemente un exceso del alquiléster de ácido fórmico R'O-CHO a la amina H₂N-R¹-Si(R²)_n(OR³)_{3-n}, en la que R' preferiblemente representa un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. De modo particular se prefiere como alquiléster de ácido fórmico R'O-CHO, metilformiato o etilformiato. Preferiblemente a la temperatura de ebullición del alquiléster de ácido fórmico, reacciona 1 mol de amina con un exceso de 1,01 a 6 mol de alquil éster de ácido fórmico R'O-CHO, de modo particular preferiblemente 1,05 a 4 mol. Una vez concluida la reacción, se separa por destilación en capa delgada el exceso de alquil éster de ácido fórmico R'O-CHO y el alcohol R'-OH que se formó y dado el caso se separa por filtración el producto (Ia) que surgió.

30

A continuación se hace reaccionar el compuesto de la fórmula (Ia) con

Y-(NCO)_m, preferiblemente bajo condiciones inertes, a temperaturas de 20 a 200 °C, preferiblemente 40 a 160 °C. Al respecto, los dos componentes se usan en una relación equivalente de grupos isocianato a grupos formamida de por lo menos 1 : 10 a máximo 40 : 1, preferiblemente de 1 : 5 a máximo 30 : 1 y de modo particular preferiblemente de 1 : 2 a máximo 25 : 1. La reacción es realizada en solución o en ausencia de disolvente.

35

La preparación de los compuestos con la fórmula (I) puede ser ejecutada sin uso de catalizadores. Dado el caso, para acelerar la reacción pueden agregarse también catalizadores conocidos. Por ejemplo pueden usarse aminas terciarias, como por ejemplo trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dietilbencilamina, piridina, metilpiridina, diciclohexilmetilamina, dimetil-ciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametildiaminodietiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- o N- etilmorfolina, N-cocomorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, pentametildietiltriamina, N-metilpiperidina,

40

5 N-dimetil-aminoetilpiperidina, N,N'-dimetilpiperazina, N-metil-N'-dimetilaminopiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol, N,N-dimetilimidazol- β -feniletilamina, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano (DABCO) y bis-(N,N-dimetilaminoetil)adipato, amidinas, como por ejemplo 1,5-diazabicyclo[4.3.0]noneno (DBN), 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undeceno-7 (DBU) y 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, compuestos de alcanolamina, como por ejemplo trietanolamina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina, N- etildietanolamina, dimetilaminoetanol y 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N',N"- tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazinas, como por ejemplo N,N',N"-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexa-hidrotiazina, bis(dimetilaminoetil)éteres así como sales metálicas, como por ejemplo compuestos orgánicos y/o inorgánicos de hierro, plomo, bismuto, zinc, y/o estaño en estados corrientes de oxidación del metal, por ejemplo cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), 2-etil-hexanoato de bismuto (III), octoato de bismuto (III), neodecanoato de bismuto (III), cloruro de zinc, 2-etilcaproato de zinc, trifluorometanosulfonato de zinc (II) (triflato de zinc), octoato de estaño (II), etilcaproato de estaño (II), palmitato de estaño (II), dibutil estaño (IV)-dilaurato (DBTL), dicloruro de dibutil estaño (IV) u octoato de plomo.

15 Los catalizadores preferidos que van a ser usados son aminas terciarias, amidinas y compuestos de estaño o compuestos de zinc del tipo mencionado. De modo particular, son catalizadores preferidos 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano (DABCO), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]noneno (DBN), 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undeceno-7 (DBU) así como dibutil estaño (IV)- dilaurato (DBTL) y trifluorometanosulfonato de zinc (II) (triflato de zinc).

20 Los catalizadores mencionados anteriormente a modo de ejemplo pueden ser usados en la reacción individualmente o en forma de cualquier mezcla y al respecto se usan, si acaso, en cantidades de 0,001 a 1,0 % en peso, preferiblemente 0,01 a 0,5 % en peso, calculadas como cantidad total del catalizador usado, referidas a la cantidad total de los compuestos de partida usados.

El curso de la reacción puede ser seguido por ejemplo mediante determinación por titulación del contenido de NCO. Después de alcanzar el contenido de NCO esperado, se interrumpe la reacción.

25 Los compuestos de la fórmula (I) así preparados representan un producto claro prácticamente incoloro que, dependiendo de los materiales de partida elegidos, representa líquidos de baja viscosidad a alta viscosidad y exhiben contenido residual de monómeros de los diisocianatos de partida inferior a 1,0 % en peso, preferiblemente inferior a 0,5 % en peso, de modo particular preferiblemente inferior a 0,3 % en peso, referidos a la masa total del producto de reacción.

Eventualmente pueden capturarse contenidos residuales de NCO aún detectables, mediante adición de metanol.

30 Para prevenir el entrecruzamiento prematuro de los grupos silano de los compuestos de la fórmula (I) durante la preparación de acuerdo con la invención, puede ser ventajosa la adición de captores de agua. Por ejemplo, pueden usarse ésteres de ácido orto-fórmico, como por ejemplo trietilortoformiato, vinilsilanos, como por ejemplo viniltrimetoxisilano, o fosfatos orgánicos, como por ejemplo dibutilfosfato. En caso de requerirse, los captores de agua son usados en cantidades de hasta 5 % en peso, preferiblemente hasta 2 % en peso, referidas a la cantidad total de materiales de partida.

35 En caso de que se usen catalizadores y/o captores de agua, éstos pueden ser añadidos a los compuestos de partida ya antes del inicio de la verdadera reacción. Sin embargo, también es posible añadir estas sustancias auxiliares a la mezcla de reacción en un momento cualquiera durante la reacción.

En una forma preferida de realización, los procedimientos descritos aquí tienen lugar bajo atmósfera protectora, como por ejemplo de nitrógeno.

40 Los polímeros de la fórmula (I) modificados con silano aquí divulgados pueden ser usados de acuerdo con la invención para la fabricación de adhesivos y sustancias de sellado, lacas, recubrimientos, revoques, tintas, y/o colores para impresión.

45 Es ventaja de este procedimiento, que mediante las estructuras usadas de la fórmula $Y-(NCO)_m$ pueden ajustarse en una multiplicidad de las más diversas aplicaciones, las propiedades de los polímeros de la fórmula (I) modificados con silano.

Sistema adhesivo reactivo de un componente

De acuerdo con la invención, los compuestos de la fórmula (I) se usan para un sistema adhesivo reactivo de un componente. El sistema adhesivo reactivo de un componente se caracteriza porque contiene por lo menos un compuesto de la fórmula (I).

50 Por efecto de la humedad o del agua, ocurre la hidrólisis de los radicales de los grupos silano que pueden hidrolizarse y a continuación el entrecruzamiento (curado) de los silanoles que se forman al respecto, con escisión de agua.

Al respecto, pueden usarse también catalizadores, que aceleran la hidrólisis y condensación de los grupos silanol. Tales catalizadores son conocidos por alguien experto. Pueden usarse por ejemplo ácidos, como por ejemplo ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido acético, ácido trifluoroacético y dibutilfosfato, bases, como por ejemplo amidinas sustituidas en N, como 1,5-diaza- biciclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) y 1,5-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), pero también sales y quelatos metálicos, como por ejemplo tetraisopropiltitanato, tetrabutiltitanato, acetilacetato de titanio (IV), tri-sec-butilato de aluminio, acetilacetato de aluminio, triflato de aluminio o triflato de estaño.

Estos catalizadores se usan, si es el caso, en cantidades de hasta 5 % en peso, preferiblemente hasta 2 % en peso, referidas al peso del prepolímero usado modificado con silano. Dependiendo del tipo y cantidad de catalizador usado, el curado del sistema adhesivo de un componente formulado a partir de los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la invención, puede ocurrir en un intervalo amplio de temperatura, por ejemplo de -20 a 200°C, preferiblemente de 0 a 180°C, de modo particular preferiblemente de 20 a 160°C.

Dado el caso, como asociado de reacción puede añadirse al sistema reactivo adhesivo de un componente de acuerdo con la invención, también cualquier otro compuesto hidrolizable de silano, como por ejemplo tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, etiltrietoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, isobutiltrietoxisilano, octiltrietoxisilano, octiltrimetoxisilano, (3-glicidiloxipropil)-metildietoxisilano, (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano o copolimerizados con grupo funcional silano del tipo mencionado en el documento US 4 499 150, o mezclas de tales compuestos de silano.

Así mismo, el sistema reactivo adhesivo de un componente de la invención puede contener dado el caso otros aditivos y/o sustancias auxiliares, que son conocidos en el estado de la técnica. Aquí se mencionan por ejemplo pigmentos, antioxidantes, captosres de agua, materiales de relleno, aditivos para el deslizamiento, agentes de fluidez, aditivos de reología, estabilizantes de espuma, agentes que imparten carácter hidrófobo, formadores de poro con aire, aditivos que refuerzan la adherencia (promotores de adherencia), agentes de formación de materiales compuestos, plastificantes, agentes protectores contra el envejecimiento, agentes ignífugos y/o sustancias estabilizantes contra UV.

Como materiales de relleno adecuados se mencionan como ejemplo hollín, ácidos silícicos precipitados, ácidos silícicos pirógenos, tizas minerales y tizas precipitadas. Como plastificantes adecuados se mencionan por ejemplo ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido adípico, ésteres de ácidos alquilsulfónicos con fenol, ésteres de ácido fosfórico o también polipropilenglicoles de alto peso molecular.

Como captosres de agua se mencionan en particular compuestos de alcoxisililo como viniltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, i-butiltrimetoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano.

Como promotores de adherencia se usan los silanos con grupo funcional conocidos, como por ejemplo aminosilanos del tipo mencionado anteriormente, sin embargo también N-aminoetil-3-aminopropil-trimetoxi y/o N-aminoetil-3-aminopropilmetildimetoxisilano, epoxisilanos y/o mercaptosilanos.

Aparte del uso como sistema adhesivo de un componente, los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la invención pueden ser añadidos también a sistemas adhesivos corrientes de poliuretano de un componente y/o de dos componentes, por ejemplo como aditivo.

Si el sistema reactivo adhesivo de un componente de acuerdo con la invención, como se describió anteriormente, es aplicado previamente sobre los sustratos que van a ser adheridos, mediante el entrecruzamiento descrito anteriormente tiene lugar una adhesión o sellado duradero de los sustratos.

Dado el caso, puede ser necesario que las superficies de los sustratos que van a ser adheridos sean tratadas previamente mediante un procedimiento físico, químico y/o físico-químico. Aquí es ventajosa por ejemplo la aplicación de una capa base o de una composición promotora de adherencia, pero de acuerdo con la invención no es indispensable. Por ello, en una forma de realización puede también omitirse.

Sustratos

Son sustratos adecuados, que son idóneos para la adhesión y/o sellamiento mediante el sistema reactivo adhesivo de un componente de acuerdo con la invención, metales, vidrio, madera, hormigón, piedra, cerámica, textiles y/o plásticos. Los sustratos que van a ser adheridos pueden ser iguales o diferentes.

En una forma preferida de realización se usa el sistema reactivo de adhesivo de un componente de acuerdo con la invención, para la adhesión y/o sellado de metales, vidrio y/o plásticos.

Los sustratos metálicos adecuados pueden ser manufacturados en general a partir de todos los metales o aleaciones de metales corrientes en el ámbito. Preferiblemente se usan metales, como por ejemplo aluminio, acero

inoxidable, acero, titanio, metales ferrosos y aleaciones. Además, los sustratos que van a ser adheridos pueden estar constituidos de diferentes metales.

Los sustratos plásticos que van a ser adheridos son por ejemplo policarbonatos (PC), poliamidas, cloruro de polivinilo, poliuretanos, polivinilacetato, poliacrilatos o polimetacrilatos, polietileno, poliestireno, polipropileno y/o poliésteres, como por ejemplo polibutilentereftalato (PBT) y/o polietilentereftalato (PET).

Los sustratos pueden además estar lacados o impresos.

Además, los sustratos que van adheridos pueden tener cualquier forma, que es necesaria para la respectiva aplicación del material compuesto obtenido. En la forma más simple, los sustratos son planos. Sin embargo, con el sistema reactivo de adhesivo de un componente de acuerdo con la invención, pueden adherirse así mismo también sustratos tridimensionales.

Materiales compuestos

Así mismo, se suministra un material compuesto de acuerdo con la invención, el cual está unido mediante el sistema reactivo de adhesivo de un componente de acuerdo con la invención, como se definió anteriormente.

Parte experimental

Los siguientes ejemplos sirven para aclarar la presente invención, sin embargo en ningún caso deberían entenderse como limitantes del ámbito de protección.

Todos los datos de porcentajes se refieren, en tanto no se indique de otro modo, al peso.

La determinación del contenido de NCO ocurrió mediante titulación según DIN EN ISO 11909.

Los números OH fueron determinados por titulación según DIN 53240-2: 2007-11, los números ácidos según DIN 3682 5. Los contenidos indicados de OH fueron calculados a partir de los números OH determinados mediante análisis.

Los contenidos de monómeros residuales fueron medidos de acuerdo con DIN EN ISO 10283, mediante cromatografía de gases con estándar interno.

Los pesos moleculares fueron determinados mediante cromatografía de permeación en gel siguiendo a DIN 55672-1 (Gelpermeationschromatographie (GPC) -parte 1: tetrahidrofurano (THF) como agente eluyente) contra estándares de poliestireno, con la modificación en la que se trabajó con una rata de flujo de 0,6 ml/min en lugar de 1,0 ml/min.

Las mediciones conjuntas de viscosidad ocurrieron con un reómetro Physica MCR 51 de la compañía Anton Paar Germany GmbH (DE) según DIN EN ISO 3219.

Síntesis de las formamidas de la fórmula (Ia) modificadas con silano:

Ejemplo 1: N-(3-trimetoxisililpropil)formamida

En un matraz con termómetro, agitador KPG, condensador de reflujo y embudo de goteo se colocan previamente bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente 1.075,8 g (6 mol) de 3-aminopropiltrimetoxisilano. Bajo agitación se añaden gota a gota 378,6 g (6,3 mol) de metilformiato, de modo que no se superen los 50 °C. Una vez se ha reducido la generación de calor, se agita adicionalmente por 4 horas a temperatura ambiente y a continuación bajo presión reducida (10 Pa a 50°C) se separa por destilación el exceso de metilformiato y el metilalcohol que se formó. Se obtiene un líquido incoloro con una viscosidad de 11 mPa·s a 23°C.

Ejemplo 2: N-(3-metildimetoxisililpropil)formamida

En un matraz con termómetro, agitador KPG, condensador de reflujo y embudo de goteo se colocan previamente bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente 99,6 g (0,6 mol) de 3-aminopropilmetil dimetoxisilano. Bajo agitación se añaden gota a gota 40,3 g (0,67 mol) de metilformiato, de modo que no se superen los 50 °C. Una vez se ha reducido la generación de calor se agita adicionalmente por 4 horas a temperatura ambiente y a continuación bajo presión reducida (10 Pa a 50°C) se separa por destilación el exceso de Metilformiato y el metilalcohol formado. Se obtiene un líquido incoloro.

Ejemplo 3: N-(3-trietoxisililpropil)formamida

En un matraz con termómetro, agitador KPG, condensador de reflujo y embudo de goteo se colocan previamente

bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente 221,4 g (1 mol) de 3-aminopropiltrimetoxisilano. Bajo agitación se añaden gota a gota 77,8 g (1,05 mol) de etilformiato, de modo que no se superen los 50 °C. Una vez se ha reducido la generación de calor, se agita adicionalmente por 4 horas a temperatura ambiente y a continuación bajo presión reducida (10 Pa a 80°C) se separa por destilación el exceso de etilformiato y el etilalcohol formado. Se obtiene un líquido incoloro con una viscosidad de 13 mPa·s a 23°C.

Ejemplo 4: N-(3-metildietoxisililpropil)formamida

En un matraz con termómetro, agitador KPG, condensador de reflujo y embudo de goteo se colocan previamente bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente 497,9 g (2,6 mol) de 3-aminopropilmetildietoxisilano. Bajo agitación se añaden gota a gota 212,1 g (2,8 mol) de etilformiato, de modo que no se superen los 50 °C. Una vez se ha reducido la generación de calor, se agita adicionalmente por 4 horas a temperatura ambiente y a continuación bajo presión reducida (10 Pa a 80°C) se separa por destilación el exceso de etilformiato y etilalcohol formado. Se obtiene un líquido incoloro con una viscosidad 12 mPas a 23°C.

Síntesis de los compuestos con la fórmula general (I) modificados con silano:

Ejemplo 5:

En un matraz con termómetro, agitador KPG, condensador de reflujo y embudo de goteo se colocan previamente bajo atmósfera de nitrógeno 154,5 g (0,915 mol) de HDI y 25 mg (30 ppm) de triflato de zinc (II) a 60°C. A continuación se añaden gota a gota 469,5 g de un polipropilenglicol (Número OH: 112 mgKOH/g) y 201 g de un poliéter (Número OH: 52 mgKOH/g). Se agita la mezcla de reacción a 60°C hasta que se alcanza un contenido constante de isocianato (3,0 % en peso). A continuación se dosifican 142,8 g (0,69 mol) de N-(3-trimetoxisililpropil)formamida (del Ejemplo 1) y se agita la mezcla de reacción a 80°C hasta que por titulación ya no es detectable un contenido de isocianato. Para estabilizar el prepolímero obtenido terminado en silano, se añaden 32 mg de dibutilfosfato y como captor de agua 2,14 g de viniltrimetoxisilano. El agente aglutinante es una masa clara incolora y tiene una viscosidad de 21.000 mPa·s a 23°C.

Ejemplo 6: (ejemplo de comparación frente al Ejemplo 5)

En un matraz con termómetro, agitador KPG, condensador de reflujo y embudo de goteo se colocan previamente bajo atmósfera de nitrógeno 154,5 g (0,915 mol) HDI y 25 mg (30 ppm) de DBTL (dibutil estaño dilaurato) a 60°C. A continuación se añaden gota a gota 469,5 g de un polipropilenglicol (Número OH: 112 mgKOH/g) y 201 g de un poliéter (Número OH: 52 mgKOH/g). Se agita la mezcla de reacción a 60°C hasta que se alcanza un contenido constante de isocianato (3,0 % en peso). A continuación se dosifican 123,7 g (0,69 mol) de 3-aminopropiltrimetoxisilano y se agita la mezcla de reacción a 80°C hasta que por titulación ya no se detecta contenido de isocianato. Para estabilizar el prepolímero obtenido terminado en silano, se añaden 32 mg de dibutilfosfato y como captor de agua 2,14 g de viniltrimetoxisilano. El agente aglutinante obtenido es una masa blancuzca turbia y tiene una viscosidad de 100.000 mPa·s a 23°C.

Ejemplo 7:

En un matraz con termómetro, agitador KPG, condensador de reflujo y embudo de goteo se colocan previamente bajo atmósfera de nitrógeno 519,0 g de Desmodur® N 75 BA (poliisocianato (Biuret a base de HDI al 75% en butilacetato) de Bayer MaterialScience AG; contenido de isocianato 16,5 % en peso) con 50 ppm de DABCO a 80°C. Bajo agitación se añaden gota a gota 581,0 g (2,8 mol) de N-(3-trimetoxisililpropil)formamida (del Ejemplo 1). Se agita la mezcla de reacción después de ocurrir la adición, a 80°C hasta que por titulación ya no es detectable ningún contenido de isocianato. El agente aglutinante obtenido tiene una viscosidad de 6.240 mPa·s a 23°C.

Para el procesamiento adicional se ajusta el aglutinante a un contenido de sólidos de 50% con butilacetato y se agrega 0,25% de Lupragen N 700 (1,8-diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7) de la compañía BASF y sobre placas de vidrio se aplica con rasqueta con un espesor de capa (húmeda) de 50 µm. Después de un tiempo de secado de 4h a 23°C y una humedad relativa de 50% el recubrimiento es seco al tacto y muestra después de 4 días buena estabilidad en disolvente frente a xileno, 1-metoxipropilacetato-2, etilacetato y acetona.

Ejemplo 8:

En un matraz con termómetro, agitador KPG, condensador de reflujo y embudo de goteo se colocan previamente bajo atmósfera de nitrógeno 578,0 g de Desmodur® L75 (poliisocianato a base de TDI al 75% en etilacetato) de Bayer MaterialScience AG; contenido de isocianato 13,3 % en peso) con 50 ppm de DABCO a 80°C. Bajo agitación se añaden gota a gota 522,0 g (2,5 mol) de N-(3-trimetoxisililpropil)formamida (del Ejemplo 1). Se agita la mezcla de reacción después de ocurrir la adición, a 80°C hasta que por titulación ya no es detectable ningún contenido de

isocianato. El agente aglutinante obtenido tiene una viscosidad de 92.000 mPa·s a 23°C.

Para el procesamiento adicional se ajusta el aglutinante a un contenido de sólidos de 50% con etilacetato y se agregan 0,25% de Lupragen® N 700 (1,8-diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7) de la compañía BASF SE y sobre placas de vidrio se aplica con rasqueta con un espesor de capa (húmeda) de 50 µm. Después de un tiempo de secado de 4h a 23°C y una humedad relativa de 50% el recubrimiento es seco al tacto y muestra después de 4 días buena estabilidad en disolvente frente a xileno, 1-metoxipropilacetato-2, etilacetato y acetona.

Ejemplo 9:

En un matraz con termómetro, agitador KPG, condensador de reflujo y embudo de goteo se colocan previamente bajo atmósfera de nitrógeno 201,6 g (1,2 mol) de HDI a 80°C y se agregan en porciones 87,6 g (0,6 mol) de 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol. A continuación se dosifican 346 g de butilacetato como disolvente y 52 mg de trietilamina como catalizador. Después de alcanzar un contenido constante de isocianato (8,2 % en peso) se añaden gota a gota 248,4 g (1,2 mol) de N-(3-trimetoxisililpropil)formamida (del Ejemplo 1) y se agita la carga a 80°C hasta que por titulación ya no es detectable ningún contenido de isocianato. El aglutinante claro obtenido tiene una viscosidad de 41 mPa·s para un contenido de sólidos de 50%.

Para el procesamiento adicional añade al aglutinante 0,25% de Lupragen® N 700 (1,8-diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7) de la compañía BASF SE y sobre placas de vidrio se aplica con rasqueta con un espesor de capa (húmeda) de 50 µm. Después de un tiempo de secado de 4h a 23°C y una humedad relativa de 50% el recubrimiento está seco al tacto y muestra después de 4 días buena estabilidad en disolvente frente a xileno, 1-metoxipropilacetato-2, etilacetato y acetona.

Ejemplo 10: (ejemplo de comparación frente al Ejemplo 9)

En un matraz con termómetro, agitador KPG, condensador de reflujo y embudo de goteo se colocan previamente bajo atmósfera de nitrógeno 201,6 g (1,2 mol) de HDI a 80°C y se agregan en porciones 87,6 g (0,6 mol) de 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol. A continuación se dosifican 346 g de butilacetato como disolvente y 52 mg de trietilamina como catalizador. Después de alcanzar un contenido constante de isocianato (8,2 % en peso) se añaden gota a gota 215,1 g (1,2 mol) de 3-aminopropiltrimetoxisilano. Poco antes de iniciar la adición la mezcla de reacción se torna turbia y la carga solidifica a temperatura ambiente a pesar de dilución adicional hasta menos de 50% en contenido de sólidos. No es posible un procesamiento adicional de la carga como aglutinante duro.

Propiedades técnicas de aplicación para adhesivos y materiales de sellado

Para la valoración de las propiedades técnicas de aplicación del prepolímero del Ejemplo 9 se procesa este en la siguiente formulación:

| | Cantidad de uso en % en peso |
|---|------------------------------|
| Polímero | 31,34 |
| Material de relleno (Socal U1S2) | 47,01 |
| Plastificante (Jayflex DINP) | 18,80 |
| Agente de secado (Dynasilan VTMO) | 1,88 |
| Promotor de adherencia (Dynasilan 1146) | 0,94 |
| Catalizador (Lupragen N 700) | 0,03 |

Para la fabricación de la formulación, se añade al aglutinante el material de relleno (Socal® U1S2 de la compañía Solvay), plastificante (Jayflex™ DINP de la compañía Exxon) y agente de secado (Dynasilan® VTMO de la compañía Evonik) y se mezcla en un aparato de disolución al vacío con rascador de pared a 3.000 rpm. A continuación se añade el promotor de adherencia (Dynasilan® 1146 de la compañía Evonik) y se mezcla por 5 min a 1.000 rpm. Por último se incorpora el catalizador agitando (Lupragen® N700 de la compañía BASF SE) a 1.000 rpm y a continuación se elimina al vacío el aire de la mezcla lista.

ES 2 651 918 T3

Para la medición de las propiedades físicas se fabrican tanto membranas con un espesor de 2 mm, como también cuerpos de prueba sobre sustratos de vidrio según DIN EN ISO 11600. La evaluación de la dureza Shore ocurre sobre las membranas de acuerdo con DIN 53505. Se mide el módulo para una elongación de 50 % de modo correspondiente a DIN EN ISO 11600 a 23 °C.

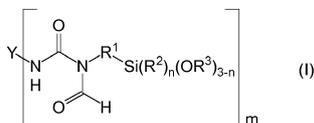
5

Se obtuvieron los siguientes resultados:

| | Ej. 15 (Prepolímero del Ej. 9) |
|---|---------------------------------------|
| Dureza Shore A | 52 |
| Módulo a 50 % [N/mm ²] | 2,4 |
| Tiempo de secado de película, 100µm [min] | 150 |
| Elongación a la ruptura [%] | 64,6 |

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de la fórmula general (I):



en el que en la fórmula (I) se cumple que:

5 Y representa un radical de molécula con valencia m, el cual es una unidad estructural reducida en m radicales NCO, de un monoisocianato (m=1), poliisocianato (m>1) o un prepolímero que tiene grupos isocianato (m=1 a 20);

R¹ representa una unidad estructural por lo menos divalente, dado el caso sustituida, lineal o ramificada, alifática, alicíclica, aralifática y/o aromática con 1 a 12 átomos de carbono, en la que uno o varios grupos metileno no adyacentes pueden estar reemplazados en cada caso por O o S;

10 R² y R³ representan en cada caso independientemente uno de otro un grupo alifático con 1 a 12 átomos de carbono, lineal o ramificado dado el caso sustituido;

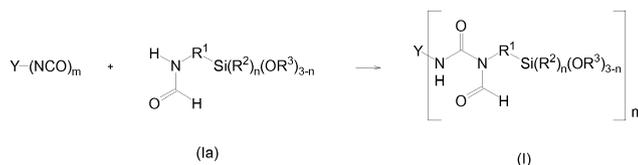
n representa un número entero de 0 a 2; y

m representa un número de 1 a 20.

15 2. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R² y R³ representan en cada caso independientemente uno de otro metilo o etilo.

3. Compuesto de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que Y representa un radical de molécula, que es una unidad estructural reducida en m radicales NCO de un monoisocianato (m=1), poliisocianato (m>1) o un prepolímero que tiene grupos isocianato (m=1 a 20), R¹ representa -propilo, R² y R³ representan en cada caso independientemente uno de otro -metilo o -etilo y n representa un número entero de 0 a 2.

20 4. Procedimiento para la preparación del compuesto de la fórmula (I), que comprende la reacción de un compuesto de la fórmula (Ia) con una unidad estructural de la fórmula Y-(NCO)_m:



en la que Y, R¹, R², R³, n y m son como se definió en la reivindicación 1.

25 5. Uso del compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 para la fabricación de adhesivos y materiales para sellado, barnices, recubrimientos, revoques, tintas y/o colores para impresión.

6. Sistema reactivo adhesivo de un componente, que comprende por lo menos un compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5.

30 7. Uso de sistema reactivo adhesivo de un componente de acuerdo con la reivindicación 6 para la adhesión y/o el sellado de metal, madera, materiales a base de madera, vidrio, cuero, textiles, plásticos, materiales minerales, corcho, fibras, hormigón, papel, cartulina y láminas.

8. Kit que comprende el sistema reactivo adhesivo de un componente de acuerdo con la reivindicación 6, para la adhesión y/o el sellado de metal, madera, materiales a base de madera, vidrio, cuero, textiles, plásticos, materiales minerales, corcho, fibras, hormigón, papel, cartulina y láminas.

35 9. Material compuesto, el cual está unido por el sistema reactivo adhesivo de un componente de acuerdo con la reivindicación 6 o por el kit de acuerdo con la reivindicación 8.

10. Sistema reactivo adhesivo de recubrimiento de un componente, que comprende por lo menos un compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5.

11. Uso del sistema reactivo de recubrimiento de un componente de acuerdo con la reivindicación 10 para el

recubrimiento de metal, madera, materiales a base de madera, vidrio, cuero, textiles, plásticos, materiales minerales, corcho, fibras, hormigón, papel, cartulina y láminas.

5 12. Kit que comprende el sistema reactivo de recubrimiento de un componente de acuerdo con la reivindicación 10, para el recubrimiento de metal, madera, materiales a base de madera, vidrio, cuero, textiles, plásticos, materiales minerales, corcho, fibras, hormigón, papel, cartulina y láminas.

13. Material compuesto, el cual está unido mediante el sistema reactivo de recubrimiento de un componente de acuerdo con la reivindicación 10 o mediante el kit de acuerdo con la reivindicación 12.