

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 155**

51 Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/71 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.08.2006 PCT/EP2006/008274**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2007 WO07025667**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2006 E 06777031 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 1924623**

54 Título: **Prepolímeros de poliuretano que contienen grupos de alcoxisilano y alofanato y/o biuret especiales, un procedimiento para su preparación así como su uso**

30 Prioridad:

03.09.2005 DE 102005041954

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

06.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LUDEWIG, MICHAEL y
MATNER, MATHIAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 653 155 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

Prepolímeros de poliuretano que contienen grupos de alcoxisilano y alofanato y/o biuret especiales, un procedimiento para su preparación así como su uso

5 La presente invención se refiere a prepolímeros que presentan grupos de alcoxisilano, los cuales son modificados mediante alofanatización y/o biuretización y cuya estructura de alofanato y de biuret llevan al menos un residuo funcional silano o un residuo no funcional alquilo o arilo, a un procedimiento para su preparación y a su aplicación como aglutinante para adhesivos, sellantes, agentes de imprimación o recubrimientos.

10 Los poliuretanos funcionalizados con alcoxisilano que se reticulan mediante una policondensación de silano son conocidos desde hace tiempo. Un artículo que le echa un vistazo general a esta temática se encuentra, por ejemplo, en "Adhesives Age" 4/1995, página 30 y siguientes (autores: Ta-Min Feng, B. A. Waldmann). Poliuretanos monocomponentes que curan en la humedad, terminados con alcoxisilano, se usan en medida creciente como composiciones elastoméricas de recubrimiento, de sellamiento y de adherencia en la construcción y la industria automotriz.

15 Tales poliuretanos funcionalizados con alcoxisilano pueden prepararse según las publicaciones US 3,627,722 o US 3,632,557 haciendo reaccionar, por ejemplo, poliéter-poliol con un exceso de poliisocianato para obtener un prepolímero que contiene NCO, el cual luego se hace reaccionar a su vez con un alcoxisilano amino-funcional. El prepolímero alcoxisilano-funcional resultante contiene grupos urea y uretano en alta concentración que conducen a una alta viscosidad de los productos.

20 Un concepto efectivo, al menos para reducir el contenido de la densidad de puentes de hidrógeno que es causada por los grupos urea es generar urea sustituida mediante el uso de aminosilanos. Para este propósito han sido propuestos diferentes procedimientos; las publicaciones US 3,627,722 y US 3,632,557 usan aminosilanos sustituidos con alquilo, la publicación US 4,067,844 adiciona acrilatos al aminosilano primario, la publicación EP-A 596 360 adiciona maleatos al aminoácido primario y la publicación EP-A 676 403 introduce aminosilanos sustituidos con arilo. Sin embargo, en todos estos procedimientos puede reemplazarse solamente un átomo de hidrógeno en el grupo de urea terminal; todos los otros protones de urea y de uretano continúan contribuyendo a una viscosidad alta mediante enlaces de puentes de hidrógeno.

30 Un concepto igualmente conveniente para reducir la densidad de los enlaces de puentes de hidrógeno y, por lo tanto, la viscosidad se divulga en la publicación EP-A 372 561. Aquí se usan poliéter-poliol de cadena tan larga como es posible mediante reacción con el poliisocianato en el caso de un bajo nivel de extensión de cadena. Para este propósito son necesarios poliésteres que tienen una alta funcionalidad con una baja insaturación y polidispersidad gracias a procedimientos especiales de preparación. Otros aspectos de esta tecnología se analizan en la publicación WO 99/48942 y en la publicación WO 00/26271. Sin embargo, este principio conduce a un efecto significativo sólo en caso de prepolímeros de cadena larga que han sido concebidos para aglutinantes de bajo módulo e incluso aquí también puede eliminarse sólo una parte de la densidad de enlace de puentes de hidrógeno.

35 La publicación US 4,345,053 enseña otra posibilidad para reducir la densidad de uretano y, por lo tanto, la de enlaces de puentes de hidrógeno. Aquí el prepolímero OH-funcional es terminado por un alcoxisilano isocianato-funcional, lo cual en últimas significa ahorrarse un grupo urea por terminación. Sin embargo, el prepolímero OH-funcional contiene todavía grupos uretano que resultan de la extensión de cadena de un poliéster-poliol con diisocianato. Éstos pueden ahorrarse, como se divulga igualmente en la publicación EP-A 372 561, empleando poliésteres de cadena larga inicialmente preparados con una baja saturación y polidispersidad. Lo desventajoso de este procedimiento es, por una parte, que los isocianato-silanos necesarios para este propósito son compuestos difícilmente disponibles y por lo tanto caros, los cuales también tienden a reacciones secundarias con los grupos OH de los poliésteres y, por otra parte, aquí también puede eliminarse solamente una parte de los grupos uretanos que incrementan la viscosidad.

45 El hecho que los poliisocianatos con estructuras de alofanato tengan una relativamente baja viscosidad en comparación con análogos sin estructuras de alofanato se describe de manera variada en la bibliografía, por ejemplo en la publicación EP-B 0 682 012.

50 En la industria estos se preparan mediante reacción de un alcohol mono- o polihídrico con grandes cantidades de diisocianato aromático, alifático y/o cicloalifático en exceso (cf. las publicaciones GB-A 994 890, US 3,769,318, EP-A 0 000 194 o EP-A 0 712 840). En este caso se emplean exclusivamente di- o poliisocianatos, para a su vez obtener

un aglutinante isocianato-funcional. Para impedir una reticulación prematura se necesita usar un exceso de poliisocianato que tiene que retirarse por medio de una destilación al vacío después de efectuada una uretanización y alofanatización. En este concepto, como grupo funcional está conectado otro grupo funcional isocianato mediante un nitrógeno de alofanato.

5 Igualmente es posible preparar alofanatos de manera indirecta a partir de otros derivados de isocianato tales como uretanos e isocianatos. De esta manera, la publicación EP-A 0 825 211 describe un procedimiento para preparar estructuras de alofanato a partir de oxadiazintronas; otra ruta es la apertura de uretdionas cf. Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001, 28th, 405-419 así como la publicación US-A2003 0153713) para obtener estructuras de alofanato. Ambas rutas necesitan, sin embargo, 10 materias primas refinadas de un material de partida y conducen solamente a un producto alofanato rico en productos secundarios. También al preparar los precursores se emplean exclusivamente poliisocianatos al menos difuncionales.

El uso de monoisocianatos ya había sido divulgado en conexión con la química de alofanatos. En las solicitudes de patentes US 5,663,272 y US 5,567,793 se usa fenilisocianato para, después de una reacción con alcohol polihídrico, 15 obtener un uretano libre de grupos NCO y OH, el cual a continuación es modificado con tipos especiales de MDI para obtener un poliisocianato de MDI líquido. En este procedimiento, el producto contiene diisocianato monómero antes de seguir el tratamiento.

El objetivo de la presente invención es proporcionar prepolímeros modificados de poliuretano alcoxisilano-funcionales, que tienen una viscosidad ostensiblemente reducida en comparación con el estado de la técnica.

20 Se ha encontrado ahora que pueden prepararse prepolímeros de este tipo de una manera muy sencilla haciendo reaccionar los grupos uretano y/o los grupos urea de un prepolímero de uretano que puede contener grupos alcoxisilano con monoisocianatos y la reacción involucra alofanatización o biuretización parcial o completa de estos grupos.

El mismo monoisocianato puede contener grupos de alcoxisilano, de modo que los prepolímeros modificados con silano también puedan obtenerse a partir de prepolímeros de poliuretano libres de alcoxisilano. 25

Por lo tanto, son objeto de la invención los procedimientos para preparar prepolímeros de poliuretano modificados que contienen grupos de alcoxisilano, que tienen estructura de alofanato y/o de biuret, y dichas estructuras de alofanato y/o de biuret se derivan en al menos 10 % molar del isocianato de butilo o de hexilo de la fórmula R-NCO en la cual R es un residuo de alquilo de C₄ o C₆ o 3-isocianatopropiltrimetoxisilano como monoisocianato 30 alcoxisilano-funcional.

Por lo tanto, son objeto de la invención los procedimientos para preparar prepolímeros de poliuretano que contienen grupos de alcoxisilano, que tienen estructuras de alofanato y/o de biuret, cuyas estructuras de alofanato y/o de biuret se derivan en al menos 10 % molar de isocianato de butilo o isocianato de hexilo como monoisocianatos no 35 funcionales o 3-isocianatopropiltrimetoxisilano como monoisocianato alcoxisilano-funcional,

A) haciendo reaccionar grupos uretano y/o grupos urea de un prepolímero de poliuretano que contiene grupos de alcoxisilano total o parcialmente con isocianato de butilo, isocianato de hexilo o 3-isocianatopropiltrimetoxisilano para obtener grupos alofanato o grupos biuret

o

40 B) hace reaccionar grupos uretano y/o grupos urea de un prepolímero de poliuretano libre de grupos alcoxisilano total o parcialmente con 3-isocianatopropiltrimetoxisilano para obtener grupos alofanato o grupos biuret.

Como monoisocianatos no funcionales son adecuados el isocianato de n-butilo y isocianato de n-hexilo.

Igualmente es concebible usar aquí poliisocianatos en los cuales todos los grupos NCO han sido convertidos con un compuesto que es reactivo con NCO, excepto un grupo NCO. Sin embargo, tales compuestos no son preferidos.

Como monoisocianato alcoxisilano-funcional puede emplearse 3-isocianatopropiltrimetoxisilano.

45 Aquí también es concebible usar silanos con funcionalidad de isocianato que se preparan mediante conversión de un diisocianato con un aminosilano o tiosilano. Sin embargo, tales compuestos no son preferidos.

5 El monoisocianato empleado para la formación de alofanato puede emplearse de manera equimolar, en defecto y también en exceso respecto de los grupos uretano presentes del compuesto de partida. En el último caso, el monoisocianato excesivo después de terminada la reacción tiene que separarse según procedimientos conocidos por el experto en la materia, como por ejemplo la destilación o la extracción. Por lo tanto, se prefiere emplear por 1,0 mol de grupos de uretano y de urea del compuesto de partida 0,1 a 1,0 mol de monoisocianato, de modo particular se prefiere en este caso el empleo de 0,5 a 1,0 mol de monoisocianato.

La formación de alofanato y de biuret a partir de los grupos uretano y urea se realiza por medio de los monoisocianatos, preferiblemente empleando catalizadores.

10 Como catalizadores de alofanatización o biuretización pueden usarse compuestos conocidos per se para este propósito por parte del experto en la materia tales como las sales de zinc octoato de zinc, acetilacetato de zinc y 2-etilcaproato de zinc, o compuesto de tetraalquiloamonio tales como N,N,N-trimetil-N-2-hidroxiopropilamoniohidróxido, N,N,N-trimetil-N-2-hidroxiopropilamonio-2-etilhexanoato o colina-2-etilhexanoato. Se prefiere el uso de octoato de zinc (2-etil-hexanoato de zinc) y de los compuestos de tetraalquilo-amonio, de modo particularmente preferido aquellos de octoato de zinc.

15 El catalizador se emplea en cantidades de 0,001 a 5,0 % en peso, preferiblemente de 0,01 a 1,0 % en peso y de modo particularmente preferido de 0,05 a 0,5 % en peso respecto del contenido de sólidos del producto del procedimiento.

El catalizador de alofanatización puede adicionarse en una porción o sino también en varias porciones o también de manera continua. Se prefiere la adición de toda la cantidad en una porción.

20 También es posible aplicar el catalizador de alofanatización sobre materiales de soporte según los procedimientos conocidos por el experto en la materia y usar como catalizadores heterogéneos.

25 Para el caso preferido en el cual el monoisocianato empleado para la formación de alofanato-biuret se emplea en defecto o de modo equimolar respecto de los grupos de uretano/urea presentes en el compuesto de partida, se prefiere realizar la reacción de la alofanatización hasta que el contenido de NCO del producto se encuentre por debajo de 1,0 % en peso, de modo particularmente preferido por debajo de 0,5 % en peso. Para el caso menos preferido es concebible que el monoisocianato empleado para la formación de alofanato se emplee en exceso respecto de los grupos uretano/urea presentes en el compuesto de partida, pero es absolutamente concebible usar un compuesto de partida que contiene NCO y realizar la reacción de la alofanatización hasta que se logre el contenido deseado de NCO en el compuesto objetivo. En este caso el monoisocianato excesivo puede separarse después de terminada la reacción de acuerdo con un método conocido por el experto en la materia como, por ejemplo, la destilación o la extracción.

30 Básicamente también es posible después de terminada la reacción de modificación hacer reaccionar un contenido residual de grupos NCO con compuestos reactivos con NCO tales como, por ejemplo, alcoholes. De esta manera se obtienen productos con contenidos de NCO muy particularmente bajos.

35 La alofanatización y la biuretización esenciales para la invención se realizan a temperaturas de 20 a 200 °C, preferiblemente de 20 a 120 °C, de modo particularmente preferido de 40 a 100 °C.

No es relevante si el procedimiento según la invención se realiza de manera continua, por ejemplo en un mezclador estático, un extrusor o un amasador, o de manera discontinua, por ejemplo en un reactor con agitación.

El procedimiento según la invención se realiza preferiblemente en un reactor con agitación.

40 El desarrollo de la reacción puede seguirse mediante instrumentos de medición adecuados, instalados en el recipiente de reacción y/o por medio de análisis de muestras extraídas. Los procedimientos adecuados son conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo son mediciones de viscosidad, mediciones del contenido de NCO, del índice de refracción, del contenido de OH, cromatografía de gases (GC), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia de infrarrojo (IR) y espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR). Se prefiere el control de IR para los grupos NCO libres presentes (para grupos NCO alifáticos, la banda se encuentra aproximadamente en $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$) y análisis de GC para grupos NCO no convertidos.

45 Preferiblemente al menos el 20 % molar, de modo particularmente preferido al menos el 40 % molar de los grupos alofanato y/o biuret contenidos en los compuestos de la invención se basan en monoisocianatos R-NCO.

Los compuestos que contienen grupos uretano son accesibles habitualmente mediante reacción de compuestos que contienen grupos isocianato con polioles en una reacción de adición opcionalmente catalizada. La preparación de polímeros que contienen grupos urea se efectúa habitualmente mediante reacción de funciones NCO con grupos amino.

5 Como compuestos que contienen grupos isocianato normalmente se emplean poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos que tienen un peso molecular promedio de número por debajo de 800 g/mol. A manera de ejemplo son adecuados diisocianatos de la serie diisocianato de 2,4-/2,6-tolueno (TDI), diisocianato de metilendifenilo (MDI), triisocianatononano (TIN), diisocianato de naftilo (NDI), 4,4'-diisocianatod ciclohexilmetano, 3-isocianatometil-3,3,5-trimetilciclohexilisocianato (isoforondiisocianato = IPDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno
10 (HDI), diisocianato de 2-metilpentametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno (THDI), diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianato-ciclohexano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-diciclohexilmetano, 4,4'-diisocianatod ciclohexilpropano-(2,2), 3-isocianatometil-1-metil-1-isocianatociclohexano (MCI), 1,3-diisocianato-4-metil-ciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metil-ciclohexano y diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- o -p-xilileno (TMXDI) así como las mezclas de estos compuestos.

15 Sustancias de partida preferidas para la preparación de compuestos que contienen grupos uretano son diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI) y/o 4,4'-diisocianatod ciclohexilmetano.

Igualmente adecuados como compuestos que contienen isocianato son los productos de reacción de los isocianatos antes mencionados consigo mismos o entre sí para obtener uretdionas o isocianuratos. A manera de ejemplo pueden mencionarse Desmodur® N3300, Desmodur® N3400 o Desmodur® N3600 (todos de Bayer
20 MaterialScience, Leverkusen, Alemania).

Además, también son adecuados derivados de isocianatos como alofanatos y biurets. Por ejemplo pueden mencionarse Desmodur® N100, Desmodur® N75MPA/BA o Desmodur® VPLS2102 (todos de Bayer MaterialScience, Leverkusen, Alemania).

Alofanatos funcionalizados también pueden prepararse según la enseñanza de la solicitud de patente alemana, no publicada, DE 10 200 40 488 73 mediante un procedimiento en el cual primero se uretanizan isocianatos en una
25 reacción en un sólo recipiente con una cantidad en defecto de un compuesto hidroxifuncional y luego, en otro paso, se hacen reaccionar con un catalizador de alofanatización para obtener alofanatos. En este caso, por una parte es concebible realizar a continuación la modificación según la invención. En este caso se prefiere, sin embargo, un procedimiento en el cual el monoisocianato, antes del segundo paso, después de terminada la uretanización, se
30 añade a la mezcla de reacción y la modificación según la invención se realiza en paralelo con la alofanatización de manera correspondiente a la solicitud de patente alemana, no publicada, DE 10 200 40 488 73.

Los isocianatos pueden contener adicionalmente compuestos que liberan cloro o cloruro (compuestos con cloro hidrolizable) al reaccionar con agua (hidrólisis). En el procedimiento según la invención tales compuestos pueden conducir a una turbiedad de la resina y a un consumo innecesariamente alto de catalizador. Por lo tanto,
35 preferiblemente se usan isocianatos que contienen un contenido de menos de 1000 ppm de cloro hidrolizable. Particularmente se prefiere el uso de isocianatos con un contenido de menos de 500 ppm de cloro hidrolizable y muy particularmente aquellos con un contenido de menos de 200ppm.

Para la uretanización pueden emplearse polioles de bajo peso molecular y/o de alto peso molecular.

Como compuestos de polihidroxilo de bajo peso molecular pueden emplearse polioles habituales en la química de poliuretano que tienen pesos moleculares de 62 a 399 g/mol, tales como etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propandiol-1,2 y -1,3, butandiol-1,4 y -1,3, hexandiol-1,6, octandiol-1,8, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, bis(hidroximetil)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decano o 1,4-bis(2-hidroxi-etoxi)benceno, 2-metil-1,3-propandiol, 2,2,4-trimetilpentandiol, 2-etil-1,3-hexandiol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabrombisfenol A, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-1,2,6-butantriol-1,2,4,
45 pentaeritritol, quitol, manitol, sorbitol, metilglucósido y 4,3,6-dianhidrohexitoles.

Compuestos de hidroxilo de alto peso molecular comprenden los hidroxipoliésteres, hidroxipoliéteres, hidroxipoliéteres, hidroxipoliacetales, hidroxipolicarbonatos, alcoholes grasos diméricos y/o esteramidas, habituales en la química de poliuretano, respectivamente con pesos moleculares medios de 400 a 20 000 g/mol, preferiblemente aquellos con pesos moleculares medios de 2000 a 18 000 g/mol. Compuestos preferidos de

hidroxilo de alto peso molecular son hidroxipoliéteres, hidroxipoliésteres e hidroxipolicarbonatos del tipo previamente mencionado.

5 Como poliéter-poliol son adecuados los poliéteres habituales en la química de poliuretanos como, por ejemplo, los compuestos de adición o de adición mixta, preparados usando moléculas iniciadoras di- a hexavalentes tales como
 5 agua o los poliols antes mencionados o aminas que tienen enlaces 1- a 4-NH, del tetrahidrofurano, óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, los óxidos de butileno o la epíclorhidrina, principalmente del óxido de etileno y/o del óxido de propileno. Se prefieren poliéteres de óxido de propileno que tienen en promedio 2 a 4 grupos hidroxilo, los cuales pueden contener hasta 50 % en peso de unidades de óxido de polietileno incorporadas. En este caso también es concebible emplear poliéteres clásicos que se preparan a base de una catálisis con hidróxido de
 10 potasio, por ejemplo, tales como, por ejemplo, también aquellos poliéteres que se preparan con los procedimientos más nuevos a base de los catalizadores de cianuro de metal doble. Los últimos poliéteres tienen por lo regular un contenido particularmente bajo de saturación terminal de menos de 0,07meq/g, contienen ostensiblemente menos monooles y por lo regular tienen una polidispersidad baja de menos de 1,5. Se prefiere el empleo de tales poliéteres preparados por medio de catálisis de cianuro de metal doble en el caso de usar poliéteres.

15 Como poliéster-poliol son adecuados, por ejemplo, productos de reacción de alcoholes polihídricos, de preferencia dihidricos y opcionalmente, de manera adicional, trihidricos con ácidos carboxílicos polibásicos, de preferencia dibásicos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también pueden usarse los anhídridos correspondientes de ácido policarboxílico o los ésteres correspondientes de ácido policarboxílico de alcoholes o sus mezclas para la
 20 preparación de los poliésteres. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y opcionalmente ser sustituidos por átomos de halógeno, por ejemplo, y/o ser insaturados. Por ejemplo se mencionan ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido succínico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido maleico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos y triméricos tales como ácido
 25 oleico, opcionalmente en mezcla con ácidos grasos monoméricos, éster dimelítico de ácido tereftálico o éster bisglicólico de ácido tereftálico. Se prefieren hidroxipoliésteres, con 2 o 3 grupos OH terminales, que se funden por debajo de 60 °C.

Los poliols de policarbonato que se toman en consideración pueden obtenerse mediante reacción de derivados de ácido carbónico, por ejemplo carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno, con dioles. Como dioles de este
 30 tipo se toman en consideración, por ejemplo, etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propandiol-1,2 y -1,3, butandiol-1,4 y -1,3, pentandiol-1,5, hexandiol-1,6, octandiol-1,8, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, bis(hidroximetil)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decano o 1,4-bis(2-hidroxietoxi)benceno, 2-metil-1,3-propandiol, 2,2,4-trimetilpentandiol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A y tetrabrombisfenol A o mezclas de los dioles mencionados. El componente tiol contiene preferiblemente 40 a 100 %
 35 en peso de hexandiol, de preferencia hexandiol-1,6, y/o derivados de hexandiol, de preferencia aquellos que tienen grupos éter o éster además de los grupos OH terminales, por ejemplo productos que han sido obtenidos mediante reacción de 1 mol de hexandiol con al menos 1 mol, preferiblemente 1 a 2 moles de caprolactona según la publicación DE-A 1 770 245, o mediante eterificación de hexandiol consigo mismo para obtener di- o trihexilenglicol. La preparación de tales derivados se conoce, por ejemplo, por la publicación DE-A 1 570 540. También pueden
 40 emplearse muy bien los dioles de poliéter-policarbonato descritos en la publicación DE-A 3 717 060.

Los hidroxi-policarbonatos deben ser esencialmente lineales. Pero también pueden ser, dado el caso, ligeramente ramificados por la incorporación de componentes polifuncionales, principalmente poliols de bajo peso molecular. Para esto son adecuados, por ejemplo, trimetilolpropano, hexantriol-1,2,6, glicerina, butantriol-1,2,4, pentaeritritol, quinitol, manitol, sorbitol, metilglicósido y 4,3,6-dianhidrohexitoles.

45 La preparación de los prepolímeros que contienen grupos alcoxisilano, necesarios en la forma de realización A), se conoce teóricamente y se describe detalladamente, por ejemplo, en las publicaciones US 3,632,557, EP-A 372 561, EP-A 931 800 o WO 00/26271.

Por una parte en este caso es posible primero preparar un prepolímero con funcionalidad NCO a partir de los componentes antes mencionados, en una proporción de NCO/OH de 1,2 : 1 a 2,0 : 1, y luego se hace reaccionar
 50 con un alcoxisilano funcional que es reactivo frente a los isocianatos. Pero por otra parte también es posible preparar un prepolímero OH-funcional que se hace reaccionar luego con un componente silano que tiene funcionalidad de isocianato.

- Compuestos adecuados de silano, que son reactivos con isocianatos, son conocidos desde hace tiempo por el experto en la materia. Por ejemplo pueden mencionarse aminopropiltrimetoxisilano, mercaptopropiltrimetoxisilano, aminopropilmetildimetoxisilano, mercaptopropilmetildimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, mercaptopropiltriethoxisilano, aminopropilmetildietoxisilano, mercaptopropilmetildietoxisilano, aminometiltrimetoxisilano, aminometiltriethoxisilano, (aminometil)metildimetoxisilano, (aminometil)metildietoxisilano, N-butil-aminopropiltrimetoxisilano, N-etil-aminopropiltrimetoxisilano, N-fenil-aminopropiltrimetoxisilano, éster dietílico de ácido N-(3-trietoxisililpropil)aspártico, éster dietílico de ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspártico y éster dietílico de ácido N-(3-dimetoxi-metilsililpropil)aspártico. Se prefiere el uso de éster dietílico de ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspártico y aminopropiltrimetoxisilano.
- La preparación de los prepolímeros no funcionales requeridos en la segunda variante B) menos preferida del procedimiento según la invención de la misma manera es fácilmente posible para el experto en la materia.
- En este caso es posible que tanto los prepolímeros NCO-funcionales, que han sido preparados a partir de los compuestos antes mencionados, se tapen con monoalcoholes, como también los polioles o prepolímeros OH-funcionales se tapen con monoisocianatos. En esta forma de realización del procedimiento según la invención se requiere obligatoriamente efectuar la alofanatización para introducir una funcionalidad con un monoisocianato R-NCO que tiene funcionalidad de silano.
- Según ambas variantes del procedimiento de la invención, por mol de grupos uretano y urea de los prepolímeros correspondientes se adicionan 0,1 mol a 1,0 mol, de preferencia 0,3 mol a 0,9 mol, de monoisocianato no funcional o con funcionalidad de silano. La alofanatización o la biuretización se realizan luego opcionalmente en presencia de un catalizador de alofanatización a 60 °C hasta 160 °C, de preferencia 80 °C a 120 °C. La secuencia de adición de los componentes en este caso no es crítica. Para completar la alofanatización o la biuretización, la mezcla de reacción debe agitarse hasta que se haya logrado el contenido deseado de NCO en el producto final.
- La reacción de alofanatización se realiza preferiblemente hasta que el contenido de NCO del producto se encuentre por debajo de 1,0 % en peso, de modo particularmente preferido por debajo de 0,5 % en peso.
- Los compuestos según la invención son muy bien adecuados como aglutinantes para la preparación de materiales sellantes de poliuretano de módulo bajo, libres de isocianato, preferiblemente para el sector de la construcción.
- Estos materiales sellantes se reticulan bajo el efecto de la humedad del aire mediante una policondensación de silanol. Además, son adecuados para la preparación de adhesivos; igualmente es concebible una aplicación en agentes de imprimación o en recubrimientos.
- Por lo tanto, otro objeto de la invención son los materiales sellantes, adhesivos, agentes de imprimación y recubrimientos a base de los prepolímeros de poliuretano según la invención.
- Para la preparación de tales materiales sellantes o adhesivos pueden formularse los prepolímeros de poliuretano según la invención que tienen grupos extremos de alcoxisilano según procedimientos conocidos en la fabricación de materiales sellantes, conjuntamente con plastificantes, materiales de carga, pigmentos, agentes de secado, aditivos, agentes protectores de luz, antioxidantes, agentes tixotrópicos, catalizadores, promotores de adhesión habituales y otros auxiliares y aditivos.
- Como materiales de carga adecuados pueden mencionarse, por ejemplo, negro de humo, ácidos silícicos de precipitación, ácidos silícicos pirogénicos, cretas minerales y cretas de precipitación. Como plastificantes adecuados pueden mencionarse, por ejemplo, ftalatos, adipatos, ésteres de ácido alquilosulfónico de fenol o ésteres de ácido fosfórico.
- Como agentes tixotrópicos pueden mencionarse, por ejemplo, ácidos silícicos pirogénicos, poliamidas, productos derivados de aceite de ricino hidrogenado o también polivinilcloruro.
- Como catalizadores adecuados para curar pueden mencionarse, por ejemplo, compuestos orgánicos de estaño y catalizadores de amina. Como compuestos orgánicos de estaño pueden mencionarse, por ejemplo: diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, bis-aceto-acetonato de dibutilestaño y carboxilatos de estaño como, por ejemplo, octoato de estaño. Los catalizadores mencionados pueden usarse opcionalmente en combinación con catalizadores de amina tales como aminosilanos o diazabicyclooctano.

Como agentes de secado pueden mencionarse principalmente compuestos de alcoxisililo tales como viniltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, i-butiltrimetoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano.

5 Como promotores de adhesión se emplean los silanos funcionales conocidos tales como, por ejemplo, aminosilanos del tipo antes mencionado pero también N-aminoetil-3-aminopropil-trimetoxi y/o N-aminoetil-3-aminopropil-metil-dimetoxisilano, epoxisilanos y/o mercaptosilanos.

Los polímeros reticulados se distinguen por una elasticidad sobresaliente y al mismo tiempo un módulo bajo. Con una proporción de NCO/OH decreciente a un peso molecular igual del polímero se observa una disminución del módulo y de la dureza Shore así como un incremento en la extensión a la ruptura.

Ejemplos

10 Todas las indicaciones en porcentaje se refieren a porcentaje en peso, sino se indica algo discrepante.

La determinación de los contenidos de NCO en % se efectuó mediante titulación inversa con ácido clorhídrico de 0,1 mol/l después de la reacción con butilamina, de conformidad con DIN EN ISO 11909.

Las mediciones de viscosidad fueron realizadas a 23 °C con un viscosímetro de rotación de placa-placa, Roto-Visko 1 de la compañía Haake, Alemania, de conformidad con ISO/DIS 3219:1990.

15 La temperatura ambiental que rigió en el momento de la realización del ensayo fue de 23 °C y se denominó como temperatura ambiente.

Prepolímero de partida A y ejemplo comparativo para el ejemplo 1 y el ejemplo 2:

874 g de un polipropilenglicol con un índice OH de 14,1 (Acclaim® 8200N, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen) fueron secados durante seis horas al vacío (con poco paso de nitrógeno) a 120 °C. Luego fue prepolimerizado con 20 45,2 g de diisocianato de isoforona (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) (índice 1,85) a 60 °C adicionando 50 ppm de dilaurato de dibutilestano (Desmorapid Z®, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) hasta lograr el contenido teórico de NCO de 0,85 %. A continuación, a 60 °C, se adicionaron gota a gota, de manera ininterrumpida, 65,8 g de éster dietílico de ácido N-(3-trimetoxisililpropil)-aspártico (preparados según la publicación EP-A 596 360, ejemplo 5) y se resolvió hasta que en el espectro de IR ya no pudo verse una banda de 25 isocianato. El prepolímero de poliuretano obtenido, que tenía grupos extremos de alcoxisililo, tenía una viscosidad de 51.000 mPas (23 °C).

Ejemplo 1 (adhesivo que contiene alofanato y biuret según la invención):

985 g del anterior prepolímero A terminado con silano fueron mezclados a 60 °C primero con 21,8 g de isocianato de butilo (Lanxess, Leverkusen, contenido de cloro hidrolizable aproximado de 100 ppm) y luego con 2,0 g de octoato 30 de zinc (2-etilhexanoato de zinc, octa-Soligen Zink 22, Borchers, Monheim, Alemania) y siguió calentándose hasta 100 °C. Después de 5 horas sólo era detectable todavía un contenido residual de NCO de 0,04 % y la reacción fue finalizada. Se obtuvo un prepolímero modificado mediante alofanatización que tenía grupos de silano, con una viscosidad de 29.500 mPas (23 °C).

Ejemplo 2 (adhesivo que contiene alofanato y biuret según la invención):

35 1036 g del prepolímero A terminado con silano fueron mezclados a 60 °C primero con 50,3 g de isocianatopropiltrimetoxisilano (A-link 35®, GE Advanced Materials, Wilton, Connecticut, USA) y luego con 2,1 g de octoato de zinc (2-etilhexanoato de zinc, Octa-Soligen Zink 22, Borchers, Monheim, Alemania) y siguió calentándose hasta 100 °C. Después de 5 horas todavía era detectable un contenido residual de NCO de 0,08 % y la reacción fue finalizada. Fue obtenido un prepolímero modificado por la alofanatización, el cual contenía grupos de silano, con 40 una viscosidad de 20.500 mPas (23 °C).

Prepolímero de partida B y ejemplo comparativo para el ejemplo 3:

874 g de un polipropilenglicol con el índice OH 14,1 (Acclaim® 8200N, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) fueron secados durante seis horas al vacío (bajo paso de nitrógeno) a 120 °C. Luego fueron re- 45 polimerizados con 45,2 g de diisocianato de isoforona (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen) (índice 1,85) a 60 °C adicionando 50 ppm de dilaurato de dibutilestano (Desmorapid Z®, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) hasta lograr el contenido teórico de NCO de 0,85 %. A continuación, a 60 °C, se agregaron gota a gota,

sin interrupción, 33,5 g de aminopropiltrimetoxisilano (A-1110®, GE Advanced Materials, Wilton, Connecticut, USA) y se agitó hasta que en el espectro de IR ya no pudo verse una banda de isocianato. El prepolímero de poliuretano obtenido, que tenía grupos terminales de alcoxisilano, tenía una viscosidad de 150.000 mPas (23 °C).

Ejemplo 3 (adhesivo que contiene alofanato y biuret según la invención):

5 El anterior prepolímero B terminado con silano fue mezclado a 60 °C primero con 21,8 g de isocianato de butilo y luego con 2,0 g de octoato de zinc y siguió calentándose hasta 100 °C. Después de 5 horas todavía era detectable solamente un contenido residual de NCO de 0,05 % y la reacción fue terminada. Se obtuvo un prepolímero que tenían grupos silano, modificado mediante alofanatización y biuretización, con una viscosidad de 72.000 mPas (23 °C).

10 **Ejemplo 4** (adhesivo que contiene alofanato según la invención):

914 g de un polipropilenglicol de índice de OH 14,1 (Acclaim® 8200N, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen) fueron secados durante seis horas al vacío (bajo paso de nitrógeno) a 120 °C. Luego fue pre-polimerizado con 47,2 g de diisocianato de isoforona (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) (índice 1,85) a 60 °C adicionando 50 ppm de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid Z®, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) hasta
15 lograr el contenido teórico de NCO de 0,85 %. A continuación fueron agregados gota a gota, sin interrupción, a 60 °C, 14,47 g de 1-butanol y siguió agitándose hasta que en el espectro de IR ya no podía verse la banda de isocianato. Al prepolímero de poliuretano no funcional obtenido de esta manera se adicionaron a 60 °C primero 50,31 g de isocianatopropiltrimetoxisilano (A-link 35®, GE Advanced Materials, Wilton, Connecticut, USA) y luego 1,0 g de octoato de zinc (2-etilhexanoato de zinc, Octa-Soligen Zink 22, Borchers, Monheim, Alemania) y siguió
20 calentándose hasta 100 °C. Después de 5 h todavía era detectable solamente un contenido residual de NCO de 0,12 % y la reacción fue terminada. Se obtuvo un prepolímero que tenían grupos silano, modificado mediante alofanatización, con una viscosidad de 57.700 mPas (23 °C).

Ejemplo 5 (adhesivo que contiene alofanato según la invención):

507,2 g de un polipropilenglicol con índice de OH 28 (Acclaim® 4200, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen) fueron secados durante seis horas al vacío (bajo paso de nitrógeno) a 120 °C. Este se hizo reaccionar con 14,07 g de diisocianato de isoforona a 80 °C adicionando 200 ppm de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid Z®, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) hasta la desintegración total del contenido de NCO. Al prepolímero de poliuretano OH-funcional obtenido de esta manera fueron adicionados a 80 °C 77,41 g de isocianatopropiltrimetoxisilano (A-link 35®, GE Advanced Materials, Wilton, Connecticut, USA) y se agitó hasta un
30 contenido de NCO de 1,1 %. Luego se adicionaron 1,2 g de octoato de zinc (2-etilhexanoato de zinc, Octa-Soligen Zink 22, Borchers, Monheim, Alemania) y siguió calentándose hasta 100 °C. Después de 6 h ya no podía detectarse contenido residual de NCO. Se obtuvo un prepolímero que tenían grupos silano, modificado mediante alofanatización, con una viscosidad de 15.000 mPas (23 °C).

Resumen:

Ej.	Tapado de prepolímero	Viscosidad sin modificación	Monoisocianato	Viscosidad con modificación
1	Prepolímero de NCO + aminosilano	51.000 mPas	Isocianato de butilo	29.500 mPas
2	Prepolímero de NCO + aminosilano	51.000 mPas	Isocianatosilano	20.500 mPas
3	Prepolímero de NCO + aminosilano	150.000 mPas	Isocianato de butilo	72.000 mPas
4	Prepolímero de NCO + butanol	sin STP	Isocianatosilano	57.700 mPas
5	Prepolímero terminado con OH + isocianatosilano	Reacción in situ	Isocianatosilano	15.000 mPas

35 Los ejemplos 1 a 3 muestran ostensiblemente la ventaja de viscosidad que puede alcanzarse gracias a la alofanatización adicional. En el ejemplo 2 se prepara en este caso una funcionalidad adicional de silano. En el ejemplo 4 muestra una nueva ruta de síntesis hacia prepolímeros terminados con silano que no son posibles sin

alofanización. El ejemplo 5 muestra un tapado y una alofanización subsiguiente inmediata con isocianatosilano. En los ejemplos 4 y 5 no puede indicarse una viscosidad del STP antes de la modificación ya que la funcionalidad de silano sólo se incorpora mediante la modificación.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de prepolímeros de poliuretano que contienen grupos alcoxisilano que tienen estructuras de alofanato y/o de biuret, cuyas estructuras de alofanato y/o de biuret se derivan en al menos el 10 % molar de isocianato de butilo o de isocianato de hexilo como monoisocianatos no funcionales o 3-isocianatopropiltrimetoxisilano como monoisocianato con funcionalidad de alcoxisilano,
- A) haciendo reaccionar grupos uretano y/o grupos urea de un prepolímero de poliuretano que contienen grupos alcoxisilano total o parcialmente con isocianato de butilo, isocianato de hexilo o 3-isocianatopropiltrimetoxisilano para obtener grupos alofanato o grupos biuret
- o
- 10 B) haciendo reaccionar grupos uretano y/o grupos urea de un prepolímero de poliuretano libre de grupos alcoxisilano total o parcialmente con 3-isocianatopropiltrimetoxisilano para obtener grupos alofanato o grupos biuret.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se usan conjuntamente catalizadores.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** como catalizador se usan octoato de zinc (2-etilhexanoato de zinc) o compuestos de tetraalquilo-amonio.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** por un mol de grupos uretano y/o grupos urea presentes en el compuesto de partida se emplean 0,1 a 1,0 mol de isocianato de butilo, isocianato de hexilo o 3-isocianatopropiltrimetoxisilano.
5. Uso de los poliuretanos que contienen grupos alcoxisilano, obtenidos según las reivindicaciones 1 a 4, en la preparación de recubrimientos, agentes de imprimación, adhesivos o sellantes.