

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 777**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18 (2006.01)

C08F 20/00 (2006.01)

C09D 175/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2015 E 15192085 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2018 EP 3162807**

54 Título: **Monoalofanatos constituidos sobre la base de alcoxi-silano-alquil-isocianatos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.05.2018

73 Titular/es:
EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:
SPYROU, EMMANOUIL;
KREZINSKI, MANFRED;
UNKELHÄUSSER, TOBIAS;
NAUMANN, SABINE;
LOESCH, HOLGER;
EWALD, MARION y
WEIHRAUCH, THOMAS

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 668 777 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

Monoalofanatos constituidos sobre la base de alcoxi-silano-alquil-isocianatos

5 El invento se refiere a nuevos monoalofanatos constituidos sobre la base de alcoxi-silano-alquil-isocianatos, a un procedimiento para su preparación y a su utilización.

10 Los poliuretanos se han acreditado desde hace muchos decenios como unos eslabones de alto valor para sistemas de barnices, pegamentos, materiales de estanqueidad y materiales sintéticos. En tales casos, unos grupos adicionales de alcoxi-silanos pueden desempeñar en el presente contexto un importante cometido, p.ej. en lo que respecta a la densidad del retículo, la estabilidad frente a sustancias químicas y la resistencia a los arañazos, en primer lugar a través de la formación de estructuras de siloxanos. Tales sistemas ya son conocidos.

15 Unas moléculas que disponen tanto de grupos de alcoxi-silanos así como también de grupos de isocianato ofrecen la posibilidad de introducir las dos funcionalidades mencionadas, los grupos de siloxano y de poliuretanos, a través de un componente. También, tales sustancias se usan ya desde hace mucho tiempo, p.ej. en los isocianato-alquil-trialcoxi-silanos. A partir de estas sustancias, mediante conversión química con unos polialcoholes, se pueden preparar unos agentes reticulantes exentos de isocianatos que se endurecen por humedad. Fundamentalmente, tales "SiPUR" (poliuretanos que contienen alcoxi-silanos) se pueden hacer reaccionar con otros isocianatos para dar
20 alofanatos, con el fin de modificar determinadas propiedades del material, p.ej. la viscosidad.

25 Así, el documento de solicitud de patente alemana DE102005041953A1 describe una conversión química de un poliol, que tiene un peso medio molecular de 3.000 - 20.000 g/mol, con un exceso del isocianato-propil-trimetoxi-silano, de tal manera que, después de la formación del poliuretano, tiene lugar una reacción para dar un alofanato.

En el documento DE102005041954A1, un poliuretano a base de un poliol y un diisocianato (p.ej. IPDI, isoforona-diisocianato) se mezcla con el isocianato-propil-trimetoxisilano y se calienta durante tanto tiempo hasta que se hayan formado estructuras de alofanato.

30 El documento de solicitud de patente europea EP2089444A1 reivindica unos poliuretanos que contienen alofanatos, los cuales tienen, junto a una funcionalidad insaturada, todavía unos componentes que contienen grupos de silanos.

35 Algo similar se presenta en el documento EP2089445A1, aquí estos poliuretanos tienen que contener todavía adicionalmente, no obstante, un componente que es activo dispersando, con el fin de hidrofilarlos.

En el documento de solicitud de patente de los EE.UU. US20140097392A1 se habla también de unos polímeros que contienen grupos de alofanatos y de alcoxi-silanos, que son mezclados en este caso con un colorante.

40 J. Kozakiewicz y colaboradores han publicado en Progress in Organic Coatings 72 (2011) 120- 130 unos agentes bloqueadores para poliisocianatos, que habían sido introducidos a través de un grupo de alofanato. Aparentemente existe una necesidad de otros compuestos que lleven grupos de alcoxi-silanos sobre todo para unas utilidades resistentes a los arañazos. Todos los ejemplos proporcionados hasta ahora tienen en común el hecho de que aquí se trata siempre de polímeros y/o poliuretanos, que tienen tanto altas viscosidades así como también son también
45 difíciles de purificar o respectivamente de aislar.

El documento de solicitud de patente japonesa JP 2015 101716 A describe la utilización de un compuesto específico individual con una estructura de alofanato para el tratamiento de superficies.

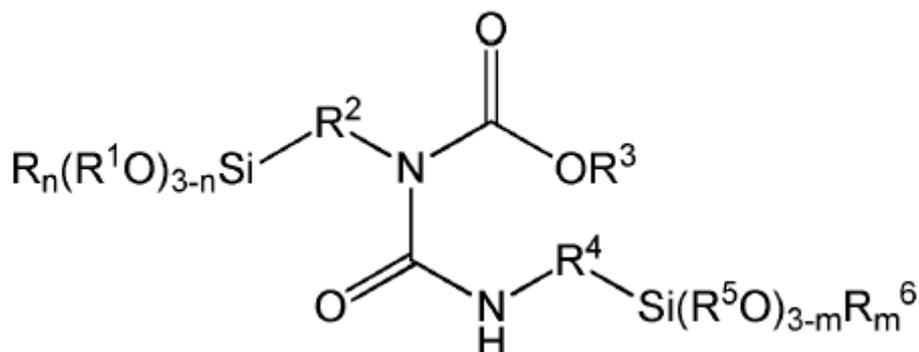
50 El documento DE 10 2005 009790 A1 describe la utilización de un compuesto específico individual con una estructura de alofanato como aditivo para pegamentos.

El documento DE 10 2005 041954 A1 describe la utilización de unos polialofanatos para revestimientos y pegamentos.

55 La misión de este invento fue hacer accesibles unos nuevos compuestos, que llevan grupos de alcoxi-silanos, con unas propiedades resistentes a los arañazos, los cuales no tengan la desventaja del estado de la técnica, pero que en particular sean sencillos de preparar, tengan unas bajas viscosidades y puedan ser purificados con poco gasto.

60 Sorprendentemente, se ha encontrado que unos monoalofanatos que se componen de un monouretano que contiene grupos de alcoxi-silanos modificados con isocianato, tienen las propiedades deseadas.

Conforme a ello, son un objeto del invento unos monoalofanatos de la fórmula 1:



significando R, R¹-R⁶ independientemente unos de otros unos radicales hidrocarbilo iguales o diferentes con 1-8 átomos de C, pudiendo éstos ser ramificados o cíclicos, y siendo m y n iguales a 0.

5 Las variables m y n representan en este caso 0.

R¹ y R⁵ son independientemente uno de otro preferiblemente metilo o etilo.

R² y R⁴ son de manera preferida independientemente uno de otro metilo o propilo.

De manera especialmente preferida, R¹ = R⁵ y R² = R⁴.

De manera preferida, R¹ y R⁵ son iguales a metilo o etilo, y R² y R⁴ son iguales a metilo o propilo.

10 De manera muy especialmente preferida, R¹ = R⁵ = metilo y R² = R⁴ = propilo.

También es un objeto del invento un procedimiento para la preparación de los monoalofanatos conformes al invento por una reacción de

- 15 A) un isocianato que contiene grupos de alcoxi-silanos con
B) un monouretano que contiene grupos de alcoxi-silanos,
a unas temperaturas situadas en el intervalo de 20 a 220 °C.

Unos isocianatos A) que contienen grupos de alcoxi-silanos tienen la fórmula 2:



significando R⁶, R⁵ y R⁴ independientemente unos de otros unos radicales hidrocarbilo iguales o diferentes con 1-8 átomos de C, pudiendo éstos ser ramificados o cíclicos, y siendo m igual a 0.

25 La variable m es 0.

R⁴ es de manera preferida metilo o propilo.

R⁵ es de manera preferida metilo o etilo.

30 Se prefieren unos compuestos con R⁴ igual a metilo o propilo, y R⁵ igual a metilo o etilo.

Se prefiere especialmente el isocianato-propil-trimetoxi-silano.

Unos monouretanos B), que contienen grupos de alcoxi-silanos, tienen la fórmula 3:



significando R, R¹, R² y R³ independientemente uno de otro unos radicales hidrocarbilo iguales o diferentes con 1-8 átomos de C, pudiendo éstos ser ramificados o cíclicos, y siendo n igual a 0.

40 R¹ es de manera preferida metilo o etilo.

R² es de manera preferida metilo o propilo.

De manera preferida, R³ = R¹.

45 Se prefieren unos compuestos con R² igual a metilo o propilo, y R¹ igual a metilo o etilo, y R³ = R¹.

Se prefiere especialmente el N-propil-metil-carbamato de trimetoxi-sililo.

La preparación de los monoalofanatos conformes al invento se efectúa por lo general sin ningún disolvente o mediando utilización de unos disolventes no próticos, pudiendo efectuarse la reacción de manera discontinua o continua. La reacción se lleva a cabo en unos equipos apropiados, p.ej. en un recipiente con sistema de agitación, en una extrusora, en mezcladores estáticos, en cámaras de amasado. La reacción se puede llevar a cabo a la temperatura ambiente, es decir a unas temperaturas situadas en el intervalo de 20 a 22 °C, pero, de manera preferida se utilizan unas temperaturas más altas situadas en el intervalo de 80 a 220 °C, en particular en el intervalo

de 80 a 120 °C. Para acelerar la reacción se pueden utilizar ventajosamente unos catalizadores conocidos en la química de los uretanos, p.ej. unos compuestos metálicos orgánicos, tales como unos compuestos que contienen estaño o zinc, unas sales, tales como p.ej. cloruro de Zn(II) y/o ciertas bases. Son apropiados p.ej. unos carboxilatos de Sn, Bi, Zn y otros carboxilatos de metales tales como por ejemplo dilaurato de dibutil-estaño, octoato de estaño, neodecanoato de bismuto, aminas terciarias tales como por ejemplo 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), trietilamina, amidinas y guanidinas, así como unas sales cuaternarias de amonio, de manera preferida unas sales de tetraalquilamonio y/o unas sales cuaternarias de fosfonio.

Como catalizadores entran en cuestión acetilacetatos de metales. Ejemplos de ellos son acetilacetato de zinc, acetilacetato de litio, acetilacetato de hierro y acetilacetato de estaño, a solas o en mezclas. De manera preferida, se emplea el acetilacetato de zinc. Como catalizadores entran en cuestión además unos acetilacetatos de amonio cuaternarios o unos acetilacetatos de fosfonio cuaternarios.

La reacción se lleva a cabo mediando exclusión de agua. De manera preferida, la reacción se lleva a cabo sin disolventes.

También es un objeto del invento la utilización de los monoalofanatos conformes al invento en unas composiciones de barnices para substratos metálicos, de materiales sintéticos, de vidrio, de madera, MDF (acrónimo del inglés "Middle Density Fiber Boards" = tableros de fibra de densidad mediana) o substratos de cuero u otros substratos resistentes al calor.

También es un objeto del invento la utilización de los monoalofanatos conformes al invento en unas composiciones de pegamentos para pegamientos de substratos metálicos, de materiales sintéticos, de vidrio, de madera, MDF o substratos de cuero, u otros substratos resistentes al calor.

El presente invento se ilustra adicionalmente mediante los siguientes Ejemplos que no son restrictivos, de los que se pueden deducir otras/os características, formas de realización, aspectos y ventajas del presente invento.

Ejemplos

1) Preparación de los monoalofanatos conformes al invento

a) 236 g (1 mol) de propil-metil-carbamato de trimetoxisililo (de Evonik Industries AG) y 205 g de isocianato-propil-trimetoxisilano (de Evonik Industries AG) se mezclan entre sí y se calientan durante 2 h a 175 °C. Después de esto, los productos de partida se separan a 100 °C y 0,3 mbar mediante una destilación de recorrido corto. Quedan 183 g (41,5%) de un líquido transparente puro.

C13-RMN en CDCl₃ (ppm): 156,9 (1); 154,4 (1); 53,5 (1); 50,5 (10); 46,3 (1); 43,2 (1); 23,2 (1); 22,6 (1), 6,7 (1); 6,5 (1).

La viscosidad es de aproximadamente 200 mPas, y por lo tanto es muy baja.

b) 236 g (1 mol) de propil-metil-carbamato de trimetoxisililo (de Evonik Industries AG), 205 g de isocianato-propil-trimetoxisilano (de Evonik Industries AG) y 0,4 g de cloruro de estaño(II) se mezclan entre sí y se calientan durante 1 h a 150 °C. Después de esto, los productos de partida se separan a 90 °C y 0,3 mbar mediante una destilación de recorrido corto. Quedan 339 g (76,9%) de un líquido transparente puro. (RMN, véase más arriba)

c) 236 g (1 mol) de propil-metil-carbamato de trimetoxisililo (de Evonik Industries AG), 205 g de isocianato-propil-trimetoxisilano (de Evonik Industries AG) y 1 g de acetilacetato de hierro(III) se mezclan entre sí y se calientan durante 3 h a 90 °C. Después de esto, los productos de partida se separan a 90 °C y 0,3 mbar mediante una destilación de recorrido corto. Quedan 184 g (41,5%) de un líquido transparente puro. (RMN, véase más arriba)

2) Formulación de barniz:

44,5 g de Setalux 1760 (un acrilato con funcionalidad de OH, de Nuplex industries) y 30 g del producto a) conforme al invento se mezclan con 25 g de acetato de butilo/xileno (1:1) y con 0,5 g de un catalizador (VESTANAT EP-CAT 11, de Evonik Industries AG). Esta mezcla se aplica con una rasqueta en espiral de 120 µm sobre una chapa de acero y se calcina durante 22 min a 140 °C. El revestimiento (con un espesor de capa de 30 µm) tiene una dureza de péndulo de 176 s y una estabilidad frente a sustancias químicas de > MEK 150, dobles carreras. Por lo tanto, ella se ha endurecido completamente.

Resistencia a los arañazos:

El grado de brillo de partida es de 86 unidades de escala (Skt., del alemán "Skalenteile") (20°). Después del ensayo con cepillo, el grado de brillo ha descendido a 84 Skt. El ensayo con un Crockmeter conduce a un grado de brillo de 83 Skt. ¡La pérdida de brillo es por lo tanto de 2 o respectivamente 3 Skt., y por consiguiente, la resistencia a los arañazos es excelente! Valoración: Pérdida de brillo por arañazos 0-9 Skt. excelente, 10-20 muy buena, 21-34 buena, 35-44 mediana, > 45 mala.

En comparación con esto, los barnices de PUR 2K usuales en el comercio constituidos sobre la base de Setalux 1760 proporcionan una pérdida de brillo de aproximadamente 30 Skt.

Ensayo con cepillo (en húmedo):

Equipo: U 1 n° de fabr. 003, fabricante: BASF L + F, año de fabricación: 1993

- 5 La superficie del barniz se daña con un tejido de tamiz (tejido de tamiz de nilón n° 11, anchura de mallas 25 µm), que se carga con una masa (de 2 kg). El tejido de tamiz y la superficie del barniz se mojan abundantemente con una solución de detergente (solución de Persil en agua al 0,25 %). La plancha de ensayo se desplaza hacia delante y hacia atrás por debajo del tejido de tamiz por medio de un accionamiento a motor en movimientos de carrera. Antes y después del ensayo se mide el grado de brillo.

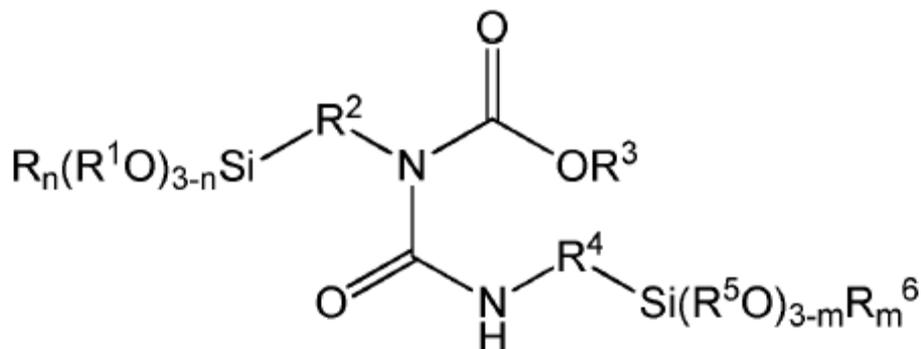
Ensayo con Crockmeter (en seco)

Equipo: U 1 n° de fabr. 003, fabricante: BASF L + F, año de fabricación: 1993

- 10 La superficie del barniz se daña con un tejido (3M 281Q WetODry Polishing Paper), que se carga con una masa (de 920 g). La plancha de ensayo se desplaza hacia delante y hacia atrás por debajo del tejido por medio de un accionamiento a motor en movimientos de carrera.

REIVINDICACIONES

1. Unos monoalofanatos de la fórmula 1:



5 significando R, R¹-R⁶ independientemente unos de otros unos radicales hidrocarbilo iguales o diferentes con 1-8 átomos de C, pudiendo éstos ser ramificados o cíclicos, y m y n significan 0.

2. Los monoalofanatos de la fórmula 1 de acuerdo con la reivindicación 1, significando R¹ y R⁵ independientemente uno de otro metilo o etilo.

10 3. Los monoalofanatos de la fórmula 1 de acuerdo con la reivindicación 1, significando R² y R⁴ independientemente uno de otro metilo o propilo.

15 4. Los monoalofanatos de la fórmula 1 de acuerdo con la reivindicación 1, significando R¹ = R⁵ y R² = R⁴.

5. Los monoalofanatos de la fórmula 1 de acuerdo con la reivindicación 1, en la que m y n son iguales a 0, significando R¹ y R⁵ metilo o etilo, y significando R² y R⁴ metilo o propilo.

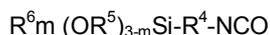
20 6. Los monoalofanatos de la fórmula 1 de acuerdo con la reivindicación 1, en la que m y n son iguales a 0, y significando R¹ = R⁵ = metilo, y R² = R⁴ = propilo.

7. Un procedimiento para la preparación de los monoalofanatos de acuerdo con las reivindicaciones 1-6 mediante una reacción de

25 A) un isocianato que contiene grupos de alcoxi-silanos con

B) un monouretano que contiene grupos de alcoxi-silanos, a unas temperaturas situadas en el intervalo de 20 a 220 °C.

30 8. El procedimiento para la preparación de los monoalofanatos de acuerdo con la reivindicación 7, en la que los isocianatos A) que contienen grupos de alcoxi-silanos tienen la fórmula 2:

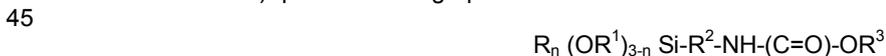


35 significando R⁶, R⁵ y R⁴ independientemente unos de otros unos radicales hidrocarbilo iguales o diferentes con 1-8 átomos de C, pudiendo éstos ser ramificados o cíclicos, y m significa 0.

9. El procedimiento para la preparación de los monoalofanatos de acuerdo con la reivindicación 8, siendo m igual a 0 y significando R⁴ metilo o propilo, y significando R⁵ metilo o etilo.

40 10. El procedimiento para la preparación de los monoalofanatos de acuerdo con la reivindicación 8, empleándose isocianato-propil-trimetoxisilano.

11. El procedimiento para la preparación de los monoalofanatos de acuerdo con la reivindicación 7, teniendo los monouretanos B) que contienen grupos de alcoxi-silanos la fórmula 3:



45 significando R, R¹, R² y R³ independientemente unos de otros unos radicales hidrocarbilo iguales o diferentes con 1-8 átomos de C, pudiendo éstos ser ramificados o cíclicos, y siendo n igual a 0.

50 12. El procedimiento para la preparación de los monoalofanatos de acuerdo con la reivindicación 11, siendo n igual a 0 y significando R² metilo o propilo, y significando R¹ metilo o etilo y siendo R³ = R¹.

13. El procedimiento para la preparación de los monoalofanatos de acuerdo con la reivindicación 11, empleándose N-propil-metil-carbamato de trimetoxisililo.

5 14. La utilización de los monoalofanatos de acuerdo con las reivindicaciones 1-6 en composiciones de barnices y composiciones de pegamentos.