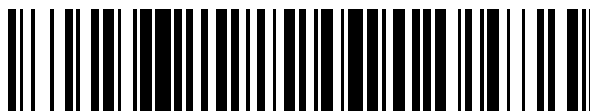


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 191**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01)
C08G 18/71 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2013** **PCT/EP2013/067939**
87 Fecha y número de publicación internacional: **13.03.2014** **WO14037279**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2013** **E 13756132 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019** **EP 2892905**

54 Título: **Isocianatosilanos con estructura tiouretano**

30 Prioridad:

04.09.2012 EP 12182885

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LAAS, HANS, JOSEF

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 720 191 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

Isocianatosilanos con estructura tiouretano

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos que contienen grupos isocianato y silano, a los productos que pueden obtenerse según este procedimiento, así como a una composición de compuestos que contienen grupos isocianato y silano. Además, la invención se refiere al uso de los productos que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención y de la composición de compuestos que contienen grupos isocianato y silano como componente de partida en la preparación de poliuretanos que contienen grupos silano, aglutinantes que pueden reticularse, así como materias primas de lacas, sellantes o adhesivos.

Los isocianatoorganosilanos, como compuestos con dos funcionalidades reactivas distintas, representan módulos interesantes para la síntesis química. Éstos pueden reaccionar tanto a través del grupo isocianato con compuestos que llevan átomos de hidrógeno ácidos como también pueden reticularse, por ejemplo en presencia de humedad, con policondensación del grupo silano. Un especial papel lo desempeñan los isocianatoorganosilanos para la modificación de polímeros con funcionalidad hidroxilo para una serie de distintas aplicaciones.

Los isocianatoalquilalcoxisilanos, tal como se han descrito por ejemplo en los documentos US 3 494 951 o EP-A 0 649 850, permiten por ejemplo la preparación de prepolímeros con silano terminal especialmente de baja viscosidad, que se usan como adhesivos y sellantes que reticular con humedad (véanse por ejemplo los documentos EP-A 0 070 475, EP-A 0 372 561).

Los productos de reacción que contienen grupos alcoxisilano de polioles, tal como por ejemplo poliácridatopolioles y/o alcoholes polihidroxilados sencillos, con isocianatopropiltrimetoxisilano o isocianatopropiltriethoxisilano pueden curarse térmicamente según la enseñanza del documento WO 2009/115079 en presencia de catalizadores adecuados también con exclusión de agua. Los aglutinantes de este tipo permiten entre otras cosas la formulación de lacas para vehículos de muy alta estabilidad frente al rayado.

Los procedimientos técnicos para la preparación de isocianatoalquilalcoxisilanos son sin embargo muy costosos y caros. Los productos se producen en rendimientos solo moderados y además con calidad variable y estabilidad en almacenamiento insuficiente. Por tanto se han hecho también ya intentos de sintetizar compuestos alternativos que presenten al mismo tiempo un grupo isocianato y una estructura de silano.

El documento EP-A 1 136 495 describe un procedimiento para la preparación de monoadductos 1 : 1 con bajo contenido en monómeros de aminoalquilalcoxisilanos secundarios especiales y diisocianatos, en el que los asociados de reacción reaccionan entre sí usando un exceso de isocianato molar grande y a continuación se separan de manera destilativa los diisocianatos monoméricos que no han reaccionado. Como aminosilanos se usan en este procedimiento los ésteres de ácido aspártico conocidos por el documento EP-A 0 596 360, que pueden obtenerse mediante reacción de ésteres dialquílicos de ácido maleico y aminosilanos, que con isocianatos deben formar aductos estables en almacenamiento de manera correspondiente a la enseñanza del documento EP-A 1 136 495 a diferencia de otros aminosilanos secundarios sencillos. Tal como muestran algunos ensayos, las estructuras de urea formadas en la reacción de los ésteres de ácido aspártico con funcionalidad silano con isocianatos son realmente estables frente a la redisociación, mientras que los N-alquilaminosilanos sencillos se comportan frente a grupos isocianato como agentes de bloqueo habituales y se liberan de nuevo a temperatura elevada.

Durante la destilación de capa delgada de mezclas de reacción a base de tales N-alquilaminosilanos sencillos se forman por tanto, incluso cuando se seleccionó al principio un exceso de diisocianato muy alto, debido a la disociación térmica de urea y posterior recombinación con monómero de diisocianato ya separado por destilación proporcionalmente, además del isocianatosilano deseado (monoadducto 1 : 1) siempre también proporciones muy altas de biurea sililada doblemente (bisadducto 2 : 1) como producto secundario indeseado, que ya no está a disposición para la reacción posterior.

Aunque la reacción descrita en el documento EP-A 1 136 495 de diisocianatos con ésteres de ácido aspártico con funcionalidad silano por el contrario proporciona grupos urea, que son estables frente a la redisociación en las condiciones de una destilación de capa delgada, presenta este procedimiento otro inconveniente grave.

Tal como se conoce por el documento EP-A 0 807 649, los aductos de isocianatos en ésteres de ácido aspártico que contienen grupos alcoxisilano reaccionan ya a temperaturas comparativamente suaves de 50 – 160 °C con separación del alcohol de uno de los grupos éster y ciclación para dar derivados de hidantoína. Esta reacción tiene lugar de manera inevitable también en el procedimiento del documento EP-A 1 136 495 debido a la carga térmica durante la destilación de capa delgada. El monoalcohol liberado reacciona o bien con el isocianatosilano deseado con uretanización y pérdida de funcionalidad NCO en la molécula objetivo o se separa por destilación del producto de manera conjunta con diisocianato monomérico en exceso. El destilado de diisocianato que se produce entonces, impurificado por el alcohol o bien el uretano que se forma no puede usarse de nuevo sin purificación posterior en el proceso de síntesis y debe desecharse eventualmente de manera cara.

Como otro procedimiento para la preparación de isocianatos que contienen grupos silano se conoce ya en principio la reacción de poliisocianatos con mercaptosilanos. El documento JP-A 60233133 describe por ejemplo la reacción

equimolar de hexametilendiisocianato (HDI) con 3-mercaptopropiltrimetoxisilano. El producto de reacción, que además del aducto 1 : 1, debido al desarrollo de la reacción estadístico, contiene proporciones considerables de bisaducto 2 : 1 así como diisocianato monomérico que no ha reaccionado, se usa como tal sin otra purificación o bien separación de monómeros para la modificación de una poliamida. En el documento JP-A 61047774 se describe el uso de estos productos de reacción como componentes estructurales para adhesivos termoplásticos.

También el documento JP-A 61218631 describe el uso de productos de reacción de diisocianatos y mercaptosilanos para adhesivos termoplásticos. Las mezclas de reacción obtenidas mediante la reacción equimolar de diisocianatos y mercaptosilanos sirven según esto para la modificación de resinas de poliésteres.

El documento DE-A 2540080 describe el uso de distintos isocianatosilanos, entre estos aductos de poliisocianato y silanos reactivos frente a grupos isocianato, tal como por ejemplo también mercaptosilanos, en una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianatos de al menos 2 : 1 en masas de adhesivos especiales. En los ejemplos concretos del documento DE-A 2540080 no se usan sin embargo isocianatosilanos a base de mercaptosilanos.

Por el documento US 4.246.369 se conoce sin embargo que tioles alifáticos y aromáticos representan agentes de bloqueo para isocianatos que se separan de nuevo ya a temperaturas bajas.

Por tanto existe una necesidad de nuevos isocianatosilanos, en particular térmicamente estables que puedan prepararse en un procedimiento sencillo.

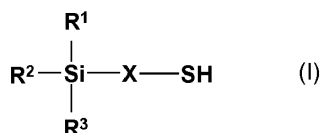
Por tanto, el objetivo de la presente invención era poner a disposición un procedimiento para la preparación de isocianatosilanos estables térmicamente y en almacenamiento, que se basara en materias primas muy disponibles y además fuera económicamente rentable. Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención debían poder prepararse los productos deseados de manera segura, de manera reproducible y sin proporciones demasiado grandes de productos secundarios indeseados.

Este objetivo se soluciona de acuerdo con la invención mediante un procedimiento para la preparación de compuestos que contienen grupos isocianato y silano, mediante reacción de al menos

- A) un diisocianato monomérico con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática con
 - B) un mercaptosilano,
- caracterizado porque se hace reaccionar el componente A) con el componente B) en una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos mercapto de al menos 6 : 1 a como máximo 40 : 1.

El procedimiento de acuerdo con la invención se basa en la observación sorprendente de que los tiouretanos de mercaptoalquilsilanos y diisocianatos habituales se comportan de manera completamente estable al contrario que los N-alquilaminosilanos descritos anteriormente en las condiciones de una destilación de capa delgada. De ninguna de las publicaciones mencionadas anteriormente pudo deducir el experto ninguna indicación de que a pesar de la conocida termolabilidad de tiouretanos sea posible procesar mezclas de reacción de diisocianatos y mercaptosilanos de manera destilativa sin descomposición, enseñando el documento US 4.246.369 incluso lo opuesto. Esta estabilidad sorprendente del enlace de tiouretano permite separar por destilación fácilmente de mezclas de reacción de mercaptosilanos y cantidades en exceso mola de diisocianatos los monómeros que no han reaccionado del isocianatosilano deseado (monoadducto 1:1), sin que se produzca a este respecto una elevada proporción de bisaducto 2 : 1. Así pueden realizarse también reacciones con relaciones en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos mercapto de 6 : 1 a 40 : 1. En este intervalo puede reducirse la formación del bisaducto 2:1 indeseado hasta una proporción económicamente aceptable y no obstante puede conseguirse una conversión suficiente.

En una forma de realización preferente de la invención se usan como componente B) mercaptosilanos de fórmula general (I) o sus mezclas,



en la que

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

X representa un resto orgánico lineal o ramificado con al menos 2 átomos de carbono.

Los mercaptosilanos B) especialmente preferentes para el procedimiento de acuerdo con la invención son aquéllos de fórmula general (I), en la que

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

X representa un resto alquileo lineal o ramificado con 2 a 10 átomos de carbono.

Los mercaptosilanos B) muy especialmente preferentes son aquéllos de fórmula general (I), en la que

R^1, R^2 y R^3 significan en cada caso restos alquilo con hasta 6 átomos de carbono y/o restos alcoxi, que contienen hasta 3 átomos de oxígeno, con la condición de que al menos uno de los restos R^1, R^2 y R^3 representa un resto alcoxi de este tipo y

X representa un resto propileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

Además, los mercaptosilanos B) preferentes son aquéllos de fórmula general (I), en la que

R^1, R^2 y R^3 representan restos iguales o distintos y significan en cada caso metilo, metoxi o etoxi, con la condición de que al menos uno de los restos R^1, R^2 y R^3 representa un resto metoxi o etoxi y

X representa un resto propileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

Los mercaptosilanos B) adecuados son por ejemplo 2-mercaptoetiltrimetilsilano, 2-mercaptoetilmetildimetoxisilano, 2-mercaptoetiltrimetoxisilano, 2-mercaptoetiltriethoxisilano, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano, 3-mercaptopropildimetilmetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildietoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-mercaptopropiletildimetoxisilano, 3-mercaptopropiletildietoxisilano y/o 4-mercaptobutiltrimetoxisilano.

Como compuestos de partida A) para el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados diisocianatos discrecionales con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática, que pueden prepararse según procedimientos discrecionales, por ejemplo mediante fosgenación o de modo libre de fosgeno, por ejemplo mediante disociación de uretano.

Los diisocianatos preferentes son por ejemplo aquéllos de fórmula general (II)



en la que Y representa un resto lineal o ramificado, alifático o cicloalifático con 4 a 18 átomos de carbono o un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido con 6 a 18 átomos de carbono.

Por ejemplo son adecuados 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o bien 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianato-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metilciclohexano, 1,3-diisocianato-4-metilciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato; IPDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano (H_{12} -MDI), 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-2,2',5,5'-tetra-metil-1,1'-bi(ciclohexilo), 1,8-diisocianato-p-mentano, 1,3-diisocianatoadamantano, 1,3-dimetil-5,7-diisocianatoadamantano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)benceno, 1,3- y 1,4-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benceno (TMXDI), carbonato de bis(4-(1-isocianato-1-metiletil)fenilo), 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-tolilendiisocianato así como mezclas discrecionales de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato y naftilen-1,5-diisocianato así como mezclas discrecionales de tales diisocianatos. Otros diisocianatos igualmente adecuados se encuentran además por ejemplo en Justus Liebigs Annalen der Chemie tomo 562 (1949) pág. 75 - 136.

Como componente de partida A) se prefieren diisocianatos de fórmula general (II), en la que Y representa un resto lineal o ramificado, alifático o cicloalifático con 6 a 13 átomos de carbono.

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

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se hacen reaccionar los diisocianatos A) con los mercaptosilanos B) a temperaturas de 20 a 200 °C, preferentemente de 40 a 160 °C. A este respecto se usan el componente A) y B) en una relación en equivalentes de grupos isocianato (componente A) con respecto a grupos mercapto (componente B) de al menos 6 : 1 a como máximo 40 : 1, preferentemente de 8 : 1 a como máximo 30 : 1 y de manera especialmente preferente de 10 : 1 a como máximo 25 : 1.

La reacción de los componentes de partida A) y B) puede realizarse según el procedimiento de acuerdo con la invención en solución o en sustancia de manera libre de disolvente, preferentemente sin embargo de manera libre de disolvente.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse sin el uso de catalizadores. Eventualmente, para la aceleración de la reacción pueden usarse de manera conjunta sin embargo también catalizadores habituales conocidos por la química de poliuretano. A modo de ejemplo se mencionan en este caso aminas terciarias, tal como por ejemplo trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dietilbencilamina, piridina, metilpiridina, dicitclohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametildiaminodietiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- o bien N-etilmorfolina, N-cocomorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, pentametildietilentriamina, N-metilpiperidina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 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 adipato de bis-(N,N-dimetilaminoetilo), amidinas, tal 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, tal como por ejemplo trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, dimetilaminoetanol y 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N,N'-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazinas, tal como por ejemplo N,N,N'-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, bis(dimetilaminoetil)éter así como sales metálicas, tal como por ejemplo compuestos inorgánicos y/u orgánicos del hierro, plomo, bismuto, cinc y/o estaño en estados de oxidación habituales del metal, por ejemplo cloruro de hierro(II), cloruro de hierro(III), 2-etilhexanoato de bismuto(III), octoato de bismuto(III), neodecanoato de bismuto(III), cloruro de cinc, 2-etilcaproato de cinc, octoato de estaño(II), etilcaproato de estaño(II), palmitato de estaño(II), dilaurato de dibutilestaño(IV) (DBTL), dicloruro de dibutilestaño(IV) u octoato de plomo.

Los catalizadores que van a usarse preferentes son aminas terciarias, amidinas y compuestos de estaño del tipo mencionado.

Los catalizadores especialmente preferentes son 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 dilaurato de dibutilestaño(IV) (DBTL).

Los catalizadores mencionados a modo de ejemplo pueden usarse en la preparación de los isocianatosilanos de acuerdo con la invención de manera individual o en forma de mezclas discrecionales entre sí y se usan a este respecto, en el caso de que se usen, en cantidades del 0,001 % al 1,0 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 0,5 % en peso, calculado como cantidad total de catalizadores usados con respecto a la cantidad total de los compuestos de partida usados.

El desarrollo de la reacción puede seguirse en el procedimiento de acuerdo con la invención mediante por ejemplo determinación titulométrica del contenido en NCO. Tras alcanzar el contenido en NCO pretendido, en general tras la uretanización completa, se interrumpe la reacción.

En una forma de realización preferente de la invención, tras la reacción de los componentes A) con B) se separa del producto de reacción un exceso que no ha reaccionado de diisocianatos monoméricos A) hasta obtener un contenido residual inferior al 1 % en peso, preferentemente inferior al 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 0,3 % en peso, con respecto a la masa total del producto de reacción.

La mezcla de reacción se libera de diisocianatos monoméricos en exceso a este respecto preferentemente mediante destilación de capa delgada a vacío, por ejemplo con una presión inferior a 0,1 kPa, preferentemente inferior a 0,05 kPa, de manera especialmente preferente inferior a 0,02 kPa, en condiciones a ser posible suaves, por ejemplo a una temperatura de 100 a 200 °C, preferentemente de 120 a 180 °C.

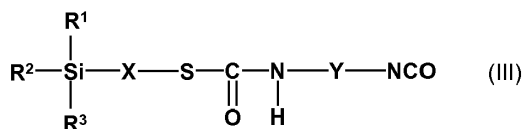
Los destilados producidos pueden usarse sin problemas para la nueva reacción con mercaptosilanos.

En otra forma de realización, sin embargo menos preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se separan del tiouretano formado los diisocianatos monoméricos mediante extracción con disolventes adecuados, inertes frente a grupos isocianato y silano, por ejemplo hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos tal como pentano, hexano, heptano, ciclopentano o ciclohexano.

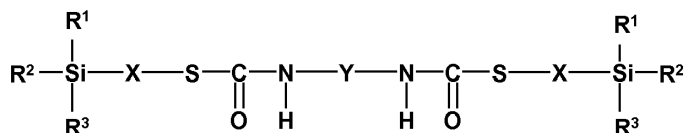
Independientemente del tipo de procesamiento se obtienen como productos del procedimiento de acuerdo con la invención compuestos transparentes, prácticamente incoloros que contienen grupos isocianato y silano, que representan dependiendo del diisocianato de partida seleccionado líquidos de baja a alta viscosidad y presentan contenidos en NCO del 6,0 % al 13,5 % en peso, preferentemente del 7,0 % al 12,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 8,0 % al 11,5 % en peso, así como contenidos residuales en diisocianatos de partida monoméricos inferiores al 1,0 % en peso, preferentemente inferiores al 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente inferiores al 0,3 % en peso, con respecto a la masa total del producto de reacción.

Es igualmente objeto de la invención una composición que contiene

a) compuestos que contienen grupos isocianato y silano de fórmula general (III),



b) compuestos que contienen grupos silano de fórmula general (IV)



(IV)

y

c) diisocianatos monoméricos con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática

en la que

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

X representa un resto orgánico lineal o ramificado con al menos 2 átomos de carbono y

15 Y representa un resto lineal o ramificado, alifático o cicloalifático con 4 a 18 átomos de carbono o un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido con 6 a 18 átomos de carbono,

caracterizado porque el componente a) constituye una proporción de ≥ 85 % en peso, preferentemente ≥ 90 % en peso, el componente b) constituye una proporción de ≤ 15 % en peso, preferentemente ≤ 10 % en peso de la masa total de los componentes a) y b), y el componente c) constituye ≤ 1 % en peso de la composición total.

20 En una forma de realización preferente de la invención constituye el componente b) una proporción del 2 % al 15 % en peso, preferentemente del 2 % al 10 % en peso de la masa total de los componentes a) y b).

Preferentemente, en las fórmulas (III) y (IV)

25 R^1, R^2 y R^3 representan restos iguales o distintos, que significan en cada caso un resto saturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático con hasta 6 átomos de carbono, que puede contener eventualmente hasta 3 átomos de oxígeno y

X representa un resto alquileo lineal o ramificado con 2 a 10 átomos de carbono.

De manera especialmente preferente, en las fórmulas (III) y (IV)

30 R^1, R^2 y R^3 representan restos iguales o distintos, que significan en cada caso restos alquilo con hasta 6 átomos de carbono y/o restos alcoxi, que contienen hasta 3 átomos de oxígeno, con la condición de que al menos uno de los restos R^1, R^2 y R^3 representa un resto alcoxi de este tipo y

X representa un resto propileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

De manera muy especialmente preferente, en las fórmulas (III) y (IV)

35 R^1, R^2 y R^3 representan restos iguales o distintos, que significan en cada caso metilo, metoxi o etoxi, con la condición de que al menos uno de los restos R^1, R^2 y R^3 representa un resto metoxi o etoxi y

X representa un resto propileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

Preferentemente, en las fórmulas (III) y (IV)

Y representa un resto lineal o ramificado, alifático o cicloalifático con 6 a 13 átomos de carbono.

Para los diisocianatos monoméricos c) se aplican igualmente las formas de realización preferentes indicadas anteriormente para el componente de partida A).

5 El objeto de la invención es en particular también el uso de los compuestos que contienen grupos isocianato y silano de acuerdo con la invención o de la composición de acuerdo con la invención como componentes de partida en la preparación de poliuretanos que contienen grupos silano, aglutinantes que pueden reticularse, así como materias primas de lacas, sellantes o adhesivos que pueden reticularse. Los poliuretanos que contienen grupos silano o aglutinantes que pueden reticularse se usan a este respecto preferentemente para la preparación de materias primas de lacas, sellantes o adhesivos.

10 Otro objeto de la invención son poliuretanos que contienen grupos silano, preparados usando los compuestos que contienen grupos isocianato y silano de acuerdo con la invención o la composición de acuerdo con la invención.

15 Éstos pueden prepararse mediante reacción de los compuestos que contienen grupos isocianato y silano de acuerdo con la invención o de la composición de acuerdo con la invención con polioles discrecionales, preferentemente al menos difuncionales, tal como por ejemplo alcoholes polihidroxilados sencillos, eter- o esteralcoholes, o polieterpolioles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles y/o poliacrilatopolioles poliméricos habituales, conocidos por la química de poliuretano.

Ejemplos

Todos las indicaciones de porcentaje se refieren, en tanto que no se anote de otro modo, al peso.

La determinación de los contenidos en NCO se realizó de manera titulométrica según la norma DIN EN ISO 11909.

20 Los contenidos en monómeros residuales se midieron según la norma DIN EN ISO 10283 mediante cromatografía de gases con patrón interno.

25 Las proporciones de bisaducto (de dos moléculas de mercaptosilano y una molécula de diisocianato) se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel de acuerdo con la norma DIN 55672-1 (cromatografía de permeación en gel (CPG) – parte 1: tetrahidrofurano (THF) como eluyente) a temperatura ambiente, con la modificación de que se trabajó con una velocidad de flujo de 0,6 ml/min en lugar de 1,0 ml/min. Las proporciones extraídas de los cromatogramas de bisaducto en % en superficie, que se determinaron de manera soportada por software, se equipararon de manera aproximada en cada caso a proporciones en % en peso y como tales se indicaron, con respecto a la cantidad total de mono- y bisaducto.

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

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

35 Se mezclaron 1680 g (10 mol) de hexametildiisocianato (HDI) a una temperatura de 80 °C bajo nitrógeno seco con 196 g (1,0 mol) de mercaptopropiltrimetoxisilano y tras adición de 0,05 g (25 ppm) de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) se agitó durante 1 hora, hasta que se había conseguido un contenido en NCO del 42,5 %, que corresponde a una reacción completa. A continuación se separó el HDI monomérico que no ha reaccionado a una temperatura de 140 °C y una presión de 0,01 kPa en el evaporador de capa delgada. Se obtuvo un isocianatosilano transparente, prácticamente incoloro con los siguientes datos característicos:

Contenido en NCO:	11,2 %
HDI monomérico:	0,19 %
Viscosidad (23 °C):	80 mPas
Proporción de bisaducto:	4,1 %

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

40 Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se hicieron reaccionar 1008 g (6 mol) de HDI con 196 g (1,0 mol) de mercaptopropiltrimetoxisilano en presencia de 0,03 g (25 ppm) de DABCO. Tras conseguir un contenido en NCO del 38,4 %, que corresponde a una reacción completa, se separó el HDI monomérico que no ha reaccionado, tal como se describe en el ejemplo 1, mediante destilación de capa delgada y se obtuvo un isocianatosilano transparente, prácticamente incoloro con los siguientes datos característicos:

Contenido en NCO:	10,8 %
HDI monomérico:	0,18 %
Viscosidad (23 °C):	133 mPas
Proporción de bisaducto:	7,0 %

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se hicieron reaccionar 1680 g (10 mol) de HDI con 180 g (1,0 mol) de mercaptopropilmetildimetoxisilano en presencia de 0,05 g (25 ppm) de DABCO. Tras conseguir un contenido en NCO del 42,9 %, que corresponde a una reacción completa, se separó el HDI monomérico que no ha reaccionado tal como se describe en el ejemplo 1 mediante destilación de capa delgada y se obtuvo un isocianatosilano transparente, prácticamente incoloro con los siguientes datos característicos:

Contenido en NCO:	11,6 %
HDI monomérico:	0,15 %
Viscosidad (23 °C):	77 mPas
Proporción de bisaducto:	4,0 %

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención)

Se mezclaron 1680 g (10 mol) de hexametildisocianato (HDI) a una temperatura de 80 °C bajo nitrógeno seco con 238 g (1,0 mol) de mercaptopropiltrióxido de silano y tras adición de 0,05 g (25 ppm) de dilaurato de dibutilestano (DBTL) se agitó durante 3 horas, hasta que se había conseguido un contenido en NCO del 41,6 %, que corresponde a una reacción completa. A continuación se separó el HDI monomérico que no ha reaccionado, tal como se describe en el ejemplo 1, mediante destilación de capa delgada y se obtuvo un isocianatosilano transparente, prácticamente incoloro con los siguientes datos característicos:

Contenido en NCO:	9,9 %
HDI monomérico:	0,15 %
Viscosidad (23 °C):	92 mPas
Proporción de bisaducto:	4,3 %

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 4 se hicieron reaccionar 2220 g (10 mol) de isoforondisocianato (IPDI) con 196 g (1,0 mol) de mercaptopropiltrimetoxisilano en presencia de 0,06 g (25 ppm) de DBTL. Tras conseguir un contenido en NCO del 33,0 %, que corresponde a una reacción completa, se separó el IPDI monomérico que no ha reaccionado a una temperatura de 150 °C y una presión de 0,01 kPa en el evaporador de capa delgada. Se obtuvo un isocianatosilano transparente, prácticamente incoloro con los siguientes datos característicos:

Contenido en NCO:	9,7 %
IPDI monomérico:	0,23 %
Viscosidad (23 °C):	5400 mPas
Proporción de bisaducto:	4,8 %

Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención)

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 4 se hicieron reaccionar 2620 g (10 mol) de 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano (H₁₂-MDI) con 196 g (1,0 mol) de mercaptopropiltrimetoxisilano en presencia de 0,07 g (25 ppm) de DBTL. Tras conseguir un contenido en NCO del 28,3 %, que corresponde a una reacción completa, se separó el H₁₂-MDI monomérico que no ha reaccionado a una temperatura de 150 °C y una presión de 0,01 kPa en el evaporador de capa delgada. Se obtuvo un isocianatosilano transparente, prácticamente incoloro con los siguientes datos característicos:

Contenido en NCO:	8,6 %
H ₁₂ -MDI monomérico:	0,20 %
Viscosidad (23 °C):	15200 mPas
Proporción de bisaducto:	6,0 %

Ejemplo 7 (de acuerdo con la invención)

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se hicieron reaccionar 504 g (3 mol) de HDI con 196 g (1,0 mol) de mercaptopropiltrimetoxisilano en presencia de 0,02 g (25 ppm) de DABCO. Tras conseguir un contenido en NCO del 30,0 %, que corresponde a una reacción completa, se separó el HDI monomérico que no ha reaccionado, tal como se describe en el ejemplo 1, mediante destilación de capa delgada y se obtuvo un isocianatosilano transparente, prácticamente incoloro con los siguientes datos característicos:

Contenido en NCO:	10,0 %
HDI monomérico:	0,21 %
Viscosidad (23 °C):	143 mPas
Proporción de bisaducto:	13,5 %

Ejemplo 8 (comparación)

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se hicieron reaccionar 336 g (2 mol) de HDI con 196 g (1,0 mol) de mercaptopropiltrimetoxisilano en presencia de 0,01 g (25 ppm) de DABCO. Tras conseguir un contenido en NCO del 23,7 %, que corresponde a una reacción completa, se separó el HDI monomérico que no ha reaccionado, tal como se describe en el ejemplo 1, mediante destilación de capa delgada y se obtuvo un isocianatosilano transparente, prácticamente incoloro con los siguientes datos característicos:

Contenido en NCO:	9,1 %
HDI monomérico:	0,12 %
Viscosidad (23 °C):	165 mPas
Proporción de bisaducto:	21,0 %

El ejemplo muestra que isocianatosilanos a partir de diisocianatos y mercaptosilanos, que se prepararon usando un exceso mínimo de grupos isocianato más bajo que el exceso mínimo de grupos isocianato de acuerdo con la invención, contienen proporciones muy altas del 2:1-bisaducto, por lo tanto éstos son inadecuados como módulos para la preparación de poliuretanos que contienen grupos silano.

Ejemplo 9 (comparación)

Se mezclaron 168 g (1,0 mol) de hexametilendiisocianato (HDI) a una temperatura de 80 °C bajo nitrógeno seco con 196 g (1,0 mol) de mercaptopropiltrimetoxisilano y tras adición de 0,05 g (25 ppm) de dilaurato de dibutilestaño (DBTL) se agitó durante 3 horas, hasta que se había conseguido un contenido en NCO del 11,5 %, que corresponde a una reacción completa. Se obtuvo una mezcla de isocianatos modificada con silano transparente, prácticamente incolora con los siguientes datos característicos:

Contenido en NCO:	11,5 %
HDI monomérico:	5,69 %
Viscosidad (23 °C):	80 mPas
Proporción de bisaducto:	38,9 %

El ejemplo muestra que la reacción equimolar de un diisocianato con un mercaptosilano sin destilación de capa delgada posterior da como resultado una mezcla de productos, en la que además del monoadducto 1:1 deseado se encuentran altas proporciones del bisaducto 2:1 y contenidos muy altos en HDI monomérico.

Ejemplo 10 (comparación)

Se mezclaron 1680 g (10 mol) de hexametilendiisocianato (HDI) a temperatura ambiente bajo nitrógeno seco en el intervalo de una hora con 235 g (1,0 mol) de N-butilaminopropiltrimetoxisilano y se agitó durante otra hora, hasta que se había conseguido un contenido en NCO del 41,7 %, que corresponde a una reacción completa. A continuación se separó el HDI monomérico que no ha reaccionado a una temperatura de 140 °C y una presión de 0,01 kPa en el evaporador de capa delgada. Se obtuvo un isocianatosilano transparente, de color débilmente amarillo con los siguientes datos característicos:

Contenido en NCO:	5,6 %
HDI monomérico:	1,9 %
Viscosidad (23 °C):	1000 mPas
Proporción de bisaducto:	47,1 %

El ejemplo muestra que los productos de reacción de isocianatos con aminosilanos secundarios se comportan como poliisocianatos bloqueados y se redisocian de nuevo a temperaturas más altas en los productos de partida. A pesar de un exceso molar de HDI alto al inicio, la disociación de urea térmica y posterior recombinación en el evaporador de capa delgada conduce a una mezcla de productos que contiene altas proporciones de HDI monomérico y bisaducto de HDI/mercaptosilano.

Ejemplo 11 (comparación)

Se mezclaron 1680 g (10 mol) de hexametilendiisocianato (HDI) a temperatura ambiente bajo nitrógeno seco en el intervalo de una hora con 351 g (1,0 mol) de un aducto de aminopropiltrimetoxisilano en maleinato de dietilo preparado de acuerdo con el ejemplo 5 del documento EP-A 0 596 360 y se agitó durante otra hora, hasta que se había conseguido un contenido en NCO del 39,3 %, que corresponde a una reacción completa. A continuación se separó el HDI monomérico que no ha reaccionado a una temperatura de 140 °C y una presión de 0,01 kPa en el

evaporador de capa delgada. Se obtuvo un producto de color marrón amarillento con los siguientes datos característicos:

Contenido en NCO:	8,3 %
HDI monomérico:	0,12 %
Viscosidad (23 °C):	470 mPas

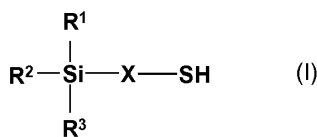
- 5 El ejemplo muestra que el isocianatosilano formado, que contiene grupos urea en las condiciones de la destilación de capa delgada no es estable. De acuerdo con el análisis (CPG, RMN-¹³C) ha reaccionado aprox. el 30 % de los grupos urea existentes originariamente en el producto de adición según el mecanismo descrito en el documento EP-A 0 807 649 con separación de etanol para dar estructuras de hidantoína. El HDI que se produce como destilado del proceso de capa delgada está impurificado por HDI-etiluretanos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de compuestos que contienen grupos isocianato y silano, mediante reacción de al menos

- 5 A) un diisocianato monomérico con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática con
B) un mercaptosilano,
caracterizado porque se hace reaccionar el componente A) con el componente B) en una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos mercapto de al menos 6 : 1 a como máximo 40 : 1.

- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como componente B) se usan mercaptosilanos de fórmula general (I) o sus mezclas,



en la que

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

- 20 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** como componente B) se usan mercaptosilanos de fórmula general (I) o sus mezclas, en la que

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

- 25 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** como componente B) se usan mercaptosilanos de fórmula general (I) o sus mezclas, en la que

- R^1 , R^2 y R^3 representan restos iguales o distintos y significan en cada caso restos alquilo con hasta 6 átomos de carbono y/o restos alcoxi, que contienen hasta 3 átomos de oxígeno, con la condición de que al menos uno de los restos R^1 , R^2 y R^3 representa un resto alcoxi de este tipo y
30 X representa un resto propileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** como componente A) se usan diisocianatos monoméricos de fórmula general (II) o sus mezclas,



en la que

- 35 Y representa un resto lineal o ramificado, alifático o cicloalifático con 4 a 18 átomos de carbono o un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido, con 6 a 18 átomos de carbono.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** como componente A) se usan 1,6-diisocianatohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano o sus mezclas.

- 40 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el componente A) se hace reaccionar con el componente B) en una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos mercapto de al menos 8 : 1 a como máximo 30 : 1, preferentemente de 10 : 1 a como máximo 25 : 1.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** tras la reacción de los componentes A) con B) se separa del producto de reacción un exceso que no ha reaccionado de diisocianatos monoméricos A) hasta obtener un contenido residual inferior al 1 % en peso, con respecto a la masa total del producto de reacción.

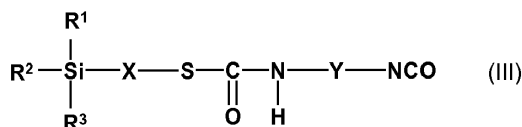
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** la separación de los diisocianatos

monoméricos se realiza mediante destilación de capa delgada.

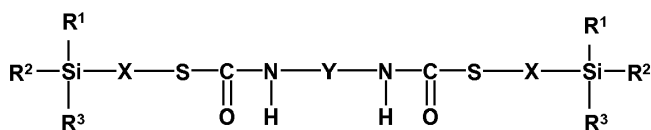
10. Compuestos que contienen grupos isocianato y silano que pueden obtenerse según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Composición que contiene

- 5 a) compuestos que contienen grupos isocianato y silano de fórmula general (III),



- b) compuestos que contienen grupos silano de fórmula general (IV)



(IV)

- 10 y
c) diisocyanatos monoméricos con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática en las que

- 15 R^1 , R^2 y R^3 representan restos iguales o distintos y significan en cada caso un resto saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido, con hasta 18 átomos de carbono, que puede contener eventualmente hasta 3 heteroátomos de la serie de oxígeno, azufre, nitrógeno y
X representa un resto orgánico lineal o ramificado con al menos 2 átomos de carbono,
Y representa un resto lineal o ramificado, alifático o cicloalifático con 4 a 18 átomos de carbono o un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido, con 6 a 18 átomos de carbono,

- 20 **caracterizada porque** el componente a) constituye una proporción de ≥ 85 % en peso, preferentemente ≥ 90 % en peso, el componente b) constituye una proporción de ≤ 15 % en peso, preferentemente ≤ 10 % en peso de la masa total de los componentes a) y b), y el componente c) constituye ≤ 1 % en peso de la composición total.

- 25 12. Composición de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizada porque** el componente b) constituye una proporción del 2 % al 15 % en peso, preferentemente del 2 % al 10 % en peso de la masa total de los componentes a) y b).

13. Uso de los compuestos que contienen grupos isocianato y silano de acuerdo con la reivindicación 10 o de la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 o 12 como componente de partida en la preparación de poliuretanos que contienen grupos silano.

- 30 14. Uso de los compuestos que contienen grupos isocianato y silano de acuerdo con la reivindicación 10 o de la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 o 12 como componente de partida en la preparación de materias primas de lacas, sellantes o adhesivos que pueden reticularse o de aglutinantes que pueden reticularse.

15. Poliuretanos que contienen grupos silano, que pueden obtenerse a partir de los compuestos que contienen grupos isocianato y silano de acuerdo con la reivindicación 10 o composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 o 12.