

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 959**

51 Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2013 PCT/EP2013/067840**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.03.2014 WO14037265**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2013 E 13756116 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 2892936**

54 Título: **Aglutinantes con funcionalidad silano con estructura de tiouretano**

30 Prioridad:

04.09.2012 EP 12182886

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

03.12.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LAAS, HANS-JOSEF;
VEGA SANCHEZ, BERTA y
KAHL, LOTHAR**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 733 959 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

Aglutinantes con funcionalidad silano con estructura de tiouretano

La invención se refiere a un procedimiento para preparar poliuretanos que contienen grupos silano, a los poliuretanos que contienen grupos silano obtenibles según este procedimiento, a su uso como aglutinantes en materias primas de barnices, selladores o adhesivos reticulables, así como a los aglutinantes reticulables que contienen las estructuras de acuerdo con la invención.

Los poliuretanos con funcionalidad silano se conocen desde hace tiempo y se han descrito en múltiples ocasiones como aglutinantes para adhesivos, selladores o recubrimientos.

La preparación de poliuretanos que portan grupos silano puede realizarse de distintas maneras, por ejemplo, por la reacción de polisocianatos o prepolímeros con funcionalidad isocianato con compuestos silano reactivos frente a grupos isocianato, tales como, por ejemplo, aminoalquilsilanos o mercaptoalquilsilanos secundarios.

Un procedimiento que se prefiere frecuentemente, puesto que da como resultado poliuretanos con funcionalidad silano de viscosidad especialmente baja, consiste en hacer reaccionar compuestos con funcionalidad hidroxil tales como, por ejemplo, polioles de poliéter, de poliuretano o de poliéster, con isocianatoorganosilanos, por ejemplo, los isocianatoalquilsilanos descritos en los documentos US 3 494 951 o EP-A 0 649 850. Usando tales isocianatoalquilsilanos, se pueden preparar, por ejemplo, a partir de prepolímeros de poliuretano o polioles de poliéter con funcionalidad hidroxil, prepolímeros de poliuretano de baja viscosidad terminados en silano, que pueden servir como aglutinantes para adhesivos y selladores que reticulan en húmedo (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A 0 070 475 y EP-A 0 372 561).

La reacción de isocianatopropiltrimetoxisilano o isocianatopropiltriethoxisilano con polioles tales como, por ejemplo, polioles de poliácido y/o polialcoholes simples, da como resultado, según la enseñanza del documento WO 2009/115079, poliuretanos que contienen grupos alcoxisilano, que se pueden curar térmicamente en presencia de catalizadores adecuados incluso en ausencia de agua, y posibilitan, por ejemplo, la formulación de pinturas de automóviles de gran resistencia a los arañazos.

No obstante, los isocianatoalquilsilanos utilizados preferentemente para la modificación de silano de polioles, tales como, en particular, isocianatopropiltrimetoxisilano, son difíciles de acceder a escala técnica. Según las rutas de síntesis conocidas, se producen en calidad fluctuante y con estabilidad de almacenamiento insuficiente, y son correspondientemente caros. Por eso, ya se han propuesto isocianatosilanos alternativos para preparar poliuretanos con funcionalidad silano.

Por ejemplo, el documento EP-A 1 136 495 describe un procedimiento para preparar monoadductos 1:1 pobres en monómeros a partir de aminoalquilsilanos secundarios especiales y diisocianatos, que son adecuados como elementos constituyentes para la modificación selectiva de polímeros.

En este procedimiento, los reactivos se hacen reaccionar entre sí usando un gran exceso molar de isocianato y, a continuación, los diisocianatos monoméricos sin reaccionar se separan por destilación. Como aminosilanos secundarios se emplean los ésteres del ácido aspártico conocidos por el documento EP-A 0 596 360, obtenibles por la reacción de dialquilesteres del ácido maleico con aminosilanos primarios, cuyos aductos con isocianatos deberían presentar una mayor estabilidad de almacenamiento en comparación con sus N-alquilaminosilanos simples.

Como han demostrado ensayos propios, las estructuras de urea formadas durante la reacción de los ésteres del ácido aspártico con funcionalidad silano con isocianatos son realmente estables, mientras que los N-alquilaminosilanos simples, con respecto a grupos isocianato, se comportan como agentes de bloqueo habituales, que se liberan nuevamente a temperatura elevada. A causa de este carácter de agente de bloqueo, durante la destilación de capa fina de mezclas de reacción de diisocianatos y N-alquilaminosilanos simples, por disociación térmica de urea y posterior recombinación, en el caso de monómeros de diisocianato ya proporcionalmente separados por destilación, además del isocianatosilano deseado (monoadducto 1:1), siempre hay también porcentajes muy altos de diisocianato disililado (bisadducto 2:1), incluso cuando para la reacción se ha seleccionado inicialmente un exceso muy alto de isocianato. Por esta razón, los isocianatosilanos pobres en monómeros a base de N-alquilaminosilanos simples no son adecuados para preparar poliuretanos con funcionalidad silano.

Sin embargo, incluso en el documento EP-A 1 136 495 cabe señalar únicamente en general un posible uso de los aductos 1:1 reivindicados de diisocianato y ésteres del ácido aspártico para modificar polímeros. En esta publicación no se encuentran descripciones concretas de poliuretanos con funcionalidad silano. Esto tiene su origen en que el procedimiento presenta asimismo una seria desventaja.

Como se conoce por el documento EP-A 0 807 649, los aductos de isocianatos en ésteres del ácido aspártico que contienen grupos alcoxisilano reaccionan ya a temperaturas comparativamente suaves de 50 - 160 °C, con la liberación del alcohol de uno de los grupos éster y posterior ciclación, para formar derivados de hidantoína. Esta reacción también tiene lugar inevitablemente durante el procedimiento del documento EP-A 1 136 495 a causa de la carga térmica durante la destilación de capa fina. El monoalcohol disociado reacciona, de una parte, con la molécula

diana deseada, el isocianatosilano, con la uretanización y pérdida de la funcionalidad de NCO, y, de otra parte, con el diisocianato monomérico excedente. Dependiendo de las condiciones de destilación seleccionadas, se obtienen isocianatosilanos que están contaminados por los porcentajes variables de componentes secundarios, por ejemplo, silanos sin funcionalidad isocianato, y, por eso, son inservibles como elementos constituyentes para una modificación selectiva de polioles.

5

Además, ya se conoce en principio el uso de aductos de diisocianato/mercaptosilano para modificar polímeros.

El documento DE-A 2540080 describe el uso de distintos isocianatosilanos, entre ellos aductos de poliisocianatos y silanos reactivos frente a grupos isocianato, tales como, por ejemplo, también mercaptosilanos, en una relación de equivalencia de grupos isocianato respecto a grupos reactivos frente a isocianatos de al menos 2 : 1 en masas de adhesivo especiales. A este respecto, no se describe una reacción de los aductos con polímeros que portan grupos reactivos frente a NCO.

10

Por ejemplo, el documento JP-A 60233133 describe concretamente la reacción equimolar de diisocianato de hexametileno (HDI) con 3-mercaptopropiltrimetoxisilano. El producto de reacción, el cual, además del aducto 1:1, a causa del transcurso de reacción estadístico, contiene porcentajes considerables de diisocianato monomérico así como reaccionado dos veces, se utiliza como tal sin purificación adicional o separación monomérica para modificar una poliamida que contiene grupos amino. No obstante, el elevado porcentaje de diisocianato da como resultado, en el caso de la reacción con polímeros, un alargamiento de cadena o una reticulación previa, unido a un incremento drástico de la viscosidad. De acuerdo con el documento JP-A 61047774, estos aductos representan componentes estructurales adecuados para adhesivos termofusibles.

15

El documento JP-A 61218631 describe el uso de productos de reacción de diisocianatos y mercaptosilanos en la relación molar de 1 : 1 para modificar polioles de poliéster en la producción de adhesivos termofusibles. Puesto que tampoco en este caso se separa el diisocianato monomérico sin reaccionar, se produce, en el caso de la reacción con polímeros, asimismo un incremento drástico de la viscosidad.

20

Por eso, el objetivo de la presente invención era poner a disposición un procedimiento para preparar poliuretanos de baja viscosidad modificados con silano, que se basa en isocianatosilanos que están disponibles fácil y reproduciblemente incluso a escala industrial. Los productos obtenibles según este procedimiento deberían ser apropiados para todos los ámbitos de aplicación de poliuretanos con funcionalidad silano, en particular como aglutinantes para adhesivos, selladores o recubrimientos que reticulan en húmedo o curables térmicamente.

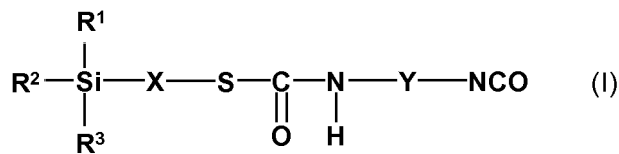
25

De acuerdo con la invención, este objetivo se resuelve por un procedimiento para preparar poliuretanos que contienen grupos silano, por la reacción de al menos

30

A) una composición que contiene

a) uno o varios grupos isocianato y silano que contienen compuestos de la fórmula general (I)



y

b) ≤ 1 % en peso, con respecto a la masa total de la composición A), de uno o varios diisocianatos monoméricos con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente de la fórmula general (II),

35



en la que

R¹, R² y R³ representan restos iguales o diferentes y significan respectivamente un resto saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o un resto aromático o aralifático, dado el caso, sustituido, con hasta 18 átomos de carbono, que puede contener, dado el caso, hasta 3 heteroátomos de la serie oxígeno, azufre, nitrógeno,

40

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

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

45

con

B) un polioli al menos difuncional con un peso molecular promedio M_n de 62 a 22 000 g/mol, preferentemente de 90 a 12 000 g/mol,

manteniendo una relación de equivalencia de grupos isocianato respecto a grupos hidroxilo de 0,7 : 1 a 1,2 : 1.

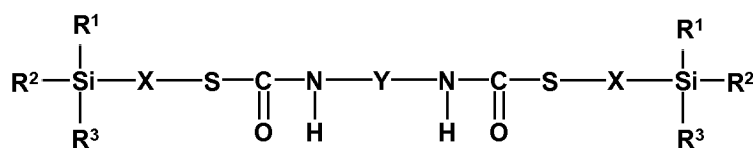
5 Los pesos moleculares promedios M_n mencionados en todo el documento de los polioles poliméricos se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) como sigue: la calibración se realiza con estándares de poliestireno con pesos moleculares de M_p 1 000 000 a 162. Como eluyente se usa tetrahidrofurano p.a. Se respetan los siguientes parámetros durante la medición doble: medición a temperatura ambiente; desgasificación: desgasificador en línea; caudal: 1 ml/min; tiempo de análisis: 45 minutos; detectores: refractómetro y detector UV; volumen de inyección: 100 μ l - 200 μ l.

10 El cálculo de los valores medios de masa molar M_n se realiza con asistencia de *software*. Los puntos de línea de base y los límites de evaluación se determinan correspondientemente a la norma DIN 55672 parte 1. En el caso de polioles de bajo peso molecular con estructura definida, se aplica el peso molecular que puede calcularse a partir de la fórmula aditiva.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención se basa en la observación sorprendente de que tiouretanos que presentan grupos isocianato y silano de mercaptoalquilsilanos y diisocianatos habituales, al contrario que los N-alquilaminosilanos descritos previamente, incluso a las altas temperaturas de una destilación de capa fina, se comportan de manera completamente estable y se pueden hacer reaccionar con polioles para formar poliuretanos con funcionalidad silano, que se caracterizan por bajas viscosidades y una escasa tendencia a la cristalización. Por este motivo, esto fue sorprendente, puesto que, por ejemplo, por el documento US 4.246.369 se conoce que tioles alifáticos y aromáticos, al igual que aminas secundarias, representan agentes de bloqueo para isocianatos, que disocian de nuevo ya a temperaturas comparativamente bajas. Por eso, no era de esperar que, a partir de mezclas de reacción de mercaptosilanos y cantidades molarmente excedentes de diisocianatos, puedan separarse por destilación los monómeros sin reaccionar del isocianatosilano deseado (monoadducto 1:1) sin que, a este respecto, se produzca más de la cantidad que se espera estadísticamente de bisadducto 2:1 a causa de la relación de equivalencia, seleccionada para la reacción, de grupos isocianato respecto a grupos mercapto. De ninguna de las publicaciones mencionadas pudo deducir el experto alguna indicación de que, a pesar de la inestabilidad térmica conocida de los tiouretanos, es posible elaborar de manera no destructiva por destilación mezclas de reacción de diisocianatos y mercaptosilanos, y que los isocianatosilanos obtenibles según este procedimiento se pueden hacer reaccionar de forma especialmente ventajosa con polioles para formar poliuretanos con funcionalidad silano.

30 El componente b) de la composición A) tiene un porcentaje de ≤ 1 % en peso, preferentemente de $\leq 0,5$ % en peso y más preferentemente de $\leq 0,3$ % en peso de la masa total de la composición A).

En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, la composición A) contiene adicionalmente compuestos (c) de la fórmula general (III) en un porcentaje del 2 al 15 % en peso, preferentemente del 2 al 10 % en peso, con respecto a la masa total de los componentes a) y c),



(III)

35 en la que

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

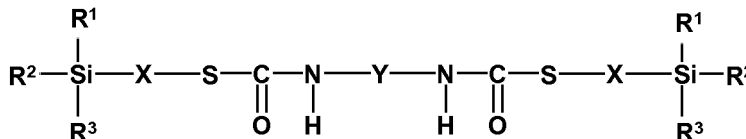
X representa un resto orgánico lineal o ramificado con al menos 2 átomos de carbono, e Y representa un resto lineal o ramificado, alifático o cicloalifático, con 4 a 18 átomos de carbono o un resto aromático o aralifático, dado el caso, sustituido, con 6 a 18 átomos de carbono.

En otra forma de realización preferente de la invención, la composición A) contiene

- 45 a) ≥ 85 % en peso, preferentemente ≥ 90 % en peso, de compuestos de la fórmula general (I),
b) ≤ 1 % en peso de uno o varios diisocianatos monoméricos con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática,

aralifática y/o aromáticamente de la fórmula general (II), y

c) \leq 15 % en peso, preferentemente \leq 10 % en peso, de compuestos de la fórmula general (III),



(III)

5 haciendo referencia el porcentaje de a) y c) respectivamente a la masa total de los compuestos a) y c), haciendo referencia el porcentaje de b) a la masa total de la composición A), y en la que

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

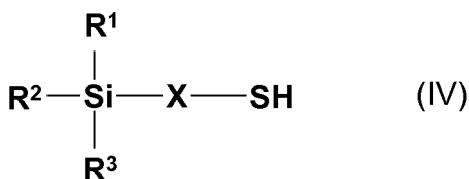
X representa un resto orgánico lineal o ramificado con al menos 2 átomos de carbono, e

Y representa un resto lineal o ramificado, alifático o cicloalifático, con 4 a 18 átomos de carbono o un resto aromático o aralifático, dado el caso, sustituido, con 6 a 18 átomos de carbono.

15 A este respecto, la composición A) se obtiene preferentemente por la reacción de diisocianatos monoméricos con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente (i) con mercaptosilanos (ii) en una relación de equivalencia de grupos isocianato respecto a grupos mercapto de al menos 6 : 1 hasta como máximo 40 : 1, preferentemente de al menos 8 : 1 hasta como máximo 30 : 1 y más preferentemente de 10 : 1 hasta como máximo 25 : 1.

20 Los compuestos que contienen grupos isocianato y silano que se han preparado usando un menor exceso de diisocianato contienen un porcentaje muy elevado del bisaducto 2:1 indeseado como subproducto sin reaccionar con respecto a polioles, de manera que un procedimiento correspondiente no resulta rentable. Incluso en el caso de un exceso de más de 40 veces de diisocianato, el procedimiento resulta poco económico.

Como compuestos de partida i) para la preparación de la composición A) se utilizan preferentemente mercaptosilanos de la fórmula general (IV) o sus mezclas,



25 en la que

30 R^1 , R^2 y R^3 representan restos iguales o diferentes y significan respectivamente un resto saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o un resto aromático o aralifático, dado el caso, sustituido, con hasta 18 átomos de carbono, que puede contener, dado el caso, 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.

Mercaptosilanos i) especialmente preferentes para el procedimiento de acuerdo con la invención son aquellos de la fórmula general (IV), en la que

35 R^1 , R^2 y R^3 representan restos iguales o diferentes y significan respectivamente un resto saturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático, con hasta 6 átomos de carbono, que puede contener, dado el caso, hasta 3 átomos de oxígeno, y

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

Mercaptosilanos i) incluso más preferentes son aquellos de la fórmula general (IV), en la que

R¹, R² y R³ representan restos iguales o diferentes y significan respectivamente 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 R¹, R² y R³ represente un tal resto alcoxi, y

5 X representa un resto propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-).

Además, mercaptosilanos i) incluso más preferentes son aquellos de la fórmula general (IV), en la que

R¹, R² y R³ representan restos iguales o diferentes y significan respectivamente metilo, metoxi o etoxi, con la condición de que al menos uno de los restos R¹, R² y R³ represente un resto metoxi o etoxi, y

X representa un resto propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-).

10 Mercaptosilanos i) 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.

15 Como compuestos de partida ii) para la composición A) es adecuado cualquier diisocianato con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente, que puede prepararse según cualquier procedimiento, por ejemplo, por fosgenación o en una ruta libre de fosgeno, por ejemplo, por disociación de uretano.

Diisocianatos preferentes son, por ejemplo, aquellos de la fórmula general (II)



20 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, dado el caso, sustituido, con 6 a 18 átomos de carbono.

A modo de ejemplo, cabe mencionar 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianato-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metilciclohexano, 1,3-diisocianato-4-metilciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona; IPDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano (H₁₂-MDI), 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildiclohexilmetano, 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), bis(4-(1-isocianato-1-metiletil)fenil)-carbonato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluendiisocianato, así como cualquier mezcla de estos isómeros, difenilmetano-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato y naftileno-1,5-diisocianato, así como cualquier mezcla de tales diisocianatos. Aparte de eso, otros diisocianatos asimismo adecuados se encuentran, por ejemplo, en "Justus Liebigs Annalen der Chemie", tomo 562 (1949) pág. 75 - 136.

35 Como componentes de partida ii), resultan especialmente preferentes los diisocianatos de la fórmula general (II), en la que Y representa un resto lineal o ramificado, alifático o cicloalifático, con 6 a 13 átomos de carbono.

Componentes de partida ii) incluso más 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'-diisocianatodiclohexilmetano o cualquier mezcla de estos diisocianatos.

40 Para la preparación de la composición A), los diisocianatos ii) se hacen reaccionar con los mercaptosilanos i) a temperaturas de 20 a 200 °C, preferentemente de 40 a 160 °C. A este respecto, los componentes ii) y i) se utilizan en una relación de equivalencia de grupos isocianato (componente ii) respecto a grupos mercapto (componente i) de al menos 6 : 1 hasta como máximo 40 : 1, preferentemente de 8 : 1 hasta como máximo 30 : 1 y más preferentemente de 10 : 1 hasta como máximo 25 : 1.

45 La reacción de los componentes de partida i) y ii) puede realizarse según el procedimiento de acuerdo con la invención en solución o en masa sin disolvente, pero preferentemente sin disolvente.

La preparación de la composición A) puede llevarse a cabo sin la utilización de catalizadores. Sin embargo, dado el caso, para acelerar la reacción también pueden usarse conjuntamente catalizadores conocidos habituales en la química del poliuretano. A modo de ejemplo, cabe mencionar en este caso aminas terciarias, tales como, por ejemplo, trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dietilbencilamina, piridina, metilpiridina, diciclohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametildiaminodietiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- o N-tilmorfolina, N-cocomorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, pentametildietilentriamina, N-metilpiperidina, N-dimetilaminoetilpiperidina,

5 N,N'-dimetilpiperazina, N-metil-N'-dimetilaminopiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol, N,N-dimetilimidazol- β -feniletilamina, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)octano (DABCO) y bis-(N,N-dietilaminoetil)adipato, amidinas, tales 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, tales como, por ejemplo, trietanolamina, trisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, dimetilaminoetanol y 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N',N"-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazinas, tales como, por ejemplo, N,N',N"-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, bis(dimetilaminoetil)éter así como sales metálicas, tales como, por ejemplo, compuestos orgánicos y/o inorgánicos del hierro, plomo, bismuto, zinc, y/o estaño en estados de oxidación habituales del metal, por ejemplo, cloruro de hierro(II), 10 cloruro de hierro(III), 2-etilhexanoato de bismuto(III), octoato de bismuto(III), neodecanoato de bismuto(III), cloruro de zinc, 2-etilcaproato de zinc, 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.

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

15 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 utilizarse, en el caso de la preparación de la composición A), individualmente o en forma de cualquier mezcla entre sí y, a este respecto, se emplean, en caso de existir, 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 utilizados con respecto a la cantidad total de los compuestos de partida usados.

20 El transcurso de la reacción puede seguirse, en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, por ejemplo, por la determinación titrimétrica del contenido de NCO. Tras conseguir el contenido de NCO pretendido, generalmente tras la uretanización completa, la reacción se interrumpe.

25 En una forma de realización preferente, tras la reacción de los componentes A) con B), un exceso sin reaccionar de diisocianatos monoméricos A) excepto un contenido residual inferior al 1 % en peso, preferentemente inferior al 0,5 % en peso, más preferentemente inferior al 0,3 % en peso, con respecto a la cantidad total del producto de reacción, se separa del producto de reacción.

30 A este respecto, la mezcla de reacción, preferentemente por destilación de capa fina al vacío, por ejemplo, a una presión inferior a 1,0 mbar, preferentemente inferior a 0,5 mbar, más preferentemente inferior a 0,2 mbar, en condiciones lo más suaves posibles, por ejemplo, a una temperatura de 100 a 200 °C, preferentemente de 120 a 180 °C, se libera de los diisocianatos monoméricos excedentes.

Los destilados que se producen pueden usarse sin problemas para la nueva reacción con mercaptosilanos.

En otra forma de realización, pero menos preferente, los diisocianatos monoméricos se separan del tiuretano formado por extracción con disolventes adecuados inertes frente a grupos isocianato y silano, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos tales como pentano, hexano, heptano, ciclopentano o ciclohexano.

35 Independientemente del tipo de elaboración, como productos se obtienen compuestos claros, prácticamente incoloros, que contienen grupos isocianato y silano, los cuales, dependiendo del diisocianato de partida seleccionado, representan líquidos de baja a alta viscosidad y presentan contenidos de NCO del 6,0 al 13,5 % en peso, preferentemente del 7,0 al 12,0 % en peso, más preferentemente del 8,0 al 11,5 % en peso, así como contenidos residuales de diisocianatos de partida monoméricos inferiores al 1,0 % en peso, preferentemente inferiores al 0,5 % 40 en peso, más preferentemente inferiores al 0,3 % en peso, con respecto a la cantidad total del producto de reacción.

Como componente b) de la composición A), pueden aparecer consecuentemente todos los diisocianatos monoméricos i) utilizados para la preparación de la composición A). Para b) también se aplican las formas de realización preferentes indicadas anteriormente para el componente ii).

45 Preferentemente, para las fórmulas (I) y (II) de los componentes a) y b) o para las fórmulas (I), (II) y (III) de los componentes a), b) y c), se aplica que

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

Además, para la fórmula (I) del componente a) o las fórmulas (I) y (II) de los componentes a) y c), se aplica preferentemente que

50 R¹, R² y R³ representan restos iguales o diferentes y significan respectivamente un resto saturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático, con hasta 6 átomos de carbono, que puede contener, dado el caso, hasta 3 átomos de oxígeno, y

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

Más preferentemente, para la fórmula (I) del componente a) o las fórmulas (I) y (II) de los componentes a) y c), se

aplica que

R¹, R² y R³ significan respectivamente resto 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 R¹, R² y R³ represente un tal resto alcoxi, y

5 X representa un resto propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-).

De manera incluso más preferente, para la fórmula (I) del componente a) o las fórmulas (I) y (II) de los componentes a) y c), se aplica que

R¹, R² y R³ representan restos iguales o diferentes y significan respectivamente metilo, metoxi o etoxi, con la condición de que al menos uno de los restos R¹, R² y R³ represente un resto metoxi o etoxi, y

10 X representa un resto propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-).

En el caso de los componentes de poliol B) utilizados en el procedimiento de acuerdo con la invención, se trata de cualquier poliol al menos difuncional con un peso molecular promedio M_n de 62 a 22 000 g/mol, preferentemente de 90 a 18 000 g/mol, más preferentemente de 90 a 12 000 g/mol.

15 Preferentemente, los componentes de poliol B) utilizados en el procedimiento de acuerdo con la invención presentan una funcionalidad media de 2 a 6 y más preferentemente una funcionalidad media de 2 a 4.

También puede utilizarse cualquier mezcla de los polioles mencionados.

En una forma de realización preferente de la invención, como componente B) se emplean polialcoholes, alcoholes de éter o de éster y/o polioles poliméricos, presentando los polioles poliméricos un peso molecular promedio M_n de 200 a 22 000 g/mol, preferentemente de 250 a 18 000 g/mol.

20 Según una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención, como componente de poliol B) se utilizan polialcoholes y/o alcoholes de éter o de éster que contienen de 2 a 14 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono.

Polioles B) adecuados son, por ejemplo, polialcoholes simples con 2 a 14, preferentemente 4 a 10, átomos de carbono, tales como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos y octanodiolos isoméricos, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-bis(2-hidroxi-etoxi)benzeno, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano (perhidrobisfenol), 1,2,3-propanotriol, 1,2,4-butanotriol, 1,1,1-trimetiloletano, 1,2,6-hexanotriol, 1,1,1-trimetilopropano (TMP), bis-(2-hidroxi-etil)-hidroquinona, 1,2,4- y 1,3,5-trihidroxiciclohexano, 1,3,5-tris(2-hidroxi-etil)-isocianurato, 3(4),8(9)-bis-(hidroximetil)-tríciclo-[5.2.1.0^{2,6}]decano, di-trimetilopropano, 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol (pentaeritritol), 2,2,6,6-tetrakis(hidroximetil)-4-oxa-heptano-1,7-diol (dipentaeritritol), manitol o sorbitol, alcoholes de éter de bajo peso molecular, tales como, por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol o dibutilenglicol, o alcoholes de éster de bajo peso molecular, tales como, por ejemplo, neopentilglicol éster del ácido hidroxipiválico.

35 Polioles B) adecuados también son los polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de policarbonato y/o polioles de poliacrilato poliméricos habituales conocidos por la química del poliuretano, que presentan habitualmente un peso molecular promedio de 200 a 22 000, preferentemente de 250 a 18 000, más preferentemente de 250 a 12 000. Una visión de conjunto más amplia sobre los polioles poliméricos B) se encuentra, por ejemplo, en N. Adam y col.: "Polyurethanes", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release*, 7.^a ed., capítulos 3.2 - 3.4, editorial Wiley-VCH, Weinheim 2005.

40 Polioles de poliéster B) adecuados son, por ejemplo, aquellos del tipo mencionado en el documento DE 26 22 951 B, columna 6, línea 65 hasta columna 7, línea 26, en el documento EP-A 0 978 523, página 4, línea 45 hasta página 5, línea 14, o en el documento WO 2011/069966, página 4, línea 20 hasta página 5, línea 23, siempre que correspondan a las indicaciones proporcionadas anteriormente en cuanto a funcionalidad y peso molecular. Polioles de poliéster B) especialmente preferentes son productos de adición de óxido de etileno y/u óxido de propileno de 1,2-propanodiol, 45 1,3-propanodiol, glicerina, trimetilopropano, etilendiamina y/o pentaeritritol o los eterglicoles de politetrametileno, obtenibles de acuerdo con *Angew. Chem.* 72, 927 (1960) por polimerización de tetrahidrofurano, con pesos moleculares promedios de 400 g/mol a 4000 g/mol.

50 Polioles de poliéster B) adecuados son, por ejemplo, aquellos del tipo mencionado en el documento EP-A 0 978 523, página 5, líneas 17 a 47 o en el documento EP-A 0 659 792, página 6, líneas 32 a 45, siempre que correspondan a las indicaciones proporcionadas anteriormente en cuanto a funcionalidad y peso molecular. Polioles de poliéster especialmente preferentes son productos de condensación de polialcoholes, tales como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodiol, perhidrobisfenol, 1,1,1-trimetilopropano, 1,2,3-propanotriol, pentaeritritol y/o sorbitol, con cantidades subestequiométricas de ácidos carboxílicos polivalentes o anhídridos del ácido carboxílico, tales como, por ejemplo,

ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, diácido dodecanoico, anhídrido del ácido glutárico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido del ácido hexahidroftálico y/o anhídrido del ácido tetrahidroftálico, o aquellos como los que son obtenibles de manera conocida en sí a partir de lactonas, tales como, por ejemplo, ϵ -caprolactona, y polialcoholes simples, tales como, por ejemplo, los mencionados de manera ejemplar, como moléculas iniciadoras mediante apertura de anillo

Poliolios de policarbonato B) adecuados son en particular los productos de reacción conocidos en sí de alcoholes divalentes, por ejemplo, aquellos como los que se han mencionado a modo de ejemplo anteriormente en la lista de los polialcoholes, con carbonatos de diarilo, tales como, por ejemplo, carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno. Polioles de policarbonato B) adecuados también son aquellos que, además de estructuras de carbonato, contienen adicionalmente grupos éster. En este sentido, se trata en particular de los dioles de carbonato de poliéster conocidos en sí, como los que pueden obtenerse, por ejemplo, de acuerdo con la enseñanza del documento DE-AS 1 770 245 por la conversión de alcoholes divalentes con lactonas, tales como, en particular, ϵ -caprolactona, y posterior reacción de los dioles de poliéster que se producen a este respecto con carbonato de difenilo o de dimetilo. Polioles de policarbonato B) asimismo adecuados son aquellos que, además de estructuras de carbonato, contienen adicionalmente grupos éter. En este sentido, se trata en particular de los polioles de carbonato de poliéter conocidos en sí, como los que son obtenibles, por ejemplo, según el procedimiento del documento EP-A 2046861 por la reacción de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono en presencia de sustancias iniciadoras H-funcionales.

Polioles de poliacrilato B) adecuados son, por ejemplo, aquellos del tipo mencionado en el documento WO 2011/124710, página 10, línea 32 hasta página 13, línea 18, siempre que correspondan a las indicaciones proporcionadas anteriormente en cuanto a funcionalidad y peso molecular. Polioles de poliacrilato B) especialmente preferentes son polímeros o copolímeros de ésteres alquílicos de hidroxilo del ácido acrílico o ácido metacrílico, tales como, por ejemplo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo o (met)acrilato de hidroxibutilo, dado el caso, junto con ésteres alquílicos del ácido acrílico y/o ésteres alquílicos del ácido metacrílico, tales como, por ejemplo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de laurilo, estireno u otros monómeros olefínicamente insaturados copolimerizables, tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico o ésteres dimetilílicos del ácido maleico.

Polioles B) adecuados también son, por ejemplo, los glicoles conocidos simples por reacción, tales como, por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxietoxi-difenil-dimetilmetano (aducto de 2 moles de óxido de etileno en bisfenol A) o hexanodiol, polioles de poliactal obtenibles con formaldehído o incluso poliacetales preparados por policondensación de acetales cíclicos, tales como, por ejemplo, trioxano.

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

Polibutadienos que contienen grupos hidroxilo pueden servir asimismo como polioles B).

En una forma de realización preferente de la invención, como componente B) se utilizan polioles de poliéter, de poliéster, de policarbonato y/o de poliacrilato.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, los polioles B) se emplean individualmente o en forma de cualquier mezcla entre sí. Pueden estar presentes tanto en forma sin disolvente como disueltos en disolventes habituales.

Disolventes adecuados son en particular aquellos que se comportan de manera inerte frente a los grupos reactivos de los tiouretanos A), por ejemplo, los disolventes de barniz apróticos habituales conocidos, tales como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de éter monometílico o monoetílico de etilenglicol, 2-acetato de 1-metoxipropilo, acetato de 3-metoxi-n-butilo, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, clorobenceno, espíritu de petróleo, compuestos aromáticos de mayor sustitución, tales como, por ejemplo, los que están disponibles con las denominaciones Solventnaphtha, Solvesso®, Isopar®, Nappar® (empresa alemana EXXON CHEMICAL GmbH, Colonia, DE) y Shellsol® (empresa alemana Shell Chemie GmbH, Eschborn, DE), pero también disolventes como diacetato de propilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, éter dimetílico de diepropilenglicol, acetato de éter etílico y butilético de dietilenglicol, etoxipropionato de etilo, carbonato de propileno, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, o cualquier mezcla de tales disolventes.

Para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, los tiouretanos A) con funcionalidad isocianato o silano se hacen reaccionar con al menos un poliol B) en cualquier orden a temperaturas de 20 a 200 °C, preferentemente de 40 a 160 °C, más preferentemente de 60 a 120 °C, dado el caso, en presencia de al menos uno de los disolventes apróticos mencionados previamente, para formar poliuretanos que contienen grupos silano. A este respecto, se respeta una relación de equivalencia de grupos isocianato respecto a grupos hidroxilo de 0,7 : 1 a 1,2 : 1, preferentemente de 0,8 : 1 a 1,1 : 1, más preferentemente de 0,9 : 1 a 1,05 : 1.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo sin catalizar. Sin embargo, para acelerar la reacción de uretanización, dado el caso, pueden usarse conjuntamente catalizadores habituales en la química del isocianato. Catalizadores de uretanización adecuados son, por ejemplo, los compuestos descritos ya anteriormente

como adecuados para la preparación de la composición A). En el procedimiento de acuerdo con la invención, estos catalizadores pueden utilizarse individualmente o en cualquier mezcla entre sí y, a este respecto, se emplean, en caso de existir, 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 utilizados con respecto a la cantidad total de los reactivos A) y B).

5 Para impedir una reticulación prematura de los grupos silano durante el procedimiento de acuerdo con la invención, puede resultar ventajosa la adición de captadores de agua, por ejemplo, ésteres ortofórmicos, tales como, por ejemplo, ortoformato de trietilo, o vinilsilanos, tales como, por ejemplo, viniltrimetoxisilano. Estos captadores de agua se emplean, en caso de existir, en cantidades de hasta el 5 % en peso, preferentemente de hasta el 2 % en peso, con respecto a la cantidad total de los reactivos A) y B).

10 En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, la composición A) se dispone, dado el caso, bajo gas inerte, tal como, por ejemplo, nitrógeno, y, dado el caso, en presencia de un disolvente adecuado del tipo mencionado a una temperatura de entre 20 y 100 °C. A continuación, se añade un poliol B) o una mezcla de polioles B), dado el caso, junto con otro disolvente, en cualquier orden sucesivamente o mezclado en la relación de equivalencia indicada anteriormente, y la temperatura de reacción para la uretanización se ajusta a una temperatura de 40 a 160 °C, dado el caso, por una medida adecuada (calentamiento o refrigeración). Con el uso concomitante de catalizadores y/o captadores de agua, estos pueden añadirse a la composición A) y/o el componente de poliol B) ya antes del inicio de la propia reacción. Pero también es posible añadir estos agentes auxiliares a la mezcla de reacción en un momento cualquiera durante la reacción de uretanización. Para eliminar la humedad residual en el componente de poliol B), estos se añaden, dado el caso con captadores de agua que van a usarse, preferentemente antes del inicio de la propia reacción.

El transcurso de la reacción puede seguirse, en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, por ejemplo, por la determinación titrimétrica del contenido de NCO o por espectroscopía de IR. A continuación de la reacción de uretanización, es decir, tras la reacción completa de los grupos de isocianato e hidroxilo, se obtienen como productos del procedimiento de acuerdo con la invención los poliuretanos que contienen grupos silano de acuerdo con la invención.

Otro objeto de la invención son poliuretanos que contienen grupos silano, obtenibles según el procedimiento de acuerdo con la invención.

Los poliuretanos que contienen grupos silano de acuerdo con la invención representan aglutinantes valiosos para la producción de materias primas de barnices, selladores o adhesivos reticulables a través de estructuras de silano.

30 Otros objetos de la invención son el uso de los poliuretanos que contienen grupos silano de acuerdo con la invención como componentes de partida durante la producción de aglutinantes reticulables o de materias primas de barnices, selladores o adhesivos, así como los aglutinantes reticulables que contienen los poliuretanos que contienen grupos silano de acuerdo con la invención.

Los poliuretanos que contienen grupos silano de acuerdo con la invención pueden utilizarse preferentemente como aglutinantes para la producción de barnices, selladores o adhesivos o bien sin disolvente, pero cuando sea necesario también se pueden diluir sin enturbiamiento con disolventes habituales, por ejemplo, los disolventes de barniz inertes anteriormente mencionados que van a usarse de manera concomitante, dado el caso, en el procedimiento de acuerdo con la invención.

40 Mientras que los productos del procedimiento de acuerdo con la invención a base de alcoholes simples y/o polioles ramificados, en particular de polioles de poliéster y/o de poliacrilato, son apropiados preferentemente para aplicaciones de barniz clásicas, aquellos a base de dioles de poliéter lineales de alto peso molecular se emplean en particular para aplicaciones en el sector de los selladores o adhesivos.

45 El curado de los poliuretanos que contienen grupos silano de acuerdo con la invención puede realizarse tanto de manera reticulante con humedad en el sentido de una reacción sol-gel como térmicamente, por ejemplo, también en ausencia de humedad.

A este respecto, también pueden usarse conjuntamente catalizadores que aceleran la hidrólisis y la condensación de grupos alcoxisilano o la condensación inducida térmicamente. Los catalizadores de este tipo son, además de los catalizadores de uretanización anteriormente mencionados, por ejemplo, ácidos, tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido acético, ácido trifluoroacético y fosfato de dibutilo, bases, tales como, por ejemplo, amidinas N-sustituidas tales como 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) y 1,5-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), pero también sales y quelatos metálicos, tales como, por ejemplo, titanato de tetraisopropilo, titanato de tetrabutilo, acetilacetato de titanio(IV), tri-sec-butilato de aluminio, acetilacetato de aluminio, triflato de aluminio o triflato de estaño, tales como, por ejemplo, los que están descritos a modo de ejemplo también en el documento WO 2006/042658, página 11, línea 23 hasta página 12, línea 11.

55 Estos catalizadores se emplean, en caso de existir, en cantidades de hasta el 5 % en peso, preferentemente de hasta el 2 % en peso, con respecto al peso de los poliuretanos que contienen grupos silano utilizados como aglutinante. Dependiendo del tipo y la cantidad del catalizador utilizado, el curado de los agentes de recubrimiento, selladores o

adhesivos formulados a partir de los productos del procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse en un amplio intervalo de temperatura, por ejemplo, de -20 a 200 °C, preferentemente de 0 a 180 °C, más preferentemente de 20 a 160 °C.

5 Dado el caso, a los sistemas de revestimiento, selladores o adhesivos formulados con los poliuretanos que contienen grupos silano de acuerdo con la invención también puede añadirse cualquier otro compuesto de silano hidrolizable, tales como, por ejemplo, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, etiltrietoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, isobutiltrietoxisilano, octiltrietoxisilano, octiltrimetoxisilano, (3-glicidiloxipropil)-metildietoxisilano, (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano o copolímeros con funcionalidad silano del tipo mencionado en el documento US 4 499 150, o mezclas de tales compuestos de silano, como reactivos.

10 A los poliuretanos que contienen grupos silano de acuerdo con la invención pueden añadirse, en el caso de la formulación de barnices, selladores o adhesivos, también cualquier otro agente auxiliar y aditivo habitual, tales como, por ejemplo, estabilizadores UV, antioxidantes, captadores de agua, aditivos de deslizamiento, antiespumantes, agentes de dilatación, aditivos de reología, retardantes de llama, cargas y/o pigmentos.

15 Además del uso como aglutinante único, los productos del procedimiento de acuerdo con la invención pueden adicionarse mezclando, por ejemplo, como aditivo, también a sistemas de poliuretano de uno o de dos componentes, por ejemplo, para conseguir propiedades incluso más especiales, tales como, por ejemplo, mejora de la adhesión.

20 La aplicación de los recubrimientos, selladores o adhesivos formulados usando los poliuretanos que contienen grupos silano de acuerdo con la invención puede realizarse según procedimientos conocidos en sí, por ejemplo, mediante pulverización, estucado, inmersión, pintura por riego o con ayuda de rodillos o rasquetas, en una o varias capas. A este respecto, como fondo se considera cualquier sustrato, tales como, por ejemplo, metal, madera, vidrio, piedra, materiales cerámicos, hormigón, plásticos duros y flexibles, productos textiles, cuero y papel, que pueden proveerse antes del recubrimiento, dado el caso, también de imprimaciones habituales.

Ejemplos

Todas las indicaciones de porcentaje hacen referencia al peso, siempre que no se señale lo contrario.

25 La determinación de los contenidos de NCO se realizó tritimétricamente según la norma DIN EN ISO 11909.

Los índices de OH se determinaron tritimétricamente según la norma DIN 53240-2: 2007-11; los índices de acidez se determinaron según la norma DIN 3682. Los contenidos de OH indicados se calcularon a partir de los índices de OH determinados analíticamente.

30 Los contenidos de monómeros residuales se midieron según la norma DIN EN ISO 10283 por cromatografía de gases con el estándar interno.

35 Los porcentajes de bisaducto (a partir de dos moléculas de mercaptosilano y una molécula de diisocianato) se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel siguiendo el ejemplo de la norma DIN 55672-1 (cromatografía de permeación en gel (GPC) - Parte 1: tetrahidrofurano (THF) como eluyente), con la modificación de que se trabajó con un caudal de 0,6 ml/min en lugar de 1,0 ml/min. Los porcentajes, extraídos de los cromatogramas, de bisaducto en % en superficie, que se determinaron con asistencia de *software*, se equipararon aproximadamente en cada caso a porcentajes en % en peso y se indicaron como tales, 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.

40 **Compuestos de partida**

Preparación de la composición A)

Composición A1)

45 Se mezclaron 1680 g (10 mol) de diisocianato de hexametileno (HDI) a una temperatura de 80 °C usando nitrógeno seco con 196 g (1,0 mol) de mercaptopropiltrimetoxisilano y, tras la 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 alcanzado un contenido de NCO del 42,5 %, correspondientemente a una conversión completa. A continuación, el HDI monomérico sin reaccionar se separó en un evaporador de capa fina a una temperatura de 140 °C y a una presión de 0,1 mbar. Se obtuvo un isocianatosilano claro, prácticamente incoloro, con los siguientes datos característicos:

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

Composición A2)

5 Se mezclaron 2220 g (10 mol) de diisocianato de isoforona (IPDI) a una temperatura de 80 °C usando nitrógeno seco con 196 g (1,0 mol) de mercaptopropiltrimetoxisilano y, tras la adición de 0,06 g (25 ppm) de dilaurato de dibutilestaño (DBTL), se agitó durante 3 horas, hasta que se había alcanzado un contenido de NCO del 33,0 %, correspondientemente a una conversión completa. A continuación, el IPDI monomérico sin reaccionar se separó en un evaporador de capa fina a una temperatura de 150 °C y a una presión de 0,1 mbar. Se obtuvo un isocianatosilano claro, prácticamente incoloro, con los siguientes datos característicos:

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

Composición A3)

10 Según el procedimiento descrito para la composición A2), se hicieron reaccionar 2620 g (10 mol) de 4,4'-diisocianatodihexilmetano (H₁₂-MDI) con 196 g (1,0 mol) de mercaptopropiltrimetoxisilano en presencia de 0,07 g (25 ppm) de DBTL. Tras conseguir un contenido de NCO del 28,3 %, correspondientemente a una conversión completa, el H₁₂-MDI monomérico sin reaccionar se separó en un evaporador de capa fina a una temperatura de 150 °C y a una presión de 0,1 mbar. Se obtuvo un isocianatosilano claro, prácticamente incoloro, con los siguientes datos característicos:

Contenido de NCO:	8,6 %
H ₁₂ -MDI monomérico:	0,20 %
Viscosidad (23 °C):	15 200 mPas
Porcentaje de bisaducto:	6,0 %

Composición A4) (comparación)

15 Se mezclaron 168 g (1,0 mol) de diisocianato de hexametileno (HDI) a una temperatura de 80 °C usando nitrógeno seco con 196 g (1,0 mol) de mercaptopropiltrimetoxisilano y, tras la adición de 0,05 g (25 ppm) de DBTL, se agitó durante 3 horas, hasta que se había alcanzado un contenido de NCO del 11,5 %, correspondientemente a una conversión completa. Se obtuvo una mezcla de isocianato modificada con silano clara, prácticamente incolora, con los siguientes datos característicos:

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

Poliol B**Poliol B1)**

25 Polioli de poliacrilato disueltos en Solventnaphtha 100 al 60 %, preparados a partir del 23,2 % de metacrilato de hidroxipropilo, 29,6 % de acrilato de n-butilo, 44,7 % de estireno, 1,9 % de metacrilato de metilo y 0,6 % de ácido acrílico.

Índice de OH (contenido de OH)	53 mg de KOH/g (1,6 %)
Peso equivalente:	1062 g/eq. de OH
Índice de acidez:	4,0 mg KOH/g
Viscosidad (23 °C):	2800 mPas

Poliol B2)

Polioli de poliacrilato disueltos en acetato de butilo al 70 %, preparados a partir del 34,0 % de metacrilato de hidroxietilo, 25,1 % de acrilato de n-butilo, 40,0 % de estireno y 0,9 % de ácido acrílico.

Índice de OH (contenido de OH)	98 mg de KOH/g (3,0 %)
Peso equivalente:	572 g/eq. de OH
Índice de acidez:	7,5 mg KOH/g
Viscosidad (23 °C):	3500 mPas

Poliol B3)

Poliol de poliéster sin disolvente, preparado a partir del 11,9 % de ácido adípico, 33,7 % de ácido isoftálico, 10,7 % de trimetilolpropano, 37,7 % de 1,6-hexanodiol y 6,0 % de anhídrido del ácido ftálico.

Índice de OH (contenido de OH)	143 mg de KOH/g (4,3 %)
Peso equivalente:	392 g/eq. de OH
Índice de acidez:	1 mg KOH/g
Viscosidad (23 °C):	3500 mPas

Poliol B4)

5 Poliol de poliéster disuelto en Solventnaphtha 100 al 75 %, preparado a partir del 19,2 % de ácido adípico, 22,3 % de anhídrido del ácido maleico, 4,6 % de trimetilolpropano, 1,7 % de 1,2-propanodiol y 40,2 % de neopentilglicol.

Índice de OH (contenido de OH)	68 mg de KOH/g (2,0 %)
Peso equivalente:	825 g/eq. de OH
Índice de acidez:	3 mg KOH/g
Viscosidad (23 °C):	3700 mPas

Poliol B5)

Diol de poliéster de óxido de polipropileno lineal sin disolvente

Índice de OH (contenido de OH)	13 mg de KOH/g (0,4 %)
Peso equivalente:	4250 g/eq. de OH
Viscosidad (25 °C):	2850 mPas

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

10 Se mezclaron 375,0 g (1,0 eq.) de la composición A1) a una temperatura de 80 °C usando nitrógeno seco con 73,1 g (1,0 eq.) de 2-etil-1,3-hexanodiol, y se agitó hasta que ya no pudo detectarse ningún isocianato por espectroscopía de IR. Se presentó un poliuretano que contenía grupos silano de acuerdo con la invención en forma de una resina viscosa incolora.

Contenido de cuerpos sólidos:	100 %
Viscosidad (23 °C):	44 000 mPas

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

15 Se mezclaron 375 g (1,0 eq.) de la composición A1) a una temperatura de 80 °C usando nitrógeno seco con una mezcla de 58,5 g (0,8 eq.) de 2-etil-1,3-hexanodiol, 212,1 g (0,2 eq.) del poliol B1) y 6,5 g de ortoformato de trietilo como captador de agua, y se agitó durante 20 horas, hasta que ya no pudo detectarse ningún isocianato por espectroscopía de IR. Tras la refrigeración a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se diluyó con 65,2 g de Solventnaphtha 100. Se presentó un poliuretano que contenía grupos silano de acuerdo con la invención en forma de una solución incolora.

Contenido de cuerpos sólidos:	70 %
Viscosidad (23 °C):	2100 mPas

20 **Ejemplo 3** (de acuerdo con la invención)

25 Se mezclaron 375 g (1,0 eq.) de la composición A1) a una temperatura de 80 °C usando nitrógeno seco con una mezcla de 43,9 g (0,6 eq.) de 2-etil-1,3-hexanodiol, 226,3 g (0,4 eq.) del poliol B2) y 5,8 g de ortoformato de trietilo como captador de agua, y se agitó durante 20 horas, hasta que ya no pudo detectarse ningún isocianato por espectroscopía de IR. Tras la refrigeración a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se diluyó con 182,0 g de acetato de butilo. Se presentó un poliuretano que contenía grupos silano de acuerdo con la invención en forma de una solución incolora.

Contenido de cuerpos sólidos:	70 %
Viscosidad (23 °C):	720 mPas

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención)

30 Se mezclaron 375 g (1,0 eq.) de la composición A1) a una temperatura de 80 °C usando nitrógeno seco con una mezcla de 58,5 g (0,8 eq.) de 2-etil-1,3-hexanodiol, 78,9 g (0,2 eq.) del poliol B3), 5,1 g de ortoformato de trietilo como captador de agua y 0,02 g de dilaurato de dibutilestaño (DBTL) como catalizador, y se agitó durante 22 horas, hasta

que ya no pudo detectarse ningún isocianato por espectroscopía de IR. Tras la refrigeración a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se diluyó con 129,4 g de acetato de butilo. Se presentó un poliuretano que contenía grupos silano de acuerdo con la invención en forma de una solución incolora.

Contenido de cuerpos sólidos: 80 %
Viscosidad (23 °C): 880 mPas

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)

- 5 Se mezclaron 375 g (1,0 eq.) de la composición A1 a una temperatura de 80 °C usando nitrógeno seco con una mezcla de 43,9 g (0,6 eq.) de 2-etil-1,3-hexanodiol, 339,3 g (0,4 eq.) del poliol B4), 7,6 g de ortoformato de trietilo como captador de agua y 0,04 g de DBTL como catalizador, y se agitó durante 24 horas, hasta que ya no pudo detectarse ningún isocianato por espectroscopía de IR. Tras la refrigeración a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se diluyó con 106,7 g de Solventnaphtha 100. Se presentó un poliuretano que contenía grupos silano de acuerdo con la invención en forma de una solución incolora.

Contenido de cuerpos sólidos: 80 %
Viscosidad (23 °C): 8.400 mPas

Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención)

Se mezclaron 262,5 g (0,7 eq.) de la composición A1) y 129,9 g (0,3 eq.) del tiouretano A2) con funcionalidad isocianato y silano a una temperatura de 80 °C usando nitrógeno seco con una mezcla de 65,8 g (0,9 eq.) de 2-etil-1,3-hexanodiol,

- 15 106,1 g (0,1 eq.) del poliol B1), 5,6 g de ortoformato de trietilo como captador de agua y 0,03 g de DBTL como catalizador, y se agitó durante 22 horas, hasta que ya no pudo detectarse ningún isocianato por espectroscopía de IR. Tras la refrigeración a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se diluyó con 100,1 g de Solventnaphtha 100. Se presentó un poliuretano que contenía grupos silano de acuerdo con la invención en forma de una solución incolora.

Contenido de cuerpos sólidos: 80 %
Viscosidad (23 °C): 1190 mPas

Ejemplo 7 (de acuerdo con la invención)

- 20 Se mezclaron 300,0 g (0,7 eq.) de la composición A1) y 97,7 g (0,2 eq.) del tiouretano A3) con funcionalidad isocianato y silano a una temperatura de 80 °C usando nitrógeno seco con una mezcla de 65,8 g (0,9 eq.) de 2-etil-1,3-hexanodiol, 106,1 g (0,1 eq.) del poliol B1), 5,7 g de ortoformato de trietilo como captador de agua y 0,03 g de DBTL como catalizador, y se agitó durante 22 horas, hasta que ya no pudo detectarse ningún isocianato por espectroscopía de IR. Tras la refrigeración a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se diluyó con 90,8 g de Solventnaphtha 100. Se presentó un poliuretano que contenía grupos silano de acuerdo con la invención en forma de una solución incolora.

Contenido de cuerpos sólidos: 80 %
Viscosidad (23 °C): 2480 mPas

Ejemplo 8 (de acuerdo con la invención)

- 30 Se mezclaron 375,0 g (1,0 eq.) de la composición A1) a una temperatura de 80 °C usando nitrógeno seco con 4250 g (1,0 eq.) del poliol B5), 9,2 g de viniltrimetoxisilano como captador de agua y 0,2 g de DBTL como catalizador, y se agitó hasta que ya no pudo detectarse ningún isocianato por espectroscopía de IR. Se presentó un poliuretano que contenía grupos silano de acuerdo con la invención en forma de una resina viscosa incolora.

Contenido de cuerpos sólidos: 100 %
Viscosidad (23 °C): 48 000 mPas

Ejemplo 9 (comparación)

- 35 Se mezclaron 365,2 g (1,0 eq.) de la composición A4) a una temperatura de 80 °C usando nitrógeno seco con una mezcla de 58,5 g (0,8 eq.) de 2-etil-1,3-hexanodiol, 212,1 g (0,2 eq.) del poliol B1) y 6,5 g de ortoformato de trietilo como captador de agua, y se agitó durante horas. Después de aproximadamente 1 hora, la viscosidad de la mezcla de reacción aumentó considerablemente. Después de tres horas, la fórmula de reacción había gelatinizado completamente.

El ejemplo muestra que los tiuretanos obtenidos mediante la reacción equimolar de un diisocianato con un mercaptosilano, sin destilación de capa fina posterior, a causa del contenido monomérico muy elevado, son inadecuados para la preparación de poliuretanos que contienen grupos silano, que da como resultado un alargamiento de cadena y reticulación.

5 **Ejemplos 10 - 16** (uso, de acuerdo con la invención)

10 A partir de los poliuretanos 1) a 7) que contienen grupos silano de acuerdo con la invención, con el uso concomitante de los coadyuvantes y aditivos adicionales especificados en la tabla 1, se formularon barnices y se ajustaron respectivamente a un contenido de sólidos del 50 %. Los barnices se aplicaron sobre placas de vidrio en un grosor de capa de película húmeda de aproximadamente 80 µm y, tras una ventilación de 15 minutos a temperatura ambiente, se secaron a 140 °C durante 30 minutos. En todos los casos, se obtuvieron películas de barniz transparente de alto brillo. La siguiente tabla 1 muestra las composiciones de las formulaciones de barniz (respectivamente en partes en peso) así como las propiedades de tecnología del barniz de los recubrimientos obtenidos.

Tabla 1

Ejemplo	10	11	12	13	14	15	16
Poliuretano que contiene grupos silano del ejemplo 1	100,0	-	-	-	-	-	-
Poliuretano que contiene grupos silano del ejemplo 2	-	100,0	-	-	-	-	-
Poliuretano que contiene grupos silano del ejemplo 3	-	-	100,0	-	-	-	-
Poliuretano que contiene grupos silano del ejemplo 4	-	-	-	100,0	-	-	-
Poliuretano que contiene grupos silano del ejemplo 5	-	-	-	-	100,0	-	-
Poliuretano que contiene grupos silano del ejemplo 6	-	-	-	-	-	100,0	-
Poliuretano que contiene grupos silano del ejemplo 7	-	-	-	-	-	-	100,0
Baysilon® OL 17 (10 % en MPA) [1]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Modaflow® Resin (1 % en MPA) [2]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
K-Kat® 5218 (forma de suministro al 65 %) [3]	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
Solvent Naphta 100	-	40,0	-	-	60,0	60,0	60,0
Acetato de butilo	100,0	-	40,0	60,0	-	-	-
Óptica de película	Correcta	Correcta	Correcta	Correcta	Correcta	Correcta	Correcta
Grosor de capa (µm)	30	40	45	40	50	35	40
Dureza de péndulo (s) [4]	107	135	158	97	151	207	198
Resistencia al disolvente (X/MPA/E A/Ac) 1 min [5]	0013	0013	0012	0012	0012	0012	0002
5 min	0023	0023	0022	0023	0122	0023	0022
Resistencia a los arañazos [6] Ara	84 / 86	80 / 80	73 / 74	80 / 82	80 / 80	75 / 76	70 / 73
Arañazos en húmedo							
Arañazos en seco	76 / 90	80 / 90	78 / 87	82 / 94	80 / 92	78 / 87	70 / 85

(continuación)

Ejemplo	10	11	12	13	14	15	16
[1] Aditivo de flujo (empresa OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania)							
[2] Aditivo de flujo (empresa Cytec Surface Specialties SA / NV, Bruselas, Bélgica)							
[3] Quelato de aluminio, catalizador (empresa King Industries, Inc, Norwalk, CT, Estados Unidos)							
[4] Dureza de péndulo según König (norma DIN 53157)							
[5] Resistencia de la película de barniz curada frente a xileno (X), acetato de 1-metoxipropilo-2 (MPA), acetato de etilo (EA) y acetona (Ac) tras un tiempo de actuación de 1 min o 5 min. Evaluación: 0 - 5 (0 = película de barniz inalterada; 1 = modificación visible; 2 = reblandecimiento perceptible; 3 = reblandecimiento considerable; 4 = reblandecimiento hasta el fondo; 5 = completamente destruida sin influencia externa)							
[6] La determinación de la resistencia de los recubrimientos frente a arañazos en húmedo se realizó con la ayuda de una instalación de lavado de laboratorio de la empresa Amtec-Kistler según la norma DIN EN ISO 20566.							

5 La resistencia frente a arañazos en seco se comprobó mediante una denominada prueba con martillo. A este respecto, un martillo (peso: 800 g sin mango), que estaba revestido de lana de acero 00 en su lado plano, se colocó cuidadosamente en ángulo recto sobre la superficie recubierta y se guió sin inclinarse y sin fuerza física adicional en una pista sobre el recubrimiento. Se llevaron a cabo respectivamente 10 carreras dobles. Tras la carga con el medio de arañazo, la superficie de ensayo se limpió con un paño suave y a continuación se midió el brillo (ángulo de 20°) según la norma DIN EN ISO 2813 transversalmente respecto a la dirección del arañazo. Las indicaciones respecto a arañazos en húmedo y en seco se realizaron en % en brillo residual, medido directamente tras el arañazo (primer valor) así como según condiciones de "reflujo", es decir, almacenamiento de dos horas a 60 °C (segundo valor), en cada caso relativamente al brillo inicial del recubrimiento.

Ejemplos 17 - 18 (uso, de acuerdo con la invención)

15 Los poliuretanos que contienen grupos silano del ejemplo 3 y el ejemplo 4 se mezclaron respectivamente con el 0,5 % de una solución al 10 % de monohidrato de ácido p-toluenosulfónico en MPA como catalizador y se aplicaron sobre placas de vidrio en un grosor de capa de película húmeda de aproximadamente 80 µm. Tras 1 hora, las dos películas de barniz transparentes de alto brillo estaban respectivamente libres de pegajosidad. La siguiente tabla 2 muestra, además de las composiciones de los barnices (respectivamente en partes en peso), las durezas de péndulo y resistencias al disolvente medidas con secado a temperatura ambiente tras respectivamente un día y una semana.

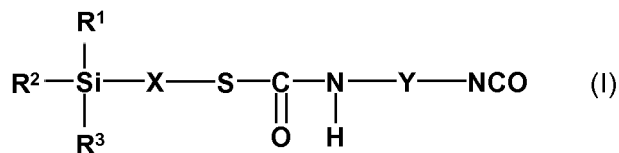
Tabla 2

Ejemplo	17	18
Poliuretano que contiene grupos silano del ejemplo 2	100,0	-
Poliuretano que contiene grupos silano del ejemplo 3	-	100,0
Monohidrato de ácido p-toluenosulfónico (al 10 % en MPA)	0,5	0,5
Óptica de película	Correcta	Correcta
Grosor de capa (µm)	45	50
Tras 1 día:		
Dureza de péndulo (s) [4]	40	47
Resistencia al disolvente [5] (X / MPA / EA / Ac) 1 min	0022	0022
Tras 7 día:		
Dureza de péndulo (s) [4]	73	97
Resistencia al disolvente [5] (X / MPA / EA / Ac) 1 min	0022	0012
[4], [5] véanse las observaciones respecto a la tabla 1		

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar poliuretanos que contienen grupos silano, mediante la reacción de al menos A) una composición que contiene

5 a) uno o varios compuestos que contienen grupos isocianato y silano de la fórmula general (I)



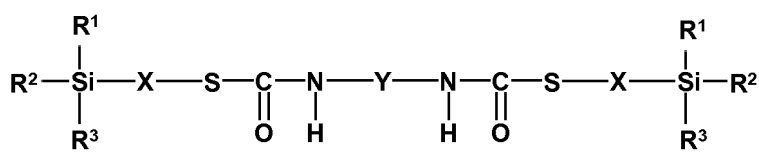
10 y b) ≤ 1 % en peso, con respecto a la masa total de la composición A), de uno o varios diisocyanatos monoméricos con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente de la fórmula general (II), **OCN-Y-NCO (II)**

en la que

15 R¹, R² y R³ representan restos iguales o diferentes y significan cada uno un resto saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o un resto aromático o aralifático, dado el caso sustituido, con hasta 18 átomos de carbono, que puede contener, dado el caso, hasta 3 heteroátomos de la serie de oxígeno, azufre, nitrógeno,
X representa un resto orgánico lineal o ramificado con al menos 2 átomos de carbono, e Y representa un resto lineal o ramificado, alifático o cicloalifático, con 4 a 18 átomos de carbono o un resto aromático o aralifático, dado el caso sustituido, con 6 a 18 átomos de carbono,

20 con B) un polirol al menos difuncional con un peso molecular numéricamente medio M_n de 62 a 22 000 g/mol, preferentemente de 90 a 12 000 g/mol, manteniendo una relación de equivalencia de grupos isocianato respecto a grupos hidroxilo de 0,7 : 1 a 1,2 : 1.

25 2. Procedimiento para preparar poliuretanos que contienen grupos silano de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la composición A) contiene adicionalmente compuestos C) de la fórmula general (III) en un porcentaje del 2 al 15 % en peso, preferentemente del 2 al 10 % en peso, con respecto a la masa total de los componentes a) y c),



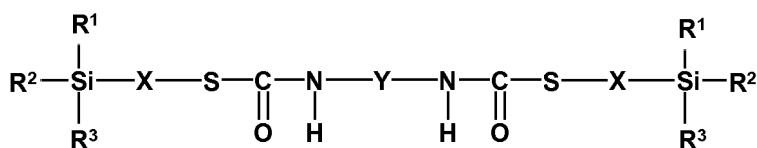
(III)

en la que

30 R¹, R² y R³ representan restos iguales o diferentes y significan cada uno un resto saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o un resto aromático o aralifático, dado el caso sustituido, con hasta 18 átomos de carbono, que puede contener, dado el caso, hasta 3 heteroátomos de la serie de oxígeno, azufre, nitrógeno,
X representa un resto orgánico lineal o ramificado con al menos 2 átomos de carbono, e
Y representa un resto lineal o ramificado, alifático o cicloalifático, con 4 a 18 átomos de carbono o un resto aromático o aralifático, dado el caso sustituido, con 6 a 18 átomos de carbono.

35 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la composición A) contiene

- a) ≥ 85 % en peso, preferentemente ≥ 90 % en peso, de compuestos de la fórmula general (I),
- b) ≤ 1 % en peso de uno o varios diisocyanatos monoméricos con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente de la fórmula general (II), y
- c) ≤ 15 % en peso, preferentemente ≤ 10 % en peso, de compuestos de la fórmula general (III),



(III)

haciendo referencia el porcentaje de a) y c) en cada caso a la masa total de los compuestos a) y c), haciendo referencia el porcentaje de b) a la masa total de la composición A), y en la que

- 5 R¹, R² y R³ representan restos iguales o diferentes y significan cada uno un resto saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o un resto aromático o aralifático, dado el caso, sustituido, con hasta 18 átomos de carbono, que puede contener, dado el caso, hasta 3 heteroátomos de la serie de oxígeno, azufre, nitrógeno, X representa un resto orgánico lineal o ramificado con al menos 2 átomos de carbono, e Y representa un resto lineal o ramificado, alifático o cicloalifático, con 4 a 18 átomos de carbono o un resto aromático o aralifático, dado el caso sustituido, con 6 a 18 átomos de carbono.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque**, para las fórmulas (I) y (II) de los componentes a) y b) o para las fórmulas (I), (II) y (III) de los componentes a), b) y c), se aplica que

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

- 15 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque**, para la fórmula (I) del componente a) o las fórmulas (I) y (III) de los componentes a) y c), se aplica que

R¹, R² y R³ representan restos iguales o diferentes y significan cada uno un resto saturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático, con hasta 6 átomos de carbono, que puede contener, dado el caso, hasta 3 átomos de oxígeno, y X representa un resto alquilo lineal o ramificado con 2 a 10 átomos de carbono.

- 20 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque**, para la fórmula (I) del componente a) o las fórmulas (I) y (III) de los componentes a) y c), se aplica que

R¹, R² y R³ representan restos iguales o diferentes y significan cada uno 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 R¹, R² y R³ represente un resto alcoxi de este tipo, y X representa un resto propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-).

- 25 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque**, para la fórmula (I) del componente a) o las fórmulas (I) y (III) de los componentes a) y c), se aplica que

R¹, R² y R³ representan restos iguales o diferentes y significan cada uno metilo, metoxi o etoxi, con la condición de que al menos uno de los restos R¹, R² y R³ represente un resto metoxi o etoxi, y X representa un resto propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-).

- 30 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el componente poliol B) presenta una funcionalidad media de 2 a 6, preferentemente de 2 a 4.

- 35 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** como componente B) se emplean polialcoholes, alcoholes de éter o de éster y/o polioles poliméricos, presentando los polioles poliméricos un peso molecular numéricamente medio M_n de 200 a 22 000 g/mol, preferentemente de 250 a 18 000 g/mol.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** como componente B) se usan polialcoholes y/o alcoholes de éter o de éster que contienen de 2 a 14 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono.

- 40 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** como componente B) se usan polioles de poliéter, de poliéster, de policarbonato y/o de poliacrilato.

12. Poliuretanos que contienen grupos silano, obtenibles según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Uso de los poliuretanos que contienen grupos silano de acuerdo con la reivindicación 12 como componentes de partida en la preparación de aglutinantes reticulables.

14. Uso de los poliuretanos que contienen grupos silano de acuerdo con la reivindicación 12 como componentes de partida en la producción de materias primas de barnices, selladores o adhesivos reticulables.

15. Aglutinantes reticulables, que contienen poliuretanos que contienen grupos silano de acuerdo con la reivindicación 12.