

408251



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 008-Sp.

Int. Cl. ² : 608 G

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE UREA
SILIL-SUSTITUIDOS.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

Los derivados de úrea silil-sustituidos se conocen por la publicación de la solicitud de patente alemana 1.812.562. Se obtienen por reacción de derivados de aminoalquilsilano con poliéteres que llevan grupos isocianato,

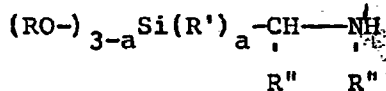
5.

408251

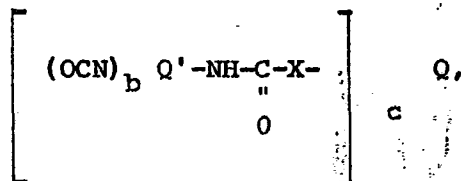


5. significa un átomo de hidrógeno o un resto C₁-C₁₈-alquilo, C₄-C₁₄-cicloalquilo ó C₆-C₁₄-arilo, en caso dado sustituido por halógeno o ciano, Q' significa un resto alquilo (b+1)-valente con 4 a 36 átomos de carbono, un resto C₄-C₁₄-cicloalquilo (b+1)-valente, C₇-C₄₆-arilalquilo, C₆-C₁₄-arilo ó C₇-C₄₆-alquilarilo, Q significa un resto c-valente, derivado por extracción de c grupos HX de compuestos que llevan grupos éster, amida, uretano, tioéter, acetal, úrea, hidrazodicarboxilamida, hidrazida y/o carbonato y, en caso dado, grupos éter adicionales, con el peso molecular 200 a 150000, preferentemente 4000 a 80000, a = 0, 1, 2, b = 1 a 7, preferentemente 1 y 2, c = 1 a 8, preferentemente 2 y 3, X significa O, S, NH, N-Y- (Y = restos C₁-C₈-alquilo).

10. El proceso de la presente invención para la obtención de derivados de úrea silil-sustituidos, consiste en que un derivado de aminoalquilsililo de fórmula

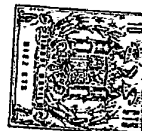


20. se hace reaccionar con un compuesto que lleve grupos isocianato de fórmula



25. en caso dado en forma oculta, a una temperatura entre -20 y 150°C., preferentemente en presencia de un disolvente.

30.



408251

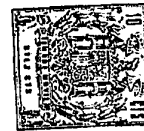
- hexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, el 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, el m-xililendiisocianato, 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, el 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, difenilmetan-4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato, polifenilpolimetilen-poliisocianato, tal y como se obtiene por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación, los poliisocianatos que llevan productos de adición de carbodiimidoisocianato, tal y como se obtienen según la patente alemana 1.092.007, los diisocianatos, tal y como se describen en la patente americana 3.492.330, los poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describen en la patente británica 994.890, la patente belga 761.626 y la publicación de la solicitud de patente holandesa 7.102.524, los poliisocianato que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen en las patentes alemanas 1.022.789 y 1.027.394, así como en las publicaciones de las solicitudes de patente alemanas 1.929.034 y 2.004.048, los poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana 1.101.394, en la patente británica 889.050 y en la patente francesa 7.017.514, los poliiisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen en la patente belga 723.640, los poliisocianatos que llevan grupos éster según las patentes británicas 956.474 y 1.072.956, además, los poliiso-

408251

- 7 -



5. cianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, tal y como se mencionan por W. Siefgen en Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente alemana 1.072.385, los isocianatos, tal y como se mencionan en las patentes alemanas 1.022.789 y 1.027.394.
10. Naturalmente también es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos arriba mencionados.
15. Tienen especial preferencia los poliisocianatos de fácil acceso industrial, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, y los polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación.
20. Además tienen preferencia el 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-ciclohexano, m-xililendiisocianato y 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, 4,4'-diisocianatodifenilmetano.
25. Como ejemplos de los compuestos de fórmula $(HX)_c Q$ entran en consideración compuestos arbitrarios que lleven restos OH-, SH-, NH₂-, NH(R) (R = un resto alquilo o cicloalquilo con hasta 18 átomos de carbono o un resto fenilo o un átomo de hidrógeno) así como grupos éster, amida, tioéter, acetal, uretano, úrea, hidrazodicarbonamida, hidrazida y/o carbonato y, en caso dado, grupos éter adicionales, del peso molecular 200 a 150.000,
30. preferentemente 4000 a 80.000. Tienen preferencia los com-



408251

5. puestos de esta clase que llevan grupos amino y/o hidroxilo. Como ejemplos de tales compuestos sean mencionados los poliésteres o poliesteramidas o politioéteres, en si conocidos, que llevan grupos hidroxilo o amino, además, por ejemplo, los poliuretanos, poliacetales o policarbonatos que llevan grupos hidroxilo, dentro del margen de peso molecular indicado. Es naturalmente posible que coexistan grupos éster, amida, tioéter, acetal, uretano, úrea y grupos carbonato, total o parcialmente, uno al lado del otro en la molécula del compuesto de alto peso molecular.

10.

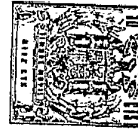
15. La obtención de tales compuestos se efectúa en forma en si conocida, por ejemplo, por reacción de ácidos policarboxílicos con polialcoholes, en caso dado empleando al mismo tiempo aminoalcoholes, ó por reacción de polialcoholes con dialquil- ó diarilcarbonatos (a policarbonatos), por reacción de tiodiglicol consigo mismo o con otros polialcoholes a politioéteres. Los poliuretanos que llevan grupos hidroxilo se forman, por ejemplo, por reacción de poliésteres que llevan grupos hidroxilo, en caso dado empleando al mismo tiempo poliéteres, que llevan grupos hidroxilo, con un defecto de poliisocianatos, en caso dado en presencia de agentes prolongadores de cadena en si conocidos.

20.

25. Los compuestos preferentes, según la presente invención, de fórmula

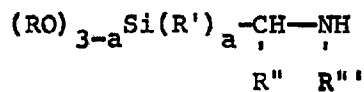


30. son productos de poliadición que llevan grupos hidroxilo de poliisocianatos, por ejemplo, de la clase antes men-



5. éteres, que llevan grupos hidroxilo, tal y como se han mencionado anteriormente, por reacción con poliisocianatos, tales como los de la clase antes mencionada, preferentemente empleando al mismo tiempo diaminas como agente prolongador de cadena, por ejemplo, etilendiamina, trimetilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, hidrazina, hidrato de hidrazina, carbodihidrazida, 4,4'-diaminodifenilmetano, bajo una proporción NCO/H de 1,5 a 1,01, un prepolímero que lleve grupos isocianato, de la fórmula de arriba.
- 10.

15. Para la obtención de los derivados de aminoalquilsilano, a emplear según la presente invención para la obtención de los derivados de úrea silil-sustituídos, de fórmula



20. en la que R, R', R'', R''' y a tienen los significados ya indicados, son adecuados, por ejemplo, los compuestos siguientes:

25. $C_6H_{11}-NH-CH_2-Si(-OC_2H_5)_3$
- $C_6H_{11}-NH-CH_2-Si(-O-terc.Butil)_2$
 OC_2H_5
- $C_6H_{11}-NH-CH_2-Si-(OC_2H_5)_2$
 CH_3
30. $C_6H_{11}-NH-CH_2-Si(OC_4H_9)_3$

408251-11-



- 5.
- $$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-NH-CH}_2\text{-Si}\begin{matrix} \text{O-CH}_2 \\ | \\ \text{O-CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$$
- $$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-Si(-OC}_2\text{H}_5)_3$$
- $$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-NH-CH}_2\text{-Si-(-O-CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}\text{)}_3$$
- $$\text{C}_4\text{H}_9\text{-NH-CH}_2\text{-Si}\begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$$
- 10.
- $$\text{C}_4\text{H}_9\text{-NH-CH}_2\text{-Si}\begin{matrix} \text{OCH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{OCH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$$
- $$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-N-CH}_2\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$$
- $$\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$$
- 15.
- $$\begin{matrix} \text{H}_5\text{C}_2 & & \text{CH}_2\text{-O} & & \text{C}_2\text{H}_5 \\ & \diagdown & / & \diagdown & | \\ & \text{C} & & \text{Si-CH}_2\text{-NH} \\ & / & \diagdown & / & | \\ \text{HO-H}_2\text{O} & & \text{CH}_2\text{-O} & & \text{CH}_3 \end{matrix}$$
- 20.
- $$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-NH-CH}_2\text{-Si}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$$
- $$\text{CH}_3\text{-C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{NH-CH}_2\text{-Si(-OC}_2\text{H}_5)_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$$
- 25.
- $$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{N-NH-CH}_2\text{-Si(-OC}_2\text{H}_5)_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix}$$
- 30.
- $$\begin{matrix} \text{H}_5\text{C}_2 & & \text{CH}_2\text{-O} & & & & \\ & \diagdown & / & \diagdown & & & \\ & \text{C} & & \text{CH}_2 & & & \\ & / & \diagdown & / & & & \\ \text{CH}_2\text{-O-CH}_2 & & \text{-(CH}_2\text{)}_2 & & \text{-NH-CH}_2\text{-Si(-OC}_2\text{H}_5)_3 \end{matrix}$$

408251

- 13 -



5. que lleva grupos isocianato de la fórmula arriba indicada, es decir, como producto de reacción con un enlace fácilmente dissociable, por ejemplo, como producto de reacción con fenoles, terc. butanol, imidazol, como derivado de uretdion o como producto de adición de bisulfito. El empleo de isocianatos en forma oculta es en si conocido.

10. La reacción de los componentes de reacción arriba mencionados se efectua por regla general en presencia de un disolvente, por ejemplo, en presencia de benceno, tolueno, ciclohexano, acetona, éster acético, tetralina, dimetilformamida, etanol, n-propanol, n-butanol. Sorprendentemente se ha observado que los productos de la presente invención se obtienen en forma estable, especialmente al almacenamiento, si en la reacción del derivado de aminoalquilsilano arriba mencionado, de la fórmula arriba indicada, con los compuestos que llevan grupos isocianato, de la fórmula general arriba mencionada, están presentes alcoholes terciarios, alcoholes halogenados, alcoholes aralifáticos, tal como alcohol bencílico, o hidrocarburos halogenados, o amidas aciladas. Por lo tanto, se da, según la presente invención, preferencia a un procedimiento que consiste en que el disolvente se compone total o parcialmente de alcoholes secundarios o terciarios, o hidrocarburos halogenados, o amidas aciladas. Los alcoholes secundarios, o terciarios, o los hidrocarburos halogenados, o las amidas aciladas pueden emplearse aquí al mismo tiempo en una cantidad de un 0,5 a 97 % en peso, preferentemente un 10 a 80 % en peso, referido a la suma de los componentes de reacción.

30. De esta manera se logra evitar una gelificación



408251

prematura, reticulación o formación de sedimentos de los productos de reacción disueltos en el disolvente.

5. Como alcoholes secundarios y terciarios, alcoholes halogenados y alcoholes aralifáticos sean mencionados el isopropanol, isobutanol, ciclohexanol, alcohol terc. amílico, terc.butanol. Tienen preferencia el cloroetanol, tricloroetanol, alcohol bencílico, alcohol isopropílico y terc.butanol.

10. Mezclas de disolventes preferentes son tolueno-isopropanol (1:1), tolueno-terc.butanol (1:1), xileno-isopropanol-etanol (1:1:1), tolueno-terc.butanol-n-butanol (1:1:1). (Proporciones en peso).

15. Los hidrocarburos halogenados, a emplear al mismo tiempo son, por ejemplo, el cloruro de etileno, cloroformo, tricloromonofluorometano, percloroetileno o tetracloroetileno. Como amidas aciladas sean mencionadas especialmente la dimetilformamida, metilformamida y dimetilacetamida.

20. El efecto estabilizador de los alcoholes secundarios o terciarios se puede aumentar más y al mismo tiempo aumentar extraordinariamente la reactividad de los productos del procedimiento al humectarlos por la humedad del aire si, adicionalmente, se agregan pequeñas cantidades de anhídridos de ácido y ácidos o compuestos disociadores de ácidos.

25. El efecto activador de estos aditivos ácidos repercute durante el proceso de evaporación, mientras en las soluciones encerradas, por estos aditivos, se puede lograr una viscosidad totalmente constante de las soluciones que se mantiene constante durante un periodo de medio año dentro del límite de error de la medición.

30.

0251

- 15 -



5. Esta estabilización con efecto activante en la realización de las reacciones de reticulación es de importancia práctica decisiva, ya que no solo se garantiza una larga estabilización en recipientes cerrados contra la humedad del aire, sino que también se logra una reacción de reticulación extraordinariamente rápida en un momento deseado, también hasta a temperaturas alrededor de -10° C. De esta manera se logran transformar los nuevos productos de la presente invención altamente reactivos y extremadamente fáciles de reticular, a través de grupos siloxano, en productos estables al almacenamiento con lo cual está dada una posibilidad de aplicación extraordinariamente amplia de los nuevos polímeros fácilmente reticulables en un momento deseado. Se sintetizan así polímeros que en su velocidad de reticulación y en el desarrollo cuantitativo, bajo formación de formas de enlace polisiloxano estables, asumen un primer puesto en la química de los polímeros elevados reticulables.

10. El procedimiento de la presente invención permite la sintetización de polímeros de múltiple capacidad de variaciones que, por la humedad del aire o disolventes orgánicos que contienen humedad o bien gases indiferentes que contienen humedad, se pueden reticular en frío y que, en caso dado, también hasta a temperaturas inferiores a 0° C. se pueden reticular sin catalizadores, sin humectantes adicionales y sin los efectos de calor.

15. Como ácidos, anhídridos de ácido o compuestos disociadores de ácido, que en el sentido de la invención ejercen un efecto estabilizador adicional y en la reticulación de los productos de la presente invención por la

08251



- humedad del aire un efecto estabilizador, sean mencionados, como ejemplo:
- el anhídrido del ácido acético, el ácido acético, el ácido fórmico, el ácido propiónico, el ácido butírico, el
5. ácido tricloroacético, el éster del ácido p-toluenosulfónico, el cloruro dimetilcarbámico, el cloruro benzoílico, el cloruro del ácido N-fenilcarbámico, el aldehído cloroacético, el cloral, el anhídrido del ácido propiónico, los anhídridos mixtos de ácidos carboxílicos inferiores,
10. los anhídridos cíclicos tales como el anhídrido del ácido maléico, el anhídrido del ácido ftálico, el anhídrido del ácido tetrahidroftálico, los semiésteres de anhídridos de ácido cíclicos, por ejemplo, de un mol de anhídrido de ácido ftálico con un mol de metanol, butanol,
15. isopropanol ó los semiésteres de estos anhídridos de ácido cíclicos con glicoles, que en su molécula contienen simultáneamente un grupo OH y carboxilo, por ejemplo, de un mol de anhídrido de ácido maléico o anhídrido de ácido hexahidroftálico con un mol de glicol, 1,3-propilenglicol,
20. 1,4-butandiol. También pueden ser ventajosas las adiciones de pequeñas cantidades de ésteres fácilmente hidrolizables, tales como éster del ácido bórico, éster dietílico del ácido oxálico, éster etílico del ácido ortofórmico, los productos de reacción del p-toluenosulfonilisocianato
25. con alcoholes o aminas, o la adición de pequeñas cantidades de p-toluenosulfonilisocianato, acilisocianatos, tales como benzoilisocianato, aditivos de hidroclouros de la trimetilamina, trietilamina, etc. Estos estabilizadores, con un efecto acelerador simultáneo en el proceso
30. de reticulación, se emplean preferentemente en cantida-



38251

des de un 0,2 a 5 % en peso, referido a la sustancia sólida, en las soluciones de los productos del procedimiento en mezclas de alcoholes, pero también en disolventes estabilizadores, tales como cloroformo, cloruro de metileno, percloroetileno, tricloroetileno, dimetilformamida, dimetilacetamida y formamida.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Si los productos del procedimiento se sintetizan bajo ausencia de alcoholes de efecto estabilizador o de los disolventes antes mencionados, entonces frecuentemente puede ser ventajoso agregar a las soluciones de los productos del presente procedimiento en disolventes orgánicos indiferentes, tales como acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona, acetato de etilo, acetato de butilo, xileno, tolueno, dioxano, 1,3-dioxano, ciclohexanona o las mezclas de estos disolventes, también agentes aceptores de agua, tales como metoximetilisocianato, fenilisocianato, p-tolilsulfonilisocianato, isocianatos acíclicos, clorocarbonilisocianato, ésteres fácilmente saponizables del ácido oxálico o ésteres del ácido bórico y, a continuación, mezclar adicionalmente los alcoholes de efecto estabilizador. En caso deseado se pueden agregar también cantidades más elevadas, por ejemplo, un 10 - 15 % en peso, de anhídridos de ácido carboxílico alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, anhídridos mixtos o anhídridos cíclicos. Aquí se pueden desarrollar en los productos del procedimiento disueltos, a través de reacciones de intercambio con grupos alcoxi, parcialmente y en escala reducida, agrupaciones de aciloxi-silano o, al agregar ácidos carboxílicos libres, parcialmente grupos silanol.

A los productos de la presente invención se le



18251

5. pueden agregar también los materiales de carga activos o inactivos en si conocidos, por ejemplo, creta, talco, tierra de sílice, gel de sílice, polvo de cuarzo, dióxido de titanio, óxidos de hierro, silicato de circonio, sulfato de calcio, óxido de aluminio, óxido de magnesio, hollín, grafito, arena y materiales de carga finamente dispersos conocidos a base de óxido de silicio, deshidratándose altamente todos estos materiales de carga o haciéndolos anhidro por deshidratación en los alcoholes de efecto estabilizador preferentes y en sus aditivos ácidos.

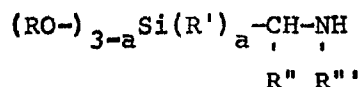
10. Los productos de la presente invención, y en especial los productos estabilizados, son unos productos que reticulan con extremada facilidad por la humedad o disociadores de agua ocultos, endurecedores en frío, es decir, sin los efectos del calor, que se pueden transformar en múltiples productos finales, por ejemplo, polímeros reticulados elásticos o duros de alta estabilidad a los productos químicos y estabilidad a la temperatura.
15. Se pueden emplear para la obtención de películas altamente elásticas, para la preparación de revestimientos de laca altamente sólidos a la luz y estables a los productos químicos y recubrimientos sobre sustratos arbitrarios, para la obtención de objetos elásticos como goma, fibras, masas de empaquetadura de cualquier clase, además, se pueden emplear para encamar dispositivos eléctricos, para el aislamiento contra el frío o el calor, para la laminación de los más distintos pigmentos, para el revestimiento elástico de las más distintas sales hidrosolubles nutrientes de las plantas, medicamentos, como agentes para la protección contra la corrosión, para el engomado de metal
- 20.
- 25.
- 30.

408251

- 19 -



- por ejemplo, de plata, aluminio, cobre, como material de hidrofobización libre de reticulación de buena adherencia, como compuestos tensioactivos de rápida reticulación, como agentes de laminación y engomado para fibras y vellones, como aglutinantes de vellones, como excelentes adhesivos. Según la presente invención se pueden reticular y combinar entre sí los más distintos segmentos de material sintético a través de puentes de siloxano, adicionándose también en muchos casos a los productos de la presente invención, durante la reticulación, derivados de aminoalquilsilano de la ya mencionada fórmula general



- en la que R, R', R'', R''' y a tienen los significados anteriormente indicados, en cantidades de un 2 - 60 % en peso, con lo cual se pueden regular la capacidad de adhesión, el grado de reticulación y el comportamiento al esponjamiento. Por el empleo de los productos estabilizados según la presente invención, y activados durante la aplicación, se pueden emplear nuevas técnicas económicas para el recubrimiento, en la impregnación, en el revestimiento no pegajoso de fibras e hilos sintéticos y naturales arbitrarios, que se recubren sin pegajosidad alguna y que, a gran velocidad, sin pegajosidad alguna se pueden enrollar en bobinas. También permiten en forma elegante el lacado por inmersión de rápida realización, el recubrimiento por inmersión para el aislamiento de cables, la obtención de revestimientos de cables de rápida terminación de la reacción para el lacado de alambres, la



408251

aplicación de sustancias de rápida reticulación con propiedades adhesivas y buena capacidad de adhesión. También es interesante el rápido revestimiento libre de pegajosidad de los pigmentos que contienen humedad.

5. Los productos de la presente invención se pueden mezclar, además, en caso deseado, con organopolisiloxanos reticulables, en forma en si conocida, por ejemplo, con aquellos que se han obtenido por condensación de cloro- y alcoxisilanos por co-hidrólisis con agua o por polimerización de organosiloxanos cíclicos mediante catalizadores alcalinos o ácidos y, por ejemplo se reticulan junto con α, ω -dihidroxipolidimetilsiloxanos. Los productos del procedimiento son, además, sustancias reactivas altamente interesantes para la realización de reacciones de matriz según se indica en la patente belga 746.982 así como para la impregnación de materiales espumados.
10. Las nuevas sustancias de la presente invención permiten, además, la fabricación de materiales sintéticos reticulados en frío por la humedad, por ejemplo, de revestimientos y lacados de buena adhesión, altamente sólidos a la luz, sobre metales y metales nobles de las más distintas clases, mediante un simple y rápido lacado por inmersión de objetos metálicos, tales como chapas, piezas moldeadas de metal, además, para la fabricación de lacados de material sintético semiduros o duros, elásticos y resistentes a la abrasión. También es importante el empleo de los productos de la presente invención para el ennoblecimiento de papel, textiles, materiales espumados, especialmente los materiales espumados de poliuretano. Aquí permite justamente el empleo de los produc-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

408251



5. tos del presente procedimiento, estabilizados según la presente invención con alcoholes y aditivos ácidos, unas formas de aplicación especialmente elegantes con una reticulación dirigida. El efecto activador de estos aditivos ácidos empieza a actuar solo en la aplicación de los productos durante el proceso de evaporación de las mezclas de disolventes que contienen alcoholes, mientras en los recipientes cerrados estos aditivos ácidos garantizan una viscosidad totalmente constante de los productos.
10. La reticulación dirigida de las sustancias de la presente invención se inicia, sin embargo, tan pronto como la concentración de alcohol, por ejemplo, en la película en la que se ha iniciado el secado en presencia de la humedad del aire. La reticulación dirigida de los productos, es decir, en un momento deseado, por ejemplo, en presencia de la humedad del aire, se puede aumentar por los aditivos ácidos de tal manera que, en frío, ya en pocos minutos esté completada realizándose la reticulación de las sustancias de la presente invención bajo desarrollo de puentes de polisiloxano.
- 15.
- 20.

Los ejemplos siguientes explican la invención.

Ejemplo 1

25. 200 partes en peso (0,1 moles) de un poliéster de ácido adípico-etilenglicol con el índice OH 56 se deshidratan durante 30 minutos a 120^o C. y a continuación se hace reaccionar durante 30 minutos a esta temperatura con 44,4 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, (= 0,2 moles) al prepolímero de α, ω -diisocianato. Se deja bajar la temperatura del prepolímero de NCO a 100^o C., se diluye con 100 partes en
- 30.

408251



- peso de tolueno, la solución se enfría a 30 \AA C., se diluye rápidamente con 200 partes en peso de una mezcla de disolventes de tolueno/terc.butanol (1:1) y en esta solución se gotea a 20 - 24 \AA C., en el plazo de 20 minutos, bajo rápida agitación, una solución de 13 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano (= isoforondiamina) en una mezcla de disolventes de 216 partes en peso de tolueno anhidro y 216 partes en peso de terc.butano anhidro. A continuación se hace reaccionar la α,ω -diisocianato-poliuretano-poliúrea, que se encuentra en solución, inmediatamente con N-ciclohexil-(aminometil)-trietoxisilano dosificando una solución de 12,9 partes en peso del derivado de silano básico, antes mencionado, en 335 partes en peso de tolueno/terc.butanol (1 : 1). La solución clara como el agua, aproximadamente al 20 % de la poliéster-poliuretano-poliúrea con el peso molecular medio de unos 10.900 contiene ahora grupos finales de trietoxisilanoúrea. La solución posee una viscosidad de 45 cP a 25 \AA C. (= muestra A).
5. Si la síntesis de la muestra A se efectúa bajo ausencia de terc.butanol como estabilizador y disolvente, entonces se obtienen unos productos de reticulación inmediata, ya que simples restos de humedad conducen a la reticulación del siloxano.
10. La solución (A) está totalmente libre de cuerpos de gelificación y productos de poliadición reticulados. Almacenada libre de humedad se mantiene la solución estable al almacenamiento durante 30 días; después de este tiempo se inicia un progresivo aumento de la viscosidad que pronto sobrepasa 40.000 cP y conduce a una reti-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

408251



5. culación total de la poliuretano-poliúrea. Todas las mediciones de la viscosidad se efectúan aquí en botellas de ensayo sin abrir, empleadas solo para una medición. Antes de llenar la muestra A se calentaron todas las botellas de ensayo a 110 Ω C. y se llenaron y cerraron en caliente. La medición continua de la viscosidad condujo a los siguientes resultados: La estabilidad al almacenamiento de la muestra (A) se aumenta extremadamente mediante adición de un 0,5 % en peso de anhídrido acético hallándose, también después de medio año a 20 - 25 Ω C., una viscosidad prácticamente invariable de 58 cP, medida a 25 Ω C. (Muestra B).
- 10.

15. Si las muestras A y B se vierten sobre sustratos de vidrio se obtienen unas películas de alta resistencia y firme adhesión sobre el vidrio que, en A, están cuantitativamente reticuladas con una humedad relativa del aire de aproximadamente un 60 % en unos 10 - 15 minutos, mientras la muestra B, más estable al almacenamiento, ha reticulado totalmente a los 5 minutos después de haberse formado la película. La comprobación del contenido en poliuretano-poliúreas reticuladas se efectúa aquí por determinación gravimétrica de las partes no disueltas en dimetilformamida. Esta determinación se efectúa con una exactitud de \pm 0,5 %, es decir, con gran exactitud, ya que
20. las poliuretano-poliúreas sin reticular del ejemplo 1, en todo el margen del peso molecular de 40.000 a 200.000, se disuelven en dimetilformamida ya a 40 Ω C. con mucha rapidez.
- 25.

30. Las películas reticuladas de ambas muestras A y B poseen, como lacados altamente elásticos, así como



408251

recubrimientos, debido a su elevada concentración de grupos úrea y las fuerzas intermoleculares de ello resultantes, una resistencia, alargamiento y elasticidad sorprendentemente alta y un excelente comportamiento contra la abrasión, elevada solidez a la luz y estabilidad a los productos químicos.

5.

Resistencia a la tracción (DIN 53 504) 180 kp/cm²

Alargamiento a la rotura 450 %

Alargamiento permanente 8 %

10.

Dureza Shore A (DIN 53 505) 45 %

Elasticidad (DIN 53 512) 46 %

Si en este ejemplo se sustituye la cantidad de anhídrido acético, empleada para la estabilización extremada, por

15.

a) 0,3 % en peso de ácido acético

b) 0,4 % en peso de anhídrido propiónico

c) 0,05 % en peso de cloruro dimetilcarbámico

d) 0,04 % en peso de ácido fórmico

e) 0,03 % en peso de p-toluenosulfonato de metilo

20.

se mide una buena estabilidad al almacenamiento durante el periodo de tiempo comprobado de 3 meses, hallándose las siguientes variaciones en la viscosidad a 210 C:

a) 51 cP 56 cP

25.

b) " 61 "

c) " 63 "

d) " 59 "

e) " 68 "

30.

Ejemplo comparativo con la publicación de la solicitud de patente 1.812.562.



8251

5. Se procede exactamente como en el ejemplo 1, pero para la formación del prepolímero de NCO se emplean 200 partes en peso de un α, ω -dihidroxi propilenglicol poliéter del índice OH 56 y éste se hace reaccionar con 44,4 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatociclohexano. A continuación se prepara por adición de 55,5 partes en peso de N-ciclohexil-(aminometil)-trietoxisilano un producto de adición según la publicación de la solicitud de patente 1.812.562 que no posee grupos úrea ni grupos éster como segmentos prolongadores de la cadena, y por grupo hidroxilo del poliéter solamente tiene un grupo uretano enlazador de cadena y, además, tan solo dos grupos finales de etoxisilano-úrea altamente reactivos. Peso molecular medio = 2.999. Las películas reticuladas, preparadas bajo las condiciones del ejemplo 1, tienen para el sector de recubrimientos, de fibras, y de las lacas las siguientes propiedades técnicamente sin interés:
- | | |
|--|-----------------------|
| Resistencia a la tracción (DIN 53 504) | 20 kp/cm ² |
| Alargamiento a la rotura | 90 % |
10. Elevada autopegajosidad
15. Reducida estabilidad a los productos químicos
20. Después de un envejecimiento de 14 días bajo la luz diurna ha disminuido la resistencia a la tracción a 5 kp/cm². En comparación, los productos del procedimiento de la presente invención muestran un nivel de valores de resistencia y alargamiento a la rotura incrementados en un 900 a 500 %.
25. La reticulación de la película progresa muy lentamente, después de 8 horas la película sigue poseyendo, contrario al ejemplo 1, aún una elevada autopegajosi-
- 30.

408251



dad y en este momento siguen conteniendo aún un 35 % en peso de partes facilmente disolubles en dimetilformamida a temperatura ambiente (véase por el contrario el ejemplo 1 y el ejemplo 2).

5.

Ejemplo 2

Se procede exactamente como en el ejemplo 1, como compuesto α, ω -dihidroxílico se emplea el polipropilenglicol-poliéster del ejemplo comparativo; por lo demás se siguen exactamente las instrucciones del ejemplo 1.

10.

Se obtiene una solución clara como el agua que contiene aproximadamente un 20 % en peso de una poliéster-poliuretano-poliúrea del peso molecular medio 10 900. Si se cuelean películas sobre bases de vidrio o de chapa de metal entonces éstas están reticuladas cuantitativamente, bajo las condiciones del ejemplo 1, ya en un plazo de 10 minutos, mientras la reticulación de poliésterpoliuretano en el ejemplo 2 necesita un valor 48 veces superior y aún así no es completo. Este ejemplo muestra el sorprendente hallazgo de que las concentraciones más elevadas de grupos úrea es de considerable ventaja para la reacción cuantitativa de reticulación (= reticulación de polisiloxano). Se obtienen películas altamente brillantes, totalmente libres de pegajosidad con excelentes propiedades en comparación con el ejemplo comparativo:

15.

20.

25.

Resistencia a la tracción (DIN 53 504)	168 kp/cm ²
Alargamiento a la rotura	320 %
Alargamiento permanente	9 %
Dureza Shore A (DIN 53 505)	38 %
Proporción sin reticular	1,5 %

30.



406231

Ejemplo 3

Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1, pero se emplean en cada caso cantidades equivalentes de otros diisocianatos, como sigue:

5. a) 33,6 partes en peso de hexametilendiisocianato
- b) 37,6 partes en peso de m-xililendiisocianato
- c) 42,0 partes en peso de trimetilhexametilendiisocianato
10. d) una mezcla de 16,8 partes en peso de hexametilendiisocianato y 22,2 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano
15. e) 58 partes en peso de un isocianato-telómero, obtenido según la solicitud de patente alemana (Le A 11 106) de hexametilendiisocianato y acetato de vinilo, que contiene un 40 % en peso de acetato de polivinilo injertado y está disuelto en hexametilendiisocianato en exceso. El contenido en NCO de la solución es de un 29 %, la proporción en hexametilendiisocianato de un 58 % en peso.
20. f) 52,4 partes en peso de 4,4'-diisocianatodicyclohexilmetano
25. g) 25 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 22,4 partes de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano
30. h) 17,4 partes en peso de 1-metilbenceno-2,4-diisocianato y 22,4 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-ciclo-

408251



hexano.

La formación de la poliúrea y la introducción de los grupos finales etoxisilano reactivos se efectúa como en el ejemplo 1. Se obtienen poliéster-poliuretano-poliúreas estables al almacenamiento y altamente reactivas, reticulables en frío por la humedad del aire, en solución al 20 % en peso, que como películas alcanzan resistencias a la tracción de 190 - 210 kp/cm² y a 25°C. tienen las siguientes viscosidades:

10. a) 2 200 cP e) 1 900 cP
 b) 3 300 cP f) 3 200 cP
 c) 1 100 cP g) 4 900 cP
 d) 1 900 cP h) 3 850 cP

15. Si se vierten soluciones al 20 % de estas soluciones de poliuretano-poliúrea mencionadas bajo a) - f) sobre bases de madera, chapa de metal, textiles, cuero, materiales sintéticos, se obtienen películas blandas, reticuladas, altamente elásticas de elevada resistencia a la abrasión y alta resistencia a la rotura por flexión que poseen una solidez a la luz extremadamente alta y que se pueden emplear, por ejemplo, para la fabricación de revestimientos de laca y recubrimientos altamente elásticos.
- 20.

Ejemplo 4

25. Se procede exactamente como descrito en el ejemplo 1, el poliéster empleado se sustituye sin embargo por:

- a) poliéster de ácido adípico y butandiol-(1,4) del índice OH 51,
30. b) poliéster de ácido adípico y hexandiol y



408251

- neopentilglicol (proporción molar 30 : 22 : 12) con el índice OH 58
- c) politioéter de tiodiglicol y trietilenglicol (70 : 30) con el índice OH 53
5. d) polibutilenglicolpoliéter del índice OH 49
- Para la prolongación de cadena de los prepolímeros de α, ω -diisocianato se emplean en a) a d), en cada caso, 15,5 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, obteniéndose α, ω -diisocianatopolísterpoliuretano-poliúreas o bien poliéter- o bien politioéter-poliuretano-poliúreas con un peso molecular medio de unos 22 000 que, según el ejemplo 1, se cierran inmediatamente con 4,7 partes en peso de N-ciclohexil-(aminometil)-trietoxisilano en los grupos finales, La solución
10. se estabiliza, a continuación, mediante adición de 4 partes en peso de anhídrido acético. Se obtienen soluciones al 20 % en peso, estables al almacenamiento y altamente reactivas, que reticulan a temperatura ambiente cuantitativamente a películas altamente elásticas con elevada resistencia a la tracción, en el plazo de 10 minutos, bajo una humedad relativa del aire de un 50 a 60 %. Las soluciones son estables al almacenamiento y poseen las siguientes viscosidades a 25 $^{\circ}$ C.:
15. a) 22 500 cP c) 33 200 cP
20. b) 18 900 cP d) 18 900 cP
25. Productos de poliadición igual de buenos y excelentemente sólidos a la luz y estabilizados contra la oxidación se obtienen si en este ejemplo, como prolongador de cadena se emplea hidrazina, hidrato de hidrazina,
30. 4,4'-diaminodieciclohexilmetano, hexametilendiamina, pro-

09251



5. pilendiamina-(1,2), m-xililendiamina, éster metílico de lisina. Si aquí se aumenta la cantidad de los monómeros de Si antes mencionados a 0,048 moles a 0,15 moles, entonces se obtienen mezclas estables al almacenamiento en las cuales los monómeros de Si no enlazados asumen la función de los agentes prolongadores de cadena o bien de reticulación, pudiéndose aumentar considerablemente el contenido en Si de los productos finales, con lo que aumenta grandemente la adhesión sobre bases de vidrio o de cerámica.
- 10.

Ejemplo 5

15. Este ejemplo demuestra que, sin la formación de poliúreas de difícil solubilidad, los productos del procedimiento reticulables se pueden obtener, en comparación con el ejemplo 1, con una concentración de grupos úrea considerablemente mas alta, incorporándose los bloques de poliúrea en los productos de poliadición. De esta manera se aumenta considerablemente la dureza de los productos del procedimiento reticulados.
20. a) Se procede exactamente como descrito en el ejemplo 1, pero al prepolímero de NCO formado se le agregan adicionalmente 22,2 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano monómero. Se produce la α, ω -diisocianatopoliúrea mediante adición
25. de 28 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (= proporción equivalencia $\frac{NCO}{NH_2} = 1,21$), a sus grupos finales se suman 19,25 partes en peso de N-ciclohexil-(aminometil)-trietoxisilano y se agregan además en exceso 3,15 partes en peso del etoxisilano arriba indicado; éste se incorpora en la ul-
- 30.



408251

5. terior reticulación por la humedad del aire como agente de reticulación de cadena. Mediante adición de 5 partes en peso de anhídrido acético se estabiliza la solución obtenida y el derivado de etoxisilano monómero básico se transforma en
- $$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11} \\ | \\ \text{N-CH}_2\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3 \\ | \\ \text{C} = \text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
10. Viscosidad de la solución al 20 % después de almacenar durante 5 meses a 25°C. = 46 cP.
- b) Se procede como descrito bajo a), pero la cantidad del diisocianato monómero se aumenta a 44,4 partes en peso. Además se aumenta la cantidad de la diamina empleada para la prolongación de cadena a 43,7 partes en peso.
15. La proporción de equivalente NCO/NH₂ es de 1,17. La reacción ulterior de los grupos finales NCO se efectúa con 23,6 partes en peso de N-ciclohexil-(aminometil)-trietoxisilano. A continuación se estabiliza con 5 partes en peso de anhídrido acético. La viscosidad de la
20. solución aproximadamente al 20 % a 21°C. es de 517 cP.
- c) Se procede como descrito bajo a), la mezcla de disolventes tolueno/terc.butanol se sustituye por dimetilformamida, asimismo de efecto estabilizador, y como diisocianato aromático se emplean 75 partes en peso de
25. 4,4'-diisocianatodifenil-metano; por lo demás se procede como descrito bajo a). Viscosidad: 250 cP/21°C.
30. En todos los casos a) a c) se obtienen soluciones altamente reactivas, estabilizadas, claras como el agua, de poliéster-poliuretano-poliúreas con elevada concentración de grupos úrea y excelente capacidad de



formación de películas y fibras. Reticulación cuantitativa: 1 - 2 minutos bajo una humedad relativa del aire de un 65 %.

5. a) Dureza Shore A (DIN 53 505): 65
 b) Dureza Shore D (DIN 53 505): 45
 c) Dureza Shore A (DIN 53 505): 55

Ejemplo 5a

10. Este ejemplo demuestra que, en modificación del procedimiento del ejemplo 5b), es posible obtener polvos o pastas de los productos del procedimiento estables al almacenamiento.

15. Se procede exactamente como descrito en el ejemplo 5, pero una vez obtenidos los productos de poliadición se agregan bajo fuerte agitación con un agitador rápido, poco a poco 2000 partes en peso de terc.butanol anhidro con lo que se presenta inmediatamente un enturbiamiento y los productos de poliadición se obtienen en forma de polvo. Los productos de poliadición pulverulentos se separan por filtración en un filtro de presión bajo exclusión de humedad y se almacena en húmedo con terc. butanol. Si los polvos se funden bajo aire (60 % de humedad relativa del aire) se obtienen a 185 Ω C. películas de inmediata reticulación.

20. Ejemplo 6

25. Este ejemplo muestra la posibilidad de empleo de los productos del procedimiento para la realización de reacciones de matriz según las enseñanzas de la patente belga 746.982. Así son suficientes, por ejemplo, pequeñas cantidades de humedad existente en materiales espumados de poliuretano de células abiertas para reticular
- 30.

3251



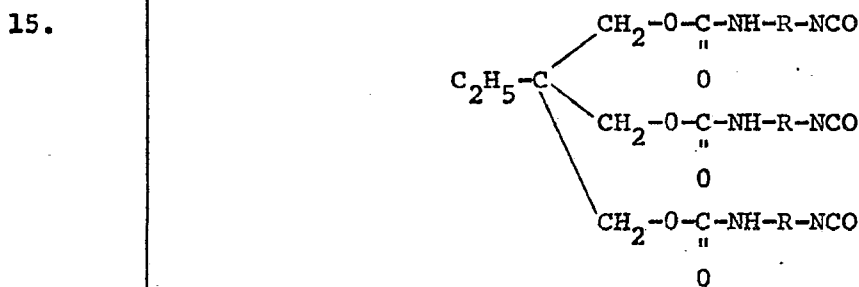
- rápidamente los productos del procedimiento y disponerlos en forma reticulada, con células abiertas, en nuevos espacios celulares producidos por la presión de esponjamiento. El ensayo se realiza con el poliuretano-poliúrea del
5. ejemplo 1 de la patente belga 769.002. Un cubo de material espumado de poliuretano, obtenido según el ejemplo 1 de la patente belga 769.002, con las dimensiones 30 cm x 15 cm x 5 cm (= 2250 cm³) (= 83,3 partes en peso) se impregna con 500 partes en peso de la solución de poliuretano obtenida en el ejemplo 1, se exprime, se vuelve a impregnar y a continuación se retira ligeramente la solución que no se ha adherido quedando impregnado el material espumado con unas 480 partes en peso de solución. El material espumado así tratado previamente se seca en vacío a 70º C. de temperatura del ambiente. Se obtiene un material espumado de alta calidad, totalmente libre de pegajosidad, blando, de poros abiertos y muy elástico (= 166 partes en peso) cuyo peso específico asciende a 76 kg/m³ y que ahora, en comparación con el producto de partida, ha aumentado aproximadamente en un 100 % en peso y sin embargo se ha mantenido totalmente con células abiertas y libre de pegajosidad. El material espumado elástico, así modificado por poliuretano-poliúreas reticuladas, no muestra, tampoco después de varios meses de almacenamiento bajo la luz, ninguna variación del color y se mantiene puramente blanco, mientras el material espumado empleado para la impregnación, ya en el transcurso de 10 días, amarillea bajo la luz solar y adquiere un color amarillo-amarronado.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Ejemplo 7



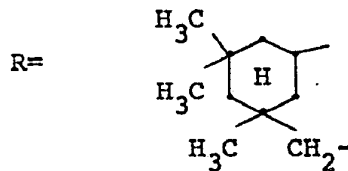
Los siguientes poliisocianatos de alto peso molecular, en solución toluénica al 30 %, se hacen reaccionar con N-ciclohexil-(aminometil)-trietoxisilano:

5. a) 60 partes en peso de un copolímero de un 60 % de estireno, un 34 % de acrilato de butilo y un 6 % de metacrilato de β -isocianatoetilo (= 1,5 % de NCO) con 12 partes en peso de N-ciclohexil-(aminometil)-trietoxisilano.

10. b) 100 partes en peso de un telómero obtenido según el procedimiento de la publicación de la solicitud de patente alemana 1.720.747, que posee el siguiente poliisocianato como base de injerto:



20.



25.

y un 30 % en peso de segmentos de poliestireno injertados (% de NCO = 18,5 %) con 90 partes en peso de N-ciclohexil-(aminometil)-trietoxisilano.

30.

c) 260 partes en peso de un prepolímero de α , ω -diisocianato injertado con acetato de vi-



408251

5. nilo de hexametilendiisocianato y propilenglicolpoliéter del peso molecular 2500, que contiene un 40 % en peso de segmentos de acetato de polivinilo (= 1,2 % de NCO) con 9 partes en peso de N-ciclohexil-(aminometil)-trietoxisilano.
- Todas las soluciones obtenidas bajo a) a c) son altamente reactivas bajo humedad y reticulan a películas claras, transparentes, que son totalmente insolubles en dimetilformamida.
10. Ejemplo 8
- a) Se procede exactamente como descrito en el ejemplo 1, la mezcla de disolventes compuesta de tolueno y terc.butanol se sustituye, sin embargo, por dimetilformamida (anhidro). Se procede exactamente como en el ejemplo 1, pero el diisocianato monómero se sustituye por 50 partes en peso de 4,4-diisocianato-difenilmetano (formación de prepolímero a 90^o C.) y como agente prolongador de cadena se emplean 16,4 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano recién destilado. Proporción equivalente $NCO/NH_2 = 1,036$.
15. El macrodiisocianato que contiene los grupos poliúrea se hace reaccionar en los grupos finales con 1,98 partes en peso de N-ciclohexil-(aminometil)-trietoxisilano. Peso molecular medio 74 000 aproximadamente. Se obtiene una solución estable al almacenamiento cuyos grupos finales, por los residuos de humedad, se transforman parcialmente en grupos finales silanol sin que la solución gelifique, ya que la concentración de los grupos Si-OH es demasiado pequeña para una ulterior condensa-
- 20.
- 25.
- 30.



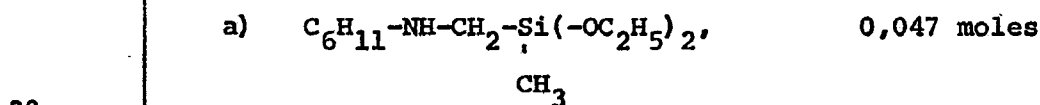
408251

5. ción. Mediante ulterior adición de 3,3 partes en peso de N-ciclohexil-(aminometil)-trietoxisilano como prolongador de cadena se obtiene una mezcla de dos componentes que reticula rápidamente en aire húmedo y de la que se pueden obtener láminas, películas y recubrimientos reticulados, en caso dado microporosos, de excelente resistencia con destacado comportamiento a la abrasión.

10. b) Se procede exactamente según a) y los grupos NCO del macrodiisocianato se hacen reaccionar estadísticamente sólo con 0,99 partes en peso, es decir, la mitad de la cantidad, de N-ciclohexil-(aminometil)-trietoxisilano. La solución se deja reposar. De esta manera se adicionan los restantes grupos NCO en el transcurso de 3 días con el terc.butanol. Se obtiene una solución estabilizada de poliuretano-poliúreas que, en presencia de humedad, reacciona con lentitud relativa a moléculas fuertemente ramificadas con estructura de peine. Mediante adición de otras 6 partes en peso de N-ciclohexil-(aminometil)-trietoxisilano, como reticulador, se reticula rápidamente el producto del procedimiento, obteniéndose así películas y recubrimientos tenaces y dilatables. Dilatación a la rotura: 480 %.

15. Ejemplo 9

20. Se procede como descrito en el ejemplo 1, sin embargo, los 0,047 moles de N-ciclohexil-(aminometil)-trietoxisilano se sustituyen por los siguientes derivados de aminometil-trialcoxi- o bien-dialcoxi:



30.



408251

5.

- b) $C_6H_{11}-NH-CH_2-Si-(O-CH \begin{matrix} /CH_3 \\ \backslash CH_3 \end{matrix})_3$ 0,047 moles
- c) $C_2H_5-NH-CH_2-Si(-OC_2H_5)_3$ 0,047 moles
- d) $C_2H_5-CH_2-NH-CH_2-Si(-OC_2H_5)_3$ 0,047 moles
- e) $C_6H_{11}-NH-CH_2-Si \begin{matrix} /OC_2H_5 \\ \backslash O-terc.-Butil \end{matrix}$ 0,047 moles

10.

Se obtienen soluciones altamente reactivas, aproximadamente al 20 %, de poliuretano-poliúreas que reticulan cuantitativamente en presencia de humedad y que poseen excelentes propiedades de película:

15.

- a) 52 centi Poise/210 C.
- b) 55 " " "
- c) 68 " " "
- d) 42 " " "
- e) 48 " " "

Ejemplo 10

20.

Este ejemplo demuestra que los productos del procedimiento de la más distinta constitución reaccionan entre sí al endurecer por la humedad bajo enlace de siloxano. Así se pueden condensar, por ejemplo, polímeros con bloques de poliésterpoliuretano-poliúreas con polímeros con bloques de poliéter-poliuretano-poliúreas.

25.

100 partes en peso de la solución reactiva de poliéster-poliuretano-poliúreas obtenida en el ejemplo 1 se mezclan con 100 partes en peso de la solución reactiva del producto de poliadición descrito en el ejemplo 2, es decir, una solución de poliéter-poliuretano-poliúrea.

30.



Mientras los poliéter- y poliéster-poliuretanos o bien poliúreas usuales se desmezclan, se logra en este ensayo una formación homogénea de película, Las películas tienen un alto brillo, poseen una alta resistencia simultáneamente con elevada blandura. Las mezclas arriba mencionadas son valiosos participantes reactivos para reacciones de matriz para la modificación de materiales espumados de poliuretano según el ejemplo 6.

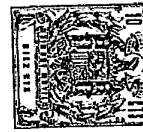
Ejemplo 11

10. a) Se procede exactamente como descrito en el ejemplo 1 y se prepara primeramente un α, ω -macrodiisocianato que contiene grupos poliúrea. El producto de poliadicción con grupos NCO en posición final se ha transformado en el plazo de 4 días en la mezcla de disolventes de terc.butanol/tolueno (1:1) en α, ω -bis-terc.-butiluretanos. % de NCO = 0,00. En la solución se introducen y agitan 12,9 partes en peso de N-ciclohexil-(aminometil)-trietoxisilano y la muestra se cierra contra la humedad del aire. La viscosidad de la solución al 20 % aproximadamente a 21 $^{\circ}$ C. es de 42 cP.

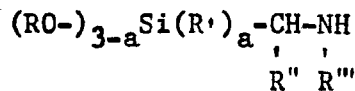
25. Al almacenar las muestras se transforman en el plazo de 14 días, por reacciones de disociación, los grupos terc.-butilcarbamato en úreas silil-sustituidas con grupos finales etoxisilano, de manera que en el ensayo de reticulación de la muestra por la humedad del aire, según el ejemplo 1, ya reticulan un 60 % del producto de poliadicción. Después de almacenar durante 3 semanas ha aumentado la proporción capaz de reticulación a un 90 %.

30. b) En este ejemplo se sustituye la mezcla de disolventes tolueno/terc.butanol 1:1 por xileno/isopro-

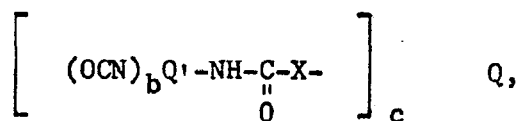
13251



5. en la que R significa un resto C₁-C₁₈-alquilo ó C₄-C₁₄-cicloalquilo o un resto fenilo o bencilo, R' significa un resto C₁-C₁₀-alquilo, C₄-C₁₀-cicloalquilo ó C₆-C₁₀-arilo, en caso dado sustituido por halógeno o ciano, R'' significa un átomo de hidrógeno o un resto metilo o fenilo, R''' significa un átomo de hidrógeno o un resto C₁-C₁₈-alquilo, C₄-C₁₄-cicloalquilo ó C₆-C₁₄-arilo, en caso dado sustituido por halógeno o ciano, Q' significa un resto alquilo (b+1)-valente con 4 a 36 átomos de carbono, un resto C₄-C₁₄-cicloalquilo (b+1)-valente, C₇-C₄₆-arilalquilo, C₆-C₁₄-arilo ó C₇-C₄₆-alquilarilo, Q significa un resto c-valente, derivado por extracción de c grupos HX de compuestos que llevan grupos éster, amida, uretano, tioéter, acetal, úrea, hidrazodicarboxilamida, hidrazida y/o carbonato y, en caso dado, grupos éter adicionales, con el peso molecular 200 a 150000, preferentemente 4000 a 80000, a = 0, 1, 2, b = 1 a 7, preferentemente 1 y 2, c = 1 a 8, preferentemente 2 y 3, X significa O, S, NH, N-Y- (Y = restos C₁-C₈-alquilo), caracterizado porque un derivado de aminoalquilsilano de fórmula
- 10.
- 15.
- 20.



25. en la que R, R', R'', R''', y a tienen los significados arriba indicados, se hace reaccionar con un compuesto que lleva grupos isocianato, de fórmula



30.



408251

en la que Q, Q', X, b y c tienen los significados arriba indicados, en caso dado en forma oculta, a una temperatura entre -20 y 150° C., preferentemente en presencia de un disolvente.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente se compone total o parcialmente de alcoholes secundarios o terciarios o hidrocarburos halogenados o amidas aciladas.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como alcohol secundario se emplea el alcohol isopropílico, como alcohol terciario el terc. butanol, como hidrocarburos halogenados el cloruro de metileno, el cloroformo, el tricloromonofluormetano, el percloroetileno o tricloroetileno y como amidas aciladas la dimetilformamida, metilformamida y dimetilacetamida.

15. 4.- Procedimiento para la obtención de derivados de úrea silil-sustituidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 41 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 4 NOV. 1972

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJET
p. Firmado: L. Gasto Fernández

