

408252



PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Le A 14 026-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de productos de poliadición que llevan grupos alcoxisilano.

=====

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

=====

F.C. 18-1-75

Int. Cl.: C08G

Los derivados de urea 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. Las sustancias así obtenidas son adecuadas

5.



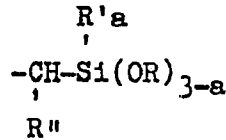
- como facilitadores de la adhesión, además, como agentes de actividad superficial y como productos previos para la obtención de organopolisiloxanos. Una característica de estos derivados de úrea silil-sustituidos es su constitución de poliéteres que muestran solamente un grupo uretano, referido a cada grupo hidroxilo del poliéter, es decir, que contienen una concentración de grupos uretano extremadamente reducida y como grupos úrea solamente poseen grupos finales de úrea silil-sustituida. Estos productos no son sin embargo adecuados para la obtención de películas de alta calidad reticulables en frío, lacas sólidas a la luz, fibras, recubrimientos y estructuras laminares de alta tenacidad, resistencia, elevada dureza, resistencia a la abrasión, resistencia a la rotura y alta elasticidad. Si bien poseen una elevada reactividad con relación a la humedad, sin embargo, no son estables al almacenamiento y debido a sus malas propiedades mecánicas son inadecuados para un empleo en la práctica. Los compuestos polímeros que contienen derivados de aminometilalcoxisilano con alta estabilidad al almacenamiento y al mismo tiempo alta reactividad en su aplicación, así como un alto nivel de valores de los productos finales, sin embargo, no han sido dados a conocer hasta ahora.

Tales productos técnicamente ventajosos se ponen a disposición gracias a la presente invención.

- Sorprendentemente se ha descubierto que la alta reactividad de los compuestos de poliadición que contienen derivados de α -aminometil-alcoxi-silano, también de peso molecular muy elevado, se puede regular dirigidamente en múltiples formas de manera técnicamente aprovechable, es decir, según el terreno de aplicación deseado de los productos del proce-



- dimiento, aumentar o disminuir la reactividad manteniendo simultáneamente una alta estabilidad al almacenamiento y, además, aumentar extraordinariamente el nivel de propiedades de los productos finales reticulados en comparación con el actual estado de la técnica. A pesar de las reactividades extraordinariamente elevadas de los productos del procedimiento con relación a la humedad se puede realizar una sintetización libre de perturbaciones de los productos de poliadición. En una forma especialmente preferente se logra esto mediante la síntesis de aquellos productos de poliadición que, debido a enlaces de puente de hidrógeno y asociación molecular, muestran una destacada tendencia a la asociación y, además, por aplicación de sustancias hasta ahora desconocidas, específicamente estabilizadoras, durante la síntesis.
5. El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de productos de poliadición que llevan grupos alcoxilano, caracterizado porque compuestos de fórmula general
- $$\begin{array}{c}
 \text{R}'\text{a} \\
 | \\
 (\text{RO}-)_{3-\text{a}}\text{Si}-\underset{\text{R}''}{\text{CH}}-\text{NH}-\text{R}'''-\text{NH}-\text{R}^{\text{IV}} \\
 | \\
 \text{R}''
 \end{array}$$
- 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 o 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 resto hidrocarburo bivalente, alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, con 2 a 16 átomos de carbono, R^{IV} significa hidrógeno,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



y donde a representa 0, 1 ó 2, se hace reaccionar con poliisocianatos y, en caso dado, compuestos con dos átomos de hidrógeno activos como mínimo, del peso molecular entre 62 y 6000, en caso dado, en presencia de disolventes.

5. Como productos de partida para la obtención de los productos del presente procedimiento entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos en sí conocidos, por ejemplo, el 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclohexan-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 n,n'-diisocianatodiclohexilmetano, 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 poliisocianatos 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 poliisocianatos 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 poliisocianatos 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.

Naturalmente, también es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos arriba mencionados.

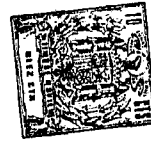
- Tienen especial preferencia los poliisocianatos de fácil acceso industrial, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, y los polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación.

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.

- Como compuestos a emplear en caso dado simultáneamente,



- que muestran como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianatos, se han de entender preferentemente los compuestos polihidroxílicos o las poliaminas. Estos compuestos tienen pesos moleculares entre 62 y 10.000, preferentemente
5. 800 - 5000. Son en si conocidos y están descritos, por ejemplo, en "Kunststoff-Handbuch", tomo VII, Polyurethane, por Vieweg y Höchtlen, Carl Hanser Verlag München, 1966, páginas 45 - 74 .
- Como ejemplos sean mencionados: etilenglicol, butilenglicol, hexandiol-1,6, etilendiamina, trimetilolpropano, sorbita, pentaeritrita, sucrosa.
10. Como ejemplos sean mencionados, además, los poliésteres o las poliamidas lineales o ramificadas, obtenidas de alcoholes mono- o polifuncionales y ácidos carboxílicos o ácidos oxicarboxílicos, en caso dado empleando simultaneamente aminoalcoholes, diaminas, oxiaminas y que también pueden contener heteroátomos, enlaces dobles y triples, así como restos modificadores de ácidos grasos, o alcoholes grasos insaturados o saturados. Sean mencionados además, los polialquilenglicol-
15. éteres lineales obtenidos por polimerización de óxidos de alquileo, óxido de dietileno, óxido de propileno, óxido de estireno, epiclorohidrina o tetrahidrofurano. También se pueden emplear los copolímeros. Son también adecuados los productos de adición lineales o ramificados obtenidos por adición de los
20. óxidos de alquileo mencionados con, por ejemplo, alcoholes polifuncionales, aminoalcoholes o aminas. Como componentes de iniciación polifuncionales para la adición de los óxidos de alquileo sean mencionados, por ejemplo: H₂O, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, trimetilolpropano, 1,2,4-butantriol, glic
25. rina, pentaeritrita, sorbita, así como los oligosacáridos y
- 30.



sus soluciones acuosas, los polisacáridos, el aceite de ricino, la etanolamina, dietanolemina, trietanolemina, anilina, las arilendiaminas, alquilendiaminas del tipo etilendiamina, tetra- ó hexametilendiamina y también el amoniaco.

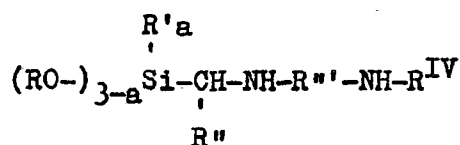
5. Naturalmente también se pueden emplear mezclas de polialquilenglicoléteres lineales y/o ramificados de diferentes tipos. Estos polialquilenglicoléteres se pueden emplear también en mezcla con otros compuestos hidroxílicos o aminas, por ejemplo, en mezcla con 1,4-butilenglicol, trimetilolpropano,
10. glicerina, 2,3-butilenglicol, pentaeritrita, ésteres de ácido tartárico, aceite de ricino, aceite de talio, poliésteres, policarbonatos conteniendo grupos OH, poliacetales, poliamidas, polilactonas, polilactamas. Como ejemplos de compuestos adecuados que llevan átomos de hidrógeno activos sean mencionados
15. también los polioéteres que llevan grupos OH y/o SH, los fenoles reaccionados con óxido de alquileo, la resina de formaldehído, los productos de hidrogenación de copolímeros de etileno-olefina-óxido de carbono y las resinas epoxido, además, los compuestos que llevan grupos amino, tales como aminopoliéter, poliésteres o poliuretanos, además, los compuestos que
20. llevan grupos carboxilo y/o grupos anhídrido cíclicos que además pueden contener grupos éter, éster, amida, úrea, uretano o tioéter.

- Los compuestos preferentes, según la presente invención
25. son los poliésteres que llevan como mínimo dos grupos hidroxilo, del peso molecular 400 a 4000, que se obtienen por ejemplo, por reacción de ácido adípico o ácido ftálico, por ejemplo, con etilenglicol, butilenglicol, hexandiol-1,6 ó neopentilglicol, los poliéteres del peso molecular 400 a 4000, tal y como
30. se obtienen, por ejemplo, por polimerización de tetrahidrofura

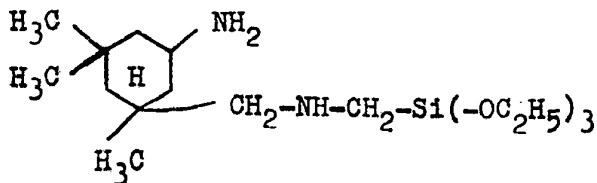


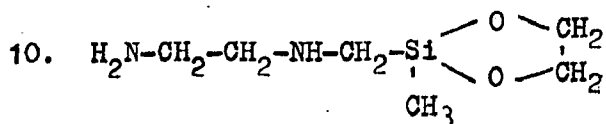
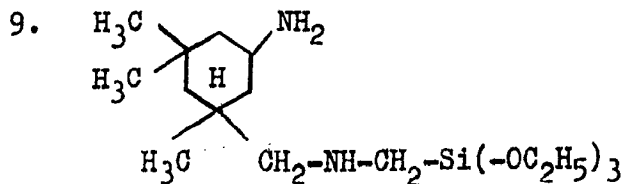
- no, los tioéteres del peso molecular 400 a 4000, que se obtienen, por ejemplo, por autocondensación de tiodiglicol, los policarbonatos que llevan como mínimo dos grupos hidroxilo, del peso molecular 400 a 4000, que se obtienen, por ejemplo, por reacción de hexandiol-1,6 con difenilcarbonato.
- 5.

Los derivados de silano a emplear para la obtención de los productos del presente procedimiento, de la fórmula

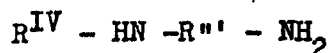


en la que R, R', R'', R''', R^{IV} y a tienen los significados ya mencionados son, por ejemplo, los compuestos siguientes:

1. $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
2. $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}(-\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
3. $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{OCH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array})_3$
4. $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{OC}_4\text{H}_9)_3$
5. $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)_3$
6. $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
7. 
8. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{HN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

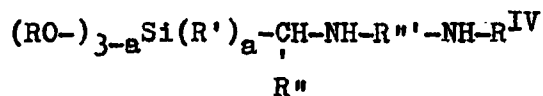


Estos derivados de silano se pueden obtener según las enseñanzas de las publicaciones de solicitud de patentes alemanas 1.812.564 y 1.812.562. En general se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de aminas de fórmula

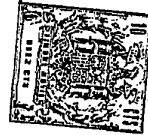


5. por ejemplo, con clorometiltrietoxisilano, bromometiltrietoxisilano, metil-cloro-metildietoxisilano, dimetil-clorometil-etoxisilano, metil-bromometil-dietoxisilano, metil-bromometil-di-n-propoxisilano.

10. Para la obtención de los productos del presente procedimiento se procede haciendo reaccionar un derivado de silano de fórmula



15. en la que R, R', R'', R''', R^{IV} y a tienen los significados arriba indicados, con un poliisocianato, en caso dado con compuestos con dos átomos de hidrógeno activos como mínimo, a una temperatura entre -20°C y 150°C, preferentemente en presencia de un disolvente. Las proporciones cuantitativas entre el poliisocianato y el derivado de silano de la fórmula arriba indicada y los compuestos a emplear en caso dado con



- átomos de hidrógeno activos se dimensionan de manera que, por lo general, se empleen cantidades equivalentes, es decir, que cada vez un grupo isocianato reaccione con un grupo amino. Aquí es posible emplear los poliisocianatos en forma oculta, 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 uretdiona o como producto de adición de bisulfito. El empleo de isocianatos en forma oculta es en si conocido. Preferentemente se emplean poliésteres de α,ω -diisocianato, poliéteres de α,ω -diisocianato, poliesteruretanos de α,ω -diisocianatos y/o poliúreas y adicionalmente agentes prolongadores de cadena, preferentemente diaminas, por ejemplo, etilendiamina, trimetilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-
- 5.
- 10.
- 15.
- ciclohexano, 4,4'-diaminodicióhexilmetano, hidrazina, hidrato de hidrazina, carbodihidrazida, 4,4'-diaminodifenilmetano.

La reacción de los componentes de reacción arriba mencionados se efectúa preferentemente en presencia de un disolvente, por ejemplo, en presencia de benceno, tolueno, ciclohexano, acetona, éster acético, tetralina, dimetilformamida, etanol, n-propanol, n-butanol.

20.

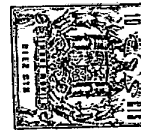
- Sorprendentemente se ha observado que los productos de la presente invención se obtienen en forma estable, especialmente al almacenamiento, si en la reacción del derivado de silano arriba mencionado, de la fórmula general arriba indicada, con los poliisocianatos están presentes alcoholes secundarios ó 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
- 25.
- 30.

498252

- 11 -



5. 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.
- De esta manera se logra evitar una gelificación prematura, reticulación o formación de sedimentos de los productos de reacción disueltos en el disolvente.
10. Como alcoholes secundarios y terciarios, sean mencionados el isopropanol, isobutanol, ciclohexanol, alcohol terc. amílico, terc.butanol. Como alcoholes clorados el cloroetanol, tricloroetanol, como alcoholes aralifáticos el alcohol bencílico. Tienen preferencia el alcohol isopropílico y terc. butanol. 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, tricloromonofluormetano, percloroetileno o tetracloroetileno. Como amidas aciladas sean mencionadas especialmente la dimetilformamida, metilformamida y dimetilacetamida. El efecto estabilizador de los alcoholes secundarios o terciarios se puede
20. 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. El efecto activador de estos adi
- 25.
- 30.

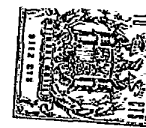


- tivos ácidos repercute durante el proceso de evaporación, mientras en las soluciones encerradas, por estos aditivos, se puede lograr una viscosidad totalmente constante de las soluciones que se mantiene constante durante un periodo de medio año dentro del límite de error de la medición. Esta estabilización 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 polisilosano estables, asumen un primer puesto en la química de los polímeros elevados reticulables.

- 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.



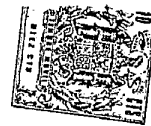
- Como ácidos, anhídridos de ácido o compuestos disociadores de ácido, que en el sentido de la invención ejercen un efecto estabilizador adicional y en la reticulación de los productos de la presente invención por la humedad del aire un
5. efecto estabilizador, sean mencionados, como ejemplo: el anhídrido del ácido acético, el ácido acético, el ácido fórmico, el ácido propiónico, el ácido butírico, el ácido tricloroacético, el éster del ácido p-toluenosulfónico, el cloruro dimetilcarbamídico, el cloruro benzoílico, el cloruro del ácido
10. N-fenilcarbamídico, el aldehído cloroacético, el cloral, el anhídrido del ácido propiónico, los anhídridos mixtos de ácidos carboxílicos inferiores, los anhídridos cíclicos tales como el anhídrido del ácido maleico, el anhídrido del ácido ftálico, el anhídrido del ácido tetrahidroftálico, los semiésteres de anhídridos de ácido cíclicos, por ejemplo, de un mol
15. de anhídrido de ácido ftálico con un mol de metanol, butanol, 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 maleico o anhídrido de ácido hexahidroftálico con un mol de glicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butandiol.
20. 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 con alcoholes o aminas, o la adición de pequeñas cantidades de p-toluenosulfonilisocianato, acilisocianatos, tales como benzoilisocianato, aditivos de hidroclo
25. ruros de la trimetilamina, trietilamina, etc. Estos estabilizadores, con un efecto acelerador simultáneo en el proceso
- 30.



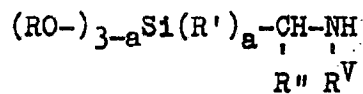
- de reticulación, se emplean preferentemente en cantidades de un 0,2 a 5 % en peso, referido a la sustancia sólida, en las soluciones de los productos del procedimiento en mezclas de alcoholes, pero también en disolventes estabilizadores, tales como cloroformo, cloruro de metileno, percloroetileno, tricloroetileno, dimetilformamida, dimetilacetamida y formamida.
5. 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,
10. también agentes aceptores de agua, tales como metoximetilisocianato, fenilisocianato, p-tolilsulfonilisocianato, isocianatos acílicos, 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.
15. A los productos de la presente invención se le pueden agregar también los materiales de carga activos o inactivos
- 20.
- 25.
- 30.



- 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, hallín, 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.
- 5.
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. 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
- 15.
20. 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, por ejemplo, de plata, aluminio, cobre, como material de hidrofobización libre de reticulación
- 25.
30. 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 si los mas distintos segmentos de material sintético a través de puentes de siloxano y adicionándose también en muchos casos a los productos de la presente invención, bien durante la fabricación ó durante la reticulación, derivados de aminoalquilsilano de la ya mencionada fórmula general



10. en la que R, R', R'' y a tienen los significados anteriormente indicados, y R^V significa un átomo de hidrógeno ó un resto alquilo, cicloalquilo, arilalquilo, arilo ó alquilarilo ciano-
15. -sustituido con hasta 46 átomos de carbono, 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
20. 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
25. para el aislamiento de cables, la obtención de revestimientos de cables de rápida terminación de la reacción para el lacado de alambres, la aplicación de sustancias de rápida reticula-

408252

- 17 -



ción 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
10. 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.
15. 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.
20. 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 productos del presente procedimiento, estabilizados según la presente invención con alcoholes y aditivos ácidos, unas formas
- 25.
- 30.



- 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. 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.

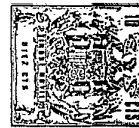
Los ejemplos siguientes explican la invención.

Ejemplo 1

20. 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°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-isocianatometil-ciclohexano (0,2 moles) al prepolímero de α, ω -diisocianato. Se deja bajar la temperatura del prepolímero de NCO a 100°C, se diluye con 100 partes en peso de tolueno, la solución se enfría a 30°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°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-aminometil-ciclohexano (= isoforon-diamina) y 9,8 partes en peso de $H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-Si(-OC_2H_5)_3$ en una mezcla de disolventes de 216 partes en peso de tolueno anhidro y 216 partes en peso de terc, butanol anhidro.
5. Se obtiene una solución clara como el agua de una poliéster-poliuretano-poliúrea en la que los restos de etoxisilano están incorporados estáticamente dentro de la cadena. La viscosidad de la solución es de 1400 cP a 25°C (= solución A).
10. La solución A está totalmente libre de cuerpos gelificados y de 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 30000
15. cP y conduce a una reticulación 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°C y se llenaron y cerraron en caliente.
20. 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°C, una viscosidad prácticamente invariable de 1480 cP, medida a 25°C (Solución B).
25. 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 35 minutos, mientras la muestra B, más esta-
- 30.



- ble al almacenamiento, ha reticulado totalmente a los 15 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 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°C con mucha rapidez.
- 5.
10. Las películas reticuladas de ámbas muestras A y B poseen, como lacados altamente elásticos, así como 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.
15. Si en este ejemplo se sustituye la cantidad de anhídrido acético, empleada para la estabilización extremada, por
20. 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
f) 0,05 % en peso de isocianato p-toluenosulfonílico
25. se mide una buena estabilidad al almacenamiento durante el periodo de tiempo comprobado de 4 meses, hallándose las siguientes variaciones en la viscosidad a 21°C :
30. a) 1520 centi Poise
b) 1550 centi Poise
c) 1600 centi Poise

408252

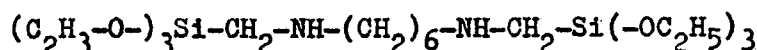
- 21 -



- d) 1580 centi Poise
- e) 1620 centi Poise
- f) 1570 centi Poise

Ejemplo 2

5. En 100 partes en peso de dimetilformamida altamente purificada, liberada, a través de P_2O_5 , totalmente del agua, se disuelven 25 partes en peso de 4,4'-diisocianato-difenilmetano a temperatura ambiente y se enfría a $10^{\circ}C$. En el transcurso de 10 minutos se gotean entonces, bajo buena agitación, 46,8 partes en peso del prolongador de cadena



15. Se obtiene una poliúrea de alto peso molecular, altamente reactiva, con una funcionalidad de etoxisilano extremadamente alta. La viscosidad de la solución obtenida a $20^{\circ}C$ es de 1150 cP. El producto de poliadición reticula al aire (humedad relativa del aire de un 30 - 70 %) cuantitativamente en 2 minutos formándose películas duras.

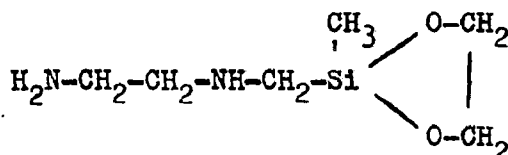
20. Al calentar la solución comienza, ya a $40^{\circ}C$ y muy rápidamente a $100^{\circ}C$, a formarse, bajo disociación de etanol dentro de la cadena de polímero el cierre de anillo de 5-silaimidazolidona-(2) con lo que se producen películas elásticas muy duras que tienen una elevada estabilidad térmica, ya que prácticamente todos los átomos de hidrógeno en la cadena han sido sustituidos por la formación de la 5-silaimidazolidona-(2).
25. Después de un tratamiento térmico de 3 horas a $210^{\circ}C$ se obtiene una película de flexibilidad igual de buena.

Ejemplo 3

30. Este ejemplo muestra que según el presente procedimiento es posible obtener en un solo proceso de trabajo materiales



5. sintéticos reticulados de alta calidad. 200 partes del poliéster deshidratado empleado en el ejemplo 1 se hacen reaccionar con 87 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano a 120°C. A continuación se introducen a 110°C 18 partes en peso de 1,4-butandiol y seguidamente se agregan 4,72 partes en peso del prolongador de cadena que contiene dos grupos amino



10. Se vierte inmediatamente en un molde, que no esté precalentado, sino que se mantuvo al aire (60 % de humedad relativa del aire) a temperatura ambiente. Ya después de 10 minutos se ha impregnado totalmente una placa de ensayo de 0,5 cm de espesor y posee después de almacenar durante 2 días a 22°C las siguientes propiedades:

15.	Resistencia a la tracción	190	kp/cm ²
	Alargamiento a la rotura	480	%
	Alargamiento permanente	8	%
	Dureza Shore A	68	
	Elasticidad	45	%

Ejemplo 4

20. Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1, pero se emplean cantidades equivalentes de otros diisocianatos para la prepolimerización, como sigue:

25. a) 33,6 partes en peso de hexametildisocianato
 b) 37,6 partes en peso de m-xililendisocianato
 c) 42,0 partes en peso de trimetilhexametildisocianato
 d) una mezcla de 16,8 partes en peso de hexametildisocianato y 22,2 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-

408252

- 23 -



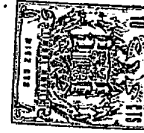
-5-isocianatometilciclohexano,

5. 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.
10. f) 52,4 partes en peso de 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano,
- g) 25 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 22,4 partes de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano,
15. 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-ciclohexano.

20. La formación de poliúrea y la introducción de los grupos etoxisilano reactivos se efectúa, exactamente como en el ejemplo 1, mediante empleo de una mezcla de 13 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano y 9,8 partes en peso de $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

25. Como mezcla de disolventes se emplea en a) hasta h) tolueno-isopropanol (1:1). Se obtienen poliéster-poliuretano-poliúreas reticulables en frío por la humedad del aire, altamente reactivas, estables al almacenamiento, en solución al 20 % en peso que, como películas, alcanzan resistencias a la tracción de 190 - 210 kp/cm² y tienen las siguientes viscosidades a 25°C

30. a) 2400 centi Poise
b) 3500 centi Poise



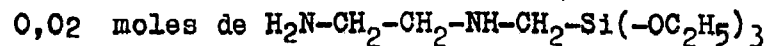
5. c) 1900 centi Poise
 d) 2100 centi Poise
 e) 4800 centi Poise
 f) 3200 centi Poise
 g) 5300 centi Poise
 h) 4200 centi Poise

10. 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.
- 15.

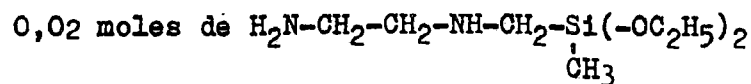
Ejemplo 5

20. Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1, la mezcla de disolventes compuesta de tolueno y terc.butanol se sustituye por la dimetilformamida (anhidro) asimismo de efecto estabilizador. Se procede exactamente como en el ejemplo 1, el diisocianato monómero se sustituye por 50 partes en peso de 4,4-diisocianato-difenilmetano (formación de prepolímero a 90°C) y como prolongador de cadena se emplean en cada caso las siguientes mezclas de diaminas:

25. a) 0,08 moles de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano y



- b) 0,08 moles de etilendiamina y

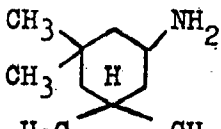


30.

408252

- 25 -



- c) 0,08 moles de etilendiamina y
0,02 moles de $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{-OCH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix})_3$
5. d) 0,08 moles de 4,4'-diaminodieciclohexilmetano y
0,02 moles de $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$
- e) 0,08 moles de m-xililendiamina y
0,02 moles de  $\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{-OC}_2\text{H}_5)_3$
10. f) 0,08 moles de 4,4'-diaminodifenilmetano y
0,02 moles de $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Si} \begin{matrix} \text{O-CH}_2 \\ | \\ \text{O-CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

15. Todas las mezclas de diaminas a) a f) se disuelven en 120 partes en peso de isopropanol y en el transcurso de media hora se gotean bajo buena agitación en la solución del propolímero de NCO en dimetilformamida.

Se obtienen soluciones estables al almacenamiento que, a 25°C, tienen las siguientes viscosidades:

20. a) 2500 centi Poise
b) 5800 centi Poise
c) 6000 centi Poise
d) 3500 centi Poise
e) 3500 centi Poise
f) 9300 centi Poise

25. Si las muestras se vierten sobre bases de vidrio y la dimetilformamida se evapora a 70°C bajo aire atmosférico, se obtienen películas reticuladas a través de grupos siloxano que son totalmente insolubles hasta en dimetilformamida hirviendo.

30.

Ejemplo 6

5. Se procede como se ha indicado en el ejemplo 1, pero como agente prolongador de cadena se emplean solo 4,5 partes en peso de $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ y adicionalmente 4,8 partes en peso del prolongador de cadena $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

10. Por lo demás se procede exactamente como se ha indicado en el ejemplo 1. Se obtienen productos de poliadición que además de la incorporación estadística de los restos etoxisilano poseen adicionalmente grupos siliúrea con restos de etoxisilano como grupos finales. Viscosidad de la solución: 850 cp/25°C. Si se cuelean películas de esta solución, éstas reticulan ya después de 10 minutos bajo el aire con una humedad relativa de un 60 %.

15. - NOTA -

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 6 de noviembre de 1971, bajo el número P 21 55 259.0, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que

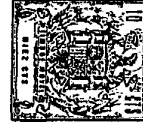
25. se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE POLIADICION
QUE LLEVAN GRUPOS ALCOXISILANO; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1ª.- Procedimiento para la obtención de productos de

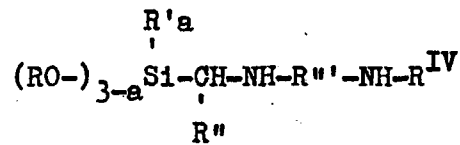


408252

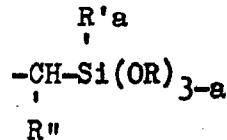
- 27 -



poliadición que llevan grupos alcoxisilano, caracterizado porque compuestos de fórmula general



5. en la que R significa un resto C_1-C_{18} -alquilo ó C_4-C_{14} -cicloalquilo o un resto fenilo o bencilo, R' significa un resto C_1-C_{10} -alquilo, C_4-C_{10} -cicloalquilo o C_6-C_{10} -arilo, en caso dado sustituido por halógeno o ciano, R'' significa un átomo de hidrógeno o un resto metilo o fenilo, R''' significa un resto hidrocarburo bivalente, alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, con 2 a 16 átomos de carbono, R^{IV} significa hidrógeno,
- 10.



y donde a representa 0, 1 ó 2, se hace reaccionar con poliisocianatos y, en caso dado, compuestos con dos átomos de hidrógeno activos como mínimo, del peso molecular entre 62 y 6000, en caso dado, en presencia de disolventes.

15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el disolvente se compone total o parcialmente de alcoholes secundarios o terciarios, o hidrocarburos halogenados o amidas aciladas.

20. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque como alcohol secundario se emplea alcohol isopropílico, como alcohol terciario el terc.butanol, como hidrocarburos halogenados el cloruro de metileno, el cloroformo, el tricloromonofluormetano, el percloroetileno ó el tri-



