

408253



- 4 NOV. 1972

408253

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 025-Sp.

F.c. 18-1-75

Int. Cl.: C08G

Memoria Descriptiva

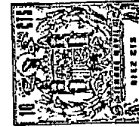
sobre:

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.

408253

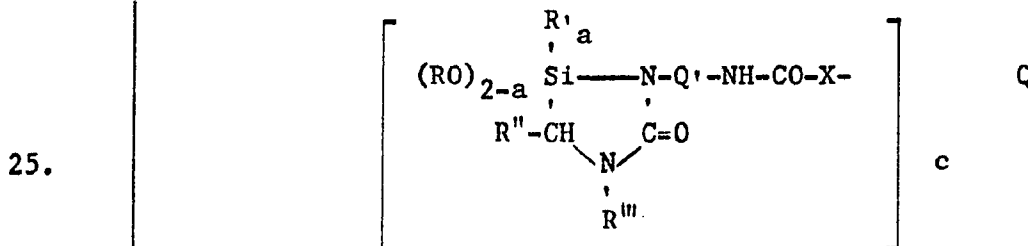


- Las sustancias así obtenidas son adecuadas como facilitadores de la adhesión, además, como agentes de actividad superficial y como productos previos para la obtención de organopolisiloxanos. Una característica de estos derivados de úrea silil-sustituidos es su constitución de poliéteres que muestran 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 su 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.
5. Tales productos técnicamente ventajosos se ponen a disposición gracias a la presente invención.
10. Sorprendentemente se ha descubierto que la alta reactividad de los compuestos de poliadición que contienen derivados de α -aminometil-alcoxi-silano, también
15. de peso molecular muy elevado, se puede regular dirigida-
- 20.
- 25.
- 30.



5. mente en múltiples formas de manera técnicamente aprovechable, es decir, según el terreno de aplicación deseado de los productos del procedimiento, 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 poliadicción. En una forma especialmente preferente se logra esto mediante la síntesis de aquellos productos de poliadicción 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.

10. El objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar derivados de úrea silil-sustituidos de fórmula



20. en la que R significa un resto C_1 - C_{18} -alquilo ó C_4 - C_{14} -cicloalquilo o un resto fenilo, R' significa un resto C_1 - C_{10} -cicloalquilo ó C_6 - C_{10} -arilo, en caso dado sustituido

25. 30.

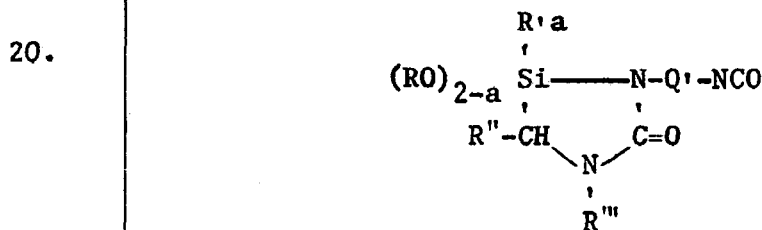
408253

- 4 -

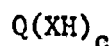


- por halógeno o ciano, R'' significa un átomo de hidrógeno o un resto metilo o fenilo, R''' significa un átomo de hidrógeno o un resto C₁-C₁₈-alquilo, C₄-C₁₄-cicloalquilo ó C₆-C₁₄-arilo, en caso dado sustituido por halógeno o ciano, Q' significa un resto alquilo bivalente con 4 a 36 átomos de carbono,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

El procedimiento de la presente invención pa-
 ra la obtención de derivados de úrea silil-sustituidos,
 consiste en que un isocianato de fórmula



25. en la que R, R', R'', R''', Q' y a tienen los significados
 ya indicados, en caso dado en forma oculta, se hace reac-
 cionar con un compuesto de fórmula



30. en la que Q, X y c tienen los significados arriba indi-

408253

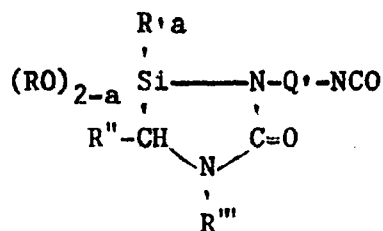
- 5 -



cados, a una temperatura entre -20 y 150° C., preferentemente en presencia de un disolvente.

Productos de partida para la obtención de los compuestos de la presente invención son los isocianatos de fórmula general

5.



10.

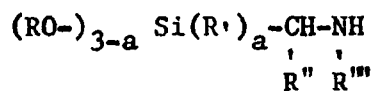
en la que R, R', R'', R''', Q' y a tienen los significados arriba indicados, Estos isocianatos se obtienen, a su vez, por reacción de diisocianatos de fórmula general

15.



en la que Q' tiene el significado arriba indicado, con compuestos de fórmula general:

20.



en la que R, R', R'', R''' y a tienen los significados arriba indicados.

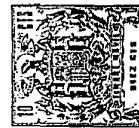
25.

Como ejemplos de diisocianatos de fórmula general



entran en consideración los diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos en si conocidos, por ejemplo, el 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexame-

30.



408253

5. tilendiisocianato, 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 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, difenilmetan-4,4'-diisocianato, naftilen-10. 1,5-diisocianato, los diisocianatos 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 diisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, 15. tal y como se describen en la patente belga 723.640, los diisocianatos que llevan grupos éster según las patentes británicas 956.474 y 1.072.956, además, los diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, tal y como se mencionan por W. Siefgen en Justus 20. 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.
25. Naturalmente también es posible emplear mezclas arbitrarias de los diisocianatos arriba mencionados.
- Tienen especial preferencia los diisocianatos de fácil acceso industrial, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de 30. estos isómeros, y m-xililen-diisocianato, 4,4'-diisocia-

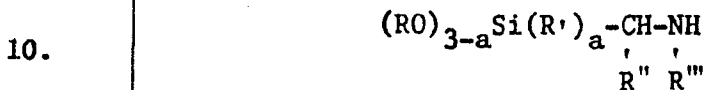
253



nato-diciclohexilmetano.

5. También tienen preferencia el 1,4-tetrametilen-
diisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1-isocianato-
3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, m-xililendi-
isocianato y 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, 4,4'-
diisocianatodifenilmetano.

Los compuestos siguientes son ejemplos de aminoalquilsilanos de fórmula



en la que R, R', R'', R''' y a tienen los significados ya
indicados y que son adecuados para la obtención de los
isocianatos, que, a su vez, se emplean para la obtención
15. de los derivados de úrea silil-sustituídos:

20.
$$C_6H_{11}-NH-CH_2-Si(-OC_2H_5)_3$$
- $$C_6H_{11}-NH-CH_2-Si(-O-terc.butilo)_2$$

$$|$$

$$OC_2H_5$$
- $$C_6H_{11}-NH-CH_2-Si-(OC_2H_5)_2$$

$$|$$

$$CH_3$$
- $$C_6H_{11}-NH-CH_2-Si(OC_4H_9)_3$$
25.
$$C_6H_5-CH_2-NH-CH_2-Si(-OC_2H_5)_3$$
- $$C_6H_{11}-NH-CH_2-Si(-O-\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ CH \\ \diagdown CH_3 \end{matrix})_3$$
30.
$$C_4H_9-NH-CH_2-Si(OC_2H_5)_2$$

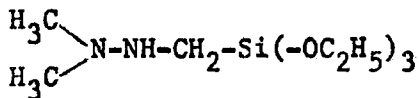
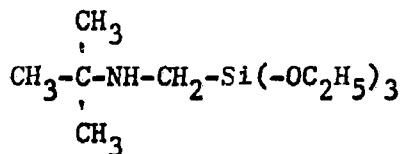
$$|$$

$$CH_3$$

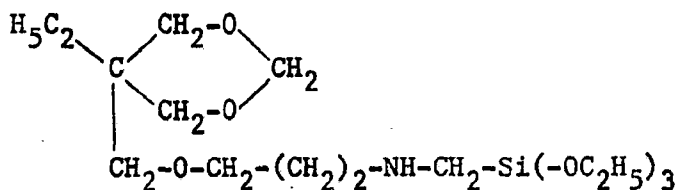
402253



5.



10.



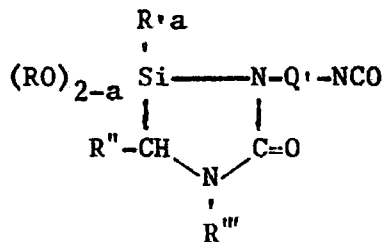
15.

Estos derivados de aminoalquilsilano se pueden obtener según las enseñanzas de las publicaciones de las solicitudes de patentes alemanas 1.812.564 y 1.812.562. Por lo general se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de aminas de fórmula $\text{R}'''\text{-NH}_2$, por ejemplo, con clorometiltrietoxisilano, bromometil-trietoxisilano, metil-clorometildietoxisilano, dimetil-clorometiletoxosilano, metil-bromometil-dietoxisilano, metil-bromometil-di-n-propoxisilano.

20.

Ejemplos de los isocianatos de fórmula

25.

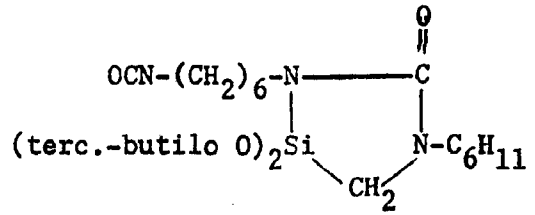
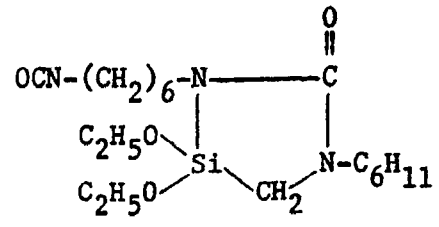


son

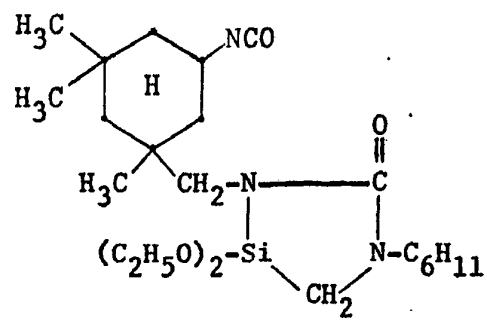
408253



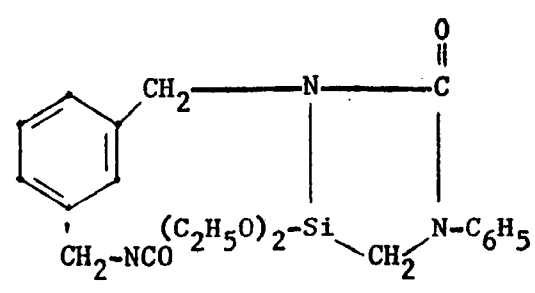
5.



10.



15.



20.

25.

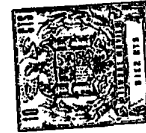
30.

Como ejemplos de los compuestos de fórmula (HX)_cQ entran en consideración compuestos arbitrarios que lleven restos OH-, SH-, SH₂-, NH(R) (R = un resto alquilo o cicloalquilo con hasta 18 átomos de carbono o un resto fenilo) 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, preferentemente 4000 a 80.000. Tienen preferencia los compuestos de esta cla-



- se 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.
- 5.
- 10.
- 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, o 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.
- 15.
- 20.
- Como compuestos $Q(XH)_c$ tienen preferencia los compuestos que llevan grupos amino primarios y/o secundarios, que se pueden obtener, por ejemplo, según el procedimiento de poliadición de isocianato, preferentemente empleando simultáneamente prolongadores de cadena que llevan grupos amino, ó según el procedimiento de policondensación.
- 25.
- Los compuestos preferentes, según la presente invención, de fórmula
- 30.

408253



(HX)_cQ

5. son productos de poliadición que llevan grupos amino de poliisocianatos, por ejemplo, de la clase antes mencionada y agentes prolongadores de cadena que contienen grupos amino con 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, hexandi-
10. diol-1,6 ó neopentilglicol, o con poliéteres del peso molecular 400 a 4000, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de tetrahidrofurano, o con tioéteres del peso molecular 400 a 4000, que se obtienen, por ejemplo, por autocondensación de tiodiglicol, o con policarbonatos que llevan como mínimo dos grupos hidroxilo, del peso molecular 400 a 4000, que se obtienen, por ejemplo, por reacción de hexandi-
15. ol-1,6 con difenilcarbonato.

- Agentes prolongadores de cadena preferentes son aquí, etilendiamina, trimetilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano,
20. 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, hidrazina, hidrato de hidrazina, carbodihidrazida, 4,4'-diaminodifenilmetano.

- La reacción de los componentes de reacción arriba mencionados a los productos de la presente invención se efectúa por regla general en presencia de un disolvente,
25. por ejemplo, en presencia de benceno, tolueno, ciclohexano, acetona, éster acético, tetralina, dimetilformamida. Sorprendentemente se ha observado que los productos de la presente invención se obtienen en forma estable, especialmente al almacenamiento, si en la reacción según la pre-
30.

403253



5. presente invención, están presentes alcoholes secundarios o terciarios o 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. 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, alcoholes halogenados y alcoholes aralifáticos sean mencionados el isopropanol, isobutanol, ciclohexanol, alcohol terc. amílico, terc.butanol, cloroetanol, tricloroetanol, 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-
15. n-butanol (1:1:1). (Proporciones en peso).

20. 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 dimetil-
25.
30.

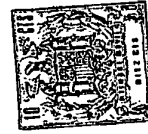
408253



acetamida.

5. 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. El efecto activador de estos aditivos ácidos repercute durante el proceso de evaporación, mientras en las
10. 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
15. 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
20. 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
25. 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
30. en la química de los polímeros elevados reticulables.

403253



- 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.
5. Como ácidos, anhídridos de ácido o compuestos disociadores de ácido, que 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 efecto estabilizador, sean mencionados, como ejemplo:
10. 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 dimetilcarbámico, el cloruro benzóico, el cloruro del ácido N-fenilcarbámico,
15. 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 maléico, el anhídrido del ácido ftálico,
20. 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, 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,
25. de un mol de anhídrido de ácido maléico o anhídrido
- 30.

172253



- de ácido hexahidroftálico con un mol de glicol, 1,3-propilenglicol, 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 con alcoholes o aminas, o la adición de pequeñas cantidades de p-toluenosulfonilisocianato, acilisocianatos, tales como benzoilisocianato, aditivos de hidroclo-
5. ruros de la trimetilamina, trietilamina, etc. Estos estabilizadores, con un efecto acelerador simultáneo en el
10. proceso 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 proce-
15. dimiento en mezclas de alcoholes, pero también en disolventes estabilizadores, tales como cloroformo, cloruro de metileno, percloroetileno, tricloroetileno, dimetilformamida, dimetilacetamida y formamida.
- Si los productos del procedimiento se sintetizan
20. bajo ausencia de alcoholes de efecto estabilizador o de los disolventes antes mencionados, entonces frecuentemente puede ser ventajoso agregar a las soluciones de los
25. 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
30. las mezclas de estos disolventes, también agentes aceptores de agua, tales como metoximetilisocianato, fenilisocianato, p-tolilsulfonilisocianato, isocianatos acíclicos, clorocarbonilisocianato, ésteres fácilmente saponizables

408253



5. 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.
- 10.

15. A los productos de la presente invención se le 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.
- 20.

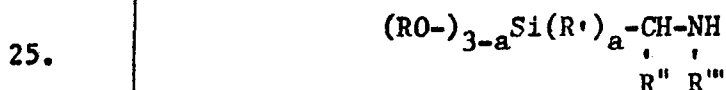
25. Los productos de la presente invención, y en especial los productos estabilizados, son unos productos que reticulan con extremada facilidad por la humedad o disociadores de agua ocultos, endurecedores en frío, es decir, sin los efectos del calor, que se pueden transformar en múltiples productos finales, por ejemplo; polímeros reticulados elásticos o duros de alta estabilidad a los productos químicos y estabilidad a la temperatura.
- 30.

408253

- 17 -



- 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 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 es-
- 30.

403253



5. ponjamiento. 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 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.

10. 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 -dihidroxi-polidimetilsiloxanos. 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

408253



5. 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.
10. 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 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
15. 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,
20. 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
25. frío, ya en pocos minutos esté completada realizándose
- 30.



408255

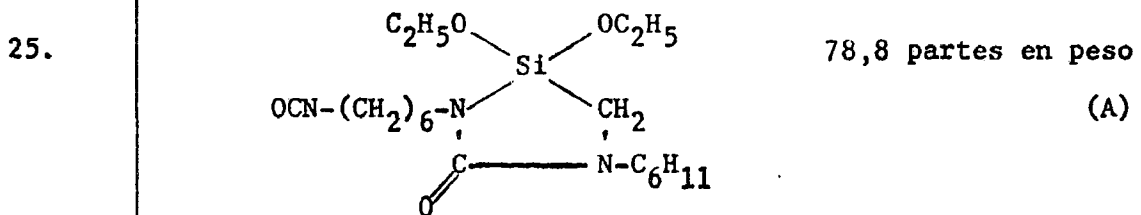
la reticulación de las sustancias de la presente invención bajo desarrollo de puentes de polisiloxano.

Los ejemplos siguientes explican la invención.

Ejemplo 1

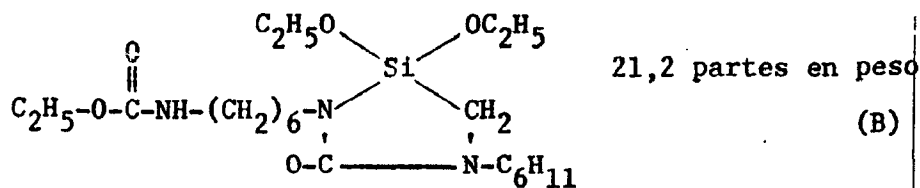
- 5. Una mezcla de 110 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y 1,4-butilenglicol del índice OH 52 y 81 partes en peso de un poliéster de ácido adípico, hexandiol y neopentilglicol (proporción molar: 30 : 22 : 12) del índice OH 66, se deshidrata, en forma en si conocida,
- 10. mediante calentamiento en vacío y se hace reaccionar con 44,4 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano al prepolímero de α, ω -NCO. El prepolímero de NCO se diluye con 100 partes en volumen de tolueno y en el transcurso de 20 minutos se gotea, bajo
- 15. buena agitación, en una solución de 22 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano en 1102 partes en peso de una mezcla de disolventes anhidro de tolueno-terc.butanol (1:1). Peso molecular medio de la α, ω -diaminopoliúrea obtenida: 8700. Se gotean ahora bajo
- 20. agitación 29 partes en peso de la siguiente mezcla de derivado de isocianato-5-silaimidazolidona-(2) (A + B) disuelto en 28 partes en peso de tolueno:

Composición de la mezcla:



y

403253



5. Contenido en NCO de las mezclas (A + B) = 8,8 %
- Esta mezcla se obtiene haciendo reaccionar 1 mol de N-ciclohexil-(aminometil)-trietoxisilano con un exceso de 6 moles de hexametilendiisocianato a temperatura ambiente y separando inmediatamente por destilación a 140° C. en el evaporador de capa delgada el hexametilendiisocianato en exceso. Bajo disociación de etanol se presenta el cierre de anillo del producto de adición 1:1 bajo formación de imidazolidona, separándose por destilación la mayor parte del alcohol y manteniéndose ligado solamente una pequeña parte en el producto B como etiluretano.
- 10.
15. Una vez efectuada la reacción de las α, ω -diamino-poliuretano-poliúreas con la mezcla (A + B) antes mencionada se obtiene una solución estable al almacenamiento, altamente reactiva bajo humedad, de poliuretano-poliúreas con grupos finales 5-sila-imidazolidona-(2). El monómero B actúa en la reticulación como prolongador de cadena o bien como agente de reticulación y queda incorporado en forma cuantitativa. El producto de poliadición se puede reticular en forma celular a través de reacciones de matriz con restos de humedad a materiales espumados de poliuretano, obteniéndose unos materiales espumados sólidos a la luz. Aquí se procede exactamente como en el ejemplo 7, apartado 2. Se obtienen materiales espumados altamente sólidos a la luz, totalmente libres de pegajosidad, reticulados, de células abiertas, con un peso es-
- 20.
- 25.
- 30.



pecífico de 75 kg/m^3 con una resistencia al rasgado considerablemente aumentada, en comparación con la matriz empleada.

Ejemplo 2

5. Este ejemplo demuestra que según el presente procedimiento es posible obtener poliuretano-poliúreas estables al almacenamiento con grupos finales alcoxisilano y altas concentraciones de $\text{NC}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}$ sin que reticulen prematuramente y sin contenidos de cuerpos gelificados en las soluciones obtenidas.
10. 220 partes en peso (0,1 moles) de un poliéster de ácido adípico-1,4-butandiol anhidro del índice OH 51 se hacen reaccionar 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 y a continuación se diluye a 95°C . con una solución de 44,4 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= isoforondiisocianato) (= 0,2 moles) en 100 partes en peso de tolueno. La solución obtenida contiene 0,1 moles de un macrodiisocianato (= prepolímero de NCO) y 0,2 moles del isoforondiisocianato monómero. Esta solución se enfría a 45°C . y en el transcurso de 20 minutos se gotea bajo buena agitación a 22°C . a una solución de 58 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (= isoforondiamina) en 620 partes en peso de tolueno y 720 partes en peso de terc.butanol. Se obtiene una solución clara como el agua de una poliuretano-poliúrea que posee grupos finales α, ω -diamino, que posee una viscosidad de 48 cP. Peso molecular medio de las α, ω -diamino-poliuretano-poliúreas: unos 7600.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



Proporción de equivalencia $\text{NH}_2/\text{NCO} = 1,14$.

5. Bajo buena agitación se agregan a la solución 43,6 partes en peso de la mezcla de isocianato-5-sila-imidazolidona-(2) descrita en el ejemplo 1, con el contenido de NCO de un 8,8 % en solución toluénica al 50 %. Se obtiene una solución estable al almacenamiento con una viscosidad de 250 cP a 21° C. Después de colar la película sobre bases, tales como de manera, chapas de metal, sustratos de tejidos, cuero y materiales sintéticos,
10. tales como cloruro de polivinilo, poliuretanos o bien poliésteres se obtienen revestimientos de laca de buena adhesión, elásticos, reticulados, duros, con máxima solidez a la luz y buena resistencia a los productos químicos.

15. El producto de poliadición se puede reticular en forma celular a través de reacciones matriz con humedades residuales en materiales espumados de poliuretano elásticos, de células abiertas, a un 320 % en peso, referido a la matriz empleada, con lo que se logra una disposición celular del material, libre de polvo y un aumento
20. en volumen fijado irreversiblemente del material espumado combinado de un 35 % en peso. El procedimiento para la realización de la reacción de matriz figura en el ejemplo 7 de esta solicitud, apartado 2.

Ejemplo 3

25. Una solución de 100 partes en peso del triglicérico del ácido ricínico (% de OH = 5,16) en 100 partes en peso de una mezcla de disolventes de cloroformo y tetracloroetileno (2:1) se hace reaccionar en presencia de 0,2 partes en peso de una sal de estaño-II del ácido
30. 2-etilcaprónico, a 65° C., con 13,2 partes en peso de me-



400253

Ejemplo 4

5. 100 partes en peso de una resina epoxi de alto peso molecular a base de 2,2-bis-[p-hidroxifenil]-propano y epiclorohidrona, con el peso molecular medio de 3500, con grupos hidroxilo secundarios y grupos epoxi en posición final, que muestra un contenido en OH de un 3,2 %, se disuelven en 200 partes en peso de clorobenceno a 100° C. y en presencia de 0,2 partes en peso de una sal de estaño-II del ácido 2-etilcaprónico se uretaniza en aproximadamente la mitad con 8,2 partes en peso de metoximetilisocianato. A continuación se agregan los restantes grupos hidroxilo con 45 partes en peso de la mezcla de isocianatohexil-5-silaimidazolidona-(2) descrito en el ejemplo 1 con un contenido en NCO de un 8,8 %, a 50° C., y la solución se estabiliza con 30 partes en peso de isopropanol anhidro. Se obtiene un producto de poliadición reticulable en frío por la humedad del aire que, además de grupos de etoxisilano reticulables, muestra adicionalmente grupos epoxi.

20. Ejemplo 5

25. A 100 partes en peso de una solución al 20 % de un copolímero de 88 % de acrilato de etilo y 12 % de acrilato de β -hidroxietilo (1,7 % de OH) en tolueno se agregan a 60° C. 4,3 partes en peso de metoximetilisocianato. A continuación se hacen reaccionar a 50° C. los restantes grupos hidroxilo con 23,8 partes en peso de la mezcla de isocianatohexil-5-silaimidazolidona descrita en el ejemplo 1 (= 8,8 % de NCO) y la solución se estabiliza con 5 partes en peso de tricloroetanol. Los recubrimientos y las películas reticuladas, que se obtienen por un
- 30.



493253

simple secado y evaporación del disolvente al aire, son sólidos a la luz.

Ejemplo 6

5. Primeramente se prepara un condensado mixto de hexametilolmelamina-hexametiléter (1 mol), dimetilolúrea-di-n-butiléter (1 mol), fenol (1 mol), 4 moles de 2,2-dimetilpropandiol-(1,3) y dos moles del bis-semiacetal de un mol de dietilenglicol y 2 moles de formaldehído en presencia de un 0,15 % de ácido p-toluenosulfónico como catalizador, en benceno como disolvente, bajo separación por destilación aceotrópica de metanol y agua y se neutraliza con lejía sódica. A continuación se retiran los residuos de agua nuevamente en forma aceotrópica. Efectuada la filtración se diluye con una mezcla de disolventes de 10. benceno y cloroformo (70 : 30) hasta un contenido en sustancia sólida de un 30 %.

15. 300 partes en peso de esta solución se hacen reaccionar para la uretanización de los grupos hidroxilo existentes a 50° C. con 50 partes en peso de la mezcla de 20. isocianatohehexil-5-silaimidazolidona-(2) descrita en el ejemplo 1 empleando 0,4 partes en peso de octoato de estaño-II como catalizador.

25. Los productos del procedimiento de este ejemplo se reticulan rápidamente, según las enseñanzas de la patente belga 746.989, a través de reacciones de matriz en materiales espumados de poliuretano mediante humedad residual; con lo que los productos de poliadición se pueden disponer en forma celular en una proporción hasta un 30. 300 % en peso de la matriz. Se obtienen así materiales espumados autoextinguibles, mientras la matriz de partida,

408253



sin tratar, una vez efectuada la inflamación arde totalmente.

Ejemplo 7

5. Una solución de 50 partes en peso de celulosa acetilica (= 1,8 % de OH, conteniendo enlazado un 54 % aproximadamente de ácido acético) en una mezcla de 200 partes en peso de acetona y 30 partes en peso de cloroformo se hace reaccionar en presencia de 0,6 partes en peso de una sal de estaño-II del ácido 2-etilcaprónico con

10. 25 partes en peso de la mezcla de isocianato-hexil-5-sila-imidazolidona-(2) descrita en el ejemplo 1 (= 8,8 % de NCO) a 50° C. y a continuación se estabiliza mediante adición de 20 partes en peso de isopropanol y 20 partes en peso de terc.butanol. Se obtiene una solución viscosa estable al almacenamiento. Viscosidad: 16000 cP/21° C.

15.

En la realización de reacciones de matriz con esta mezcla, según las enseñanzas de la patente belga 746.989, se obtienen materiales espumados combinados, de células abiertas, duraderos, de poliuretanos y acetatos

20. de celulosa reticulados que muestran un aumento en volumen irreversiblemente fijado de un 60 % referido al volumen de partida del material espumado.

Ejemplo 8

25. 100 partes en peso de un poliéster fuertemente ramificado de 1 mol de anhídrido ftálico y 1,2 moles de trimetilolpropano con un contenido en OH de un 8 % se disuelven en 300 partes en peso de acetato de etilo y primeramente se uretaniza por calentamiento a 65° C. en presencia de 0,2 partes en peso de octoato de estaño-II con

30. 25 partes en peso de metoximetilisocianato. A continua-



403253

5. ción se hacen reaccionar los restantes grupos hidroxilo (= 2,9 % de OH, referido al poliéster empleado) con 90 partes en peso de la mezcla de isocianatohexil-5-silaimidazolidona-(2) descrita en el ejemplo 1 (= 8,8 % de NCO) y después se estabiliza mediante adición de 30 partes en peso de terc.butanol y 0,4 partes en peso de anhídrido acético, Se obtiene una solución altamente reactiva a la humedad del aire, estable al almacenamiento. De esta solución se cuele una película que es altamente brillante,
10. reticulada con buena estabilidad a los productos químicos y que no se esponjan en acetona y, después de calentar durante 6 horas a 190°, siguen invariablemente estables a los productos químicos.

Ejemplo 9

15. En cada caso 200 partes en peso de un policarbonato de hexandiol (contenido en OH aprox. 1,7 %), 9 partes en peso de 1,4-butandiol y 29,6 partes en peso de isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano se hacen reaccionar en 600 partes en peso de tolueno en
20. presencia de 0,4 partes en peso de octoato de estaño-II a 70° C. a un policarbonato-poliuretano que posee grupos α, ω -hidroxilo, alcanzándose pesos moleculares medios de 7000. A continuación se hace reaccionar el producto de poliadición con un exceso de mezcla de isocianatohexil-5-
25. silaimidazolidona-(2) del ejemplo 1, a 50° C. como sigue:
a) con 30 partes en peso de la mezcla (8,8 % de NCO)
b) con 60 partes en peso de la mezcla (8,8 % de NCO)
c) con 90 partes en peso de la mezcla (8,8 % de NCO)

30. Se obtienen poliuretanos altamente reactivos, conteniendo grupos finales etoxisilano que poseen un con-

408253



5. tenido más elevado de derivados de etoxisilano reticula-
bles y que en matrices de material espumado de poliureta-
no, según las enseñanzas de la patente belga 746.982, por
residuos de humedad reticulan rápidamente. Los productos
de poliadición reticulados de la matriz se disponen en
forma celular obteniéndose de una matriz no sólida a la
luz unos materiales espumados combinados altamente sólidos
a la luz que después de una exposición durante 6 meses
a la luz del día no muestran amarilleamiento alguno
10. mientras la matriz no sólida a la luz ya después de 10
días se tiñe de color amarillento y después de 6 meses ha
alcanzado una descoloración marrón. El producto de polia-
dición reticulado, dispuesto en forma celular ha aumenta-
do con relación al peso de matriz en un 250 % en peso.
15. Ejemplo 10
- 40 partes en peso de una poliamida del peso
molecular medio 3800, que en posición final posee grupos
 α, ω -diamino y que se ha obtenido por condensación en fu-
sión de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano
20. (= 1,5 moles) y ácido adípico (= 1 mol) a 190° C. se di-
suelve en una mezcla de disolventes de cloroformo y terc.
butano (2:1) al 40 % y se hace reaccionar con una mezcla
de 10 partes en peso de la mezcla de isocianatoheptil-5-
silaimidazolidona-(2) del ejemplo 1. (= 8,8 % de NCO) go-
25. teando una solución al 30 % de la mezcla en el transcurso
de 20 minutos en la solución de poliamida bajo buena agi-
tación. Se obtiene una poliamida que lleva restos de eto-
xisilano reactivos por la humedad que al evaporar el di-
solvente bajo el aire reticula inmediatamente en forma
30. cuantitativa a una película insoluble, transparente.



10253

El siguiente ejemplo de aplicación explica la ventajosa y sencilla obtención de materiales espumados combinados mediante reacciones de matriz según las enseñanzas de la patente belga 746.982.

5. Un cubo de material espumado de poliuretano, obtenido según el ejemplo 1 de esta patente belga, con las dimensiones 30 x 15 x 5 cm ($= 2250 \text{ cm}^3$) ($= 83,3$ partes en peso) se libera primeramente a 100° C. y 14 Torr en vacío de los residuos de humedad y a continuación se
10. impregna inmediatamente con 600 partes en peso de una solución al 30 %, recién preparada, de la poliamida que posee grupos finales etoxisilano del ejemplo 10, se exprime, se vuelve a impregnar y a continuación se retira ligeramente la solución que no está adherida con lo que penetran en total unas 580 partes en peso de la solución en
15. el material espumado bajo fuerte esponjamiento de la matriz. El material espumado así tratado se gasifica en un reactor cilíndrico de 10 litros de capacidad durante 15 minutos a temperatura ambiente con una corriente de nitrógeno, que se conduce sobre una botella de lavado que se
20. ha llenado de agua. Por el contenido en agua de la corriente de nitrógeno se transforma el material espumado en el transcurso de 20 minutos en un material espumado combinado que se compone de poliamidas y poliuretanos reticulados en forma de células abiertas. Después de secar
25. en vacío a 60° C. se obtiene un material espumado de alta calidad, totalmente libre de pegajosidad, blando, de poros abiertos, semiduro ($= 256$ partes en peso), cuyo peso específico asciende a 76 kg/m^3 y que ahora, en comparación con el producto de partida, ha aumentado aproxima-
- 30.

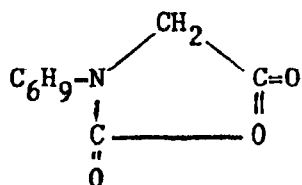


5. mente en un 225 % en peso y sin embargo se ha mantenido totalmente con sus células abiertas y está libre de pegajosidad. El material espumado elástico modificado por las poliamidas reticuladas no muestra, tampoco después de almacenar durante meses bajo la luz ninguna modificación de su color y es de un blanco puro, mientras el material espumado empleado para la impregnación ya en el transcurso de 10 días amarillea bajo la luz solar y adquiere un color marrón-amarillento.

10. Ejemplo 11

Se procede como en el ejemplo 10, se emplea sin embargo 40 partes en peso de un polipéptido fácilmente soluble, que se obtiene por polimerización del anhídrido N-carboxílico,

15.



20. en tolueno iniciando la polimerización con 100 mg de 1-amino-3,3,5-dimetil-5-aminometil-cialohexano. La solución clara, al 30 % del polímero que muestra grupos dinales amino parcialmente sustituidos se libera en vacío del dióxido de carbono disuelto y a continuación se hace reaccionar con 8 partes en peso de la mezcla de isocianatohe-
 25. xil-5-silaimidazolidona-(2) (= 8,8 % de NCO) del ejemplo 1. Se obtiene un polipéptido reactivo, reticulable por la humedad, que endurece a películas gelatinosas insolubles.

30. En igual forma se pueden transformar, por ejemplo, bajo iguales proporciones de condensación y empleando



el mismo iniciador a 170° C. los productos de poliadicción de la caprolactona, los condensados mixtos de caprolactona y ξ -caprolactama (70 : 30), los copolímeros del óxido propilénico y óxido etilénico en productos de poliadicción reticulables por humedad.

5.

N O T A

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 55 260.3; 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 se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE UREA SILIL-SUSTITUIDOS; caracterizándose por lo siguiente:

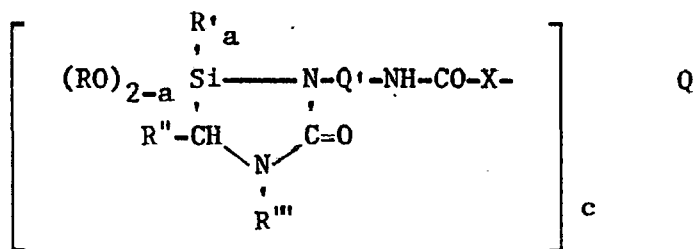
10.

15.

20.

1.- Procedimiento para la obtención de derivados de úrea silil-sustituídos, de fórmula

25.



en la que R significa un resto C₁-C₁₈-alquilo ó C₄-C₁₄-cicloalquilo o un resto fenilo, R' significa un resto

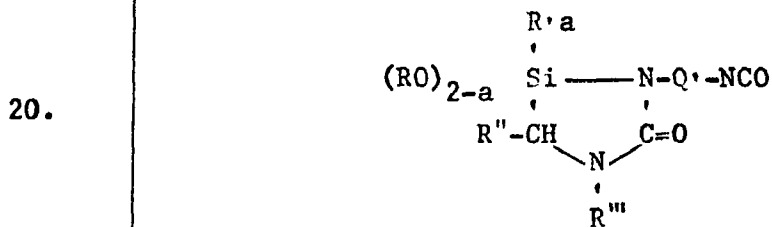
30.



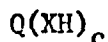


403253

- 5. 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 bivalente con 4 a 36 átomos de carbono, un resto C₄-C₁₄-cicloalquilo bivalente, 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, además de grupos HX, 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, c = 1 a 8, preferentemente 2 y 3, X significa O, S, NH, N-Y- (Y = restos C₁-C₈-alquilo), caracterizado porque un isocianato de fórmula

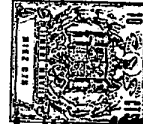


- 25. en la que R, R', R'', R''' , Q' y a tienen los significados arriba indicados, en caso dado en forma oculta, se hace reaccionar con un compuesto de fórmula



- 30. en la que Q, X u c tienen los significados arriba indicados, a una temperatura entre -20 y 150° C., preferentemen-





- 4 NOV. 1972

te en presencia de un disolvente.

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

10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, 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 o tricloroetileno y como amidas aciladas la dimetilformamida, metilformamida y dimetilacetamida.

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

Esta Memoria consta de 34 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 4 NOV. 1972

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

20.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: L. Goñi Fernández