



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 281 799**

51 Int. Cl.:

C08J 3/24 (2006.01)

C08F 8/32 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04731177 .4**

86 Fecha de presentación : **05.05.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1622969**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **08.02.2006**

54 Título: **Utilización de derivados de diazepina como componentes endurecedores latentes.**

30 Prioridad: **07.05.2003 DE 103 20 289**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.10.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.10.2007

73 Titular/es:
**Construction Research & Technology GmbH
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es: **Ingrisch, Stefan;
Maier, Alois;
Pfeuffer, Thomas;
Steidl, Norbert y
Winkelmann, Herbert**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Utilización de derivados de diazepina como componentes endurecedores latentes.

5 El presente invento se refiere a la utilización de derivados de diazepina como componentes endurecedores latentes para resinas, que tienen grupos funcionales que son reactivos frente a aminas, en particular para resinas de poliuretanos y poliepóxidos.

10 Por el concepto de componentes endurecedores latentes se designa a un componente endurecedor, que por sí solo es inactivo y por lo tanto necesita una activación, a fin de hacerse activo. Como agente activador puede actuar p.ej. la humedad procedente del aire. Tales componentes endurecedores latentes se emplean en particular para masas de poliuretanos que se endurecen por medio de la humedad, en la producción de masas de estanqueidad, pegamentos y agentes de revestimiento. De modo correspondiente al estado de la técnica, ya se han descrito toda una serie de agentes endurecedores latentes, los cuales sin embargo tienen, todos ellos, la desventaja grave de que durante la reacción de endurecimiento se ponen en libertad compuestos orgánicos fácilmente volátiles, que o bien cargan al medio ambiente y/o se manifiestan problemáticos para la salud.

20 Así, de acuerdo con el documento de publicación de solicitud de patente alemana DE-OS 30.19.356 se describen como agentes endurecedores para poliisocianatos unos compuestos que tienen grupos aldimino y oxazolidino, los cuales se preparan a) por medio de reacción de poliaminas con un compuesto epoxídico y b) por la subsiguiente ciclización con aldehídos de los poli(aminoalcoholes) formados en la etapa a). Al realizarse el endurecimiento total de estas aldimino-oxazolidinas con poliisocianatos, en presencia de agua o de la humedad atmosférica, se desprenden aldehídos, los cuales en ciertas circunstancias constituyen una fuerte molestia por olor y por lo tanto se pueden emplear solamente en el sector de exteriores.

25 A partir del documento DE-OS 36.24.924 se conocen sistemas de poliuretanos de un solo componente, estables en almacenamiento, que se endurecen por medio de la humedad, los cuales, junto al prepolímero de poliuretano, contienen como componente esencial para el invento una polialdimina como agente endurecedor. También en los casos de estos sistemas de poliuretanos se desprenden aldehídos durante el endurecimiento, con lo cual está excluida de antemano una utilización para el sector de interiores. Una desventaja adicional en el caso de estos sistemas de poliuretanos la constituye el hecho de que los correspondientes prepolímeros de poliuretanos tienen una viscosidad relativamente alta, de modo que para la disminución de la viscosidad se tienen que añadir ésteres dietílicos de ácido malónico.

30 De modo correspondiente al documento DE-OS 40.21.659 se recomiendan como agentes endurecedores para sistemas de poliuretanos ciertos bisoxazolanos, que se preparan por reacción de dietanolamina con aldehídos. Ciertamente, de esta manera se pueden poner a disposición productos de baja viscosidad y exentos de disolventes, pero también estos bisoxazolanos desprenden durante la reacción de endurecimiento dos moles de aldehído por cada mol de agente endurecedor, lo cual está vinculado con las desventajas que ya se han descrito precedentemente. Además, en el documento de solicitud de patente europea EP-A 291.850 se describen sistemas de poliuretanos de un solo componente, los cuales junto al prepolímero de poliuretano contienen un agente endurecedor latente tomado entre el conjunto formado por oxazolidinas, enaminas y azometinas, preferiblemente cetiminas y/o aldiminas. También estos compuestos, al realizar la hidrólisis en presencia de humedad, desprenden indeseados compuestos aldehídos o cetonas. Además, a los prepolímeros de poliuretanos o respectivamente a los sistemas de poliuretanos de un solo componente, para la disminución del aumento de la viscosidad se les tienen que añadir ésteres dietílicos de ácido malónico en una proporción de hasta 10% en peso.

35 De acuerdo con el documento de solicitud de patente internacional WO 95/11933 se divulgan aldimino-oxazolidinas. Junto a la preparación relativamente costosa, se debe considerar como especialmente desventajosa la puesta en libertad de aldehídos durante la reacción de endurecimiento de estos compuestos.

50 Finalmente, a partir del documento EP-A 947.529 se conocen prepolímeros de poliuretanos, los cuales junto a los grupos isocianato tienen además grupos amino latentes. La preparación de estos prepolímeros de poliuretanos se efectúa mediante reacción por adición de una amino-aldimina o de un cicloaminal con el grupo isocianato de un polímero de poliuretano. Tampoco en el caso de este sistema de poliuretano se puede evitar el desprendimiento de benzaldehído durante la reacción de endurecimiento con ayuda de agua o de la humedad del aire.

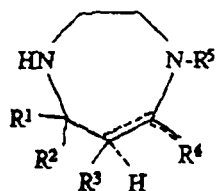
55 El presente invento se basó por lo tanto en la misión de poner a disposición un componente endurecedor latente para resinas que tienen grupos funcionales reactivos con aminas, que no presente las desventajas mencionadas del estado de la técnica, sino que durante el endurecimiento inducido por la humedad no desprenda ningún compuesto orgánico fácilmente volátil, posea buenas propiedades técnicas para aplicaciones y se pueda preparar de una manera relativamente sencilla y barata.

60 El problema planteado por esta misión se resolvió conforme al invento mediante la utilización de derivados de diazepina de las fórmulas generales (I) y/o (II) de acuerdo con la reivindicación 1.

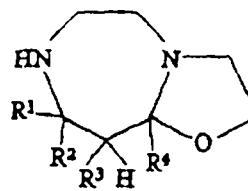
65 En efecto, se ha mostrado, de una manera sorprendente, que con el componente endurecedor propuesto conforme al invento, durante la reacción de endurecimiento no se desprende en absoluto ningún compuesto orgánico. Además, los correspondientes endurecedores latentes se pueden formular bien con todos los habituales sistemas que tienen

funciones isocianatos o respectivamente epóxidos, teniendo los correspondientes productos de reacción de un agente endurecedor y de una resina una muy buena estabilidad en almacenamiento durante un prolongado período de tiempo, lo cual tampoco era previsible.

- 5 Conforme al invento, como componente endurecedor latente se emplea un derivado de diazepina de las fórmulas generales (I) y/o (II),



(I)

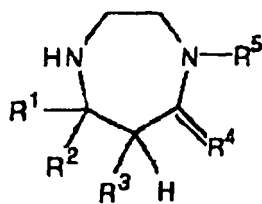


(II)

realizándose que

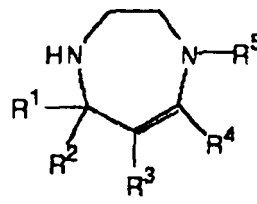
20 R^1 , R^2 y R^3 , en cada caso independientemente unos de otros, significan H, alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_8 , arilo C_6-C_{10} o alquilarilo con grupos alquilo C_1-C_4 y arilo C_6-C_{10} , R^5 significa = alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_8 , arilo C_6-C_{10} o alquilarilo con grupos alquilo C_1-C_4 y arilo C_6-C_{10} , y R^4 significa = H, alquilo C_1-C_6 o respectivamente alquilideno C_1-C_6 .

25 La fórmula (I) abarca compuestos de las fórmulas



(Ia)

oder



(Ib)

(oder = o)

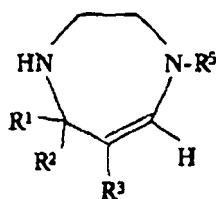
representando R^4

45 en la fórmula (Ia) alquilideno C_1-C_6 y

en la fórmula (Ib) H o alquilo C_1-C_6 .

50 Radicales alquilo preferidos, que pueden ser o bien lineales o ramificados, son grupos alquilo de C_1 a C_4 . En los casos de los radicales cicloalquilo se han de considerar como preferidos los grupos ciclopentilo y ciclohexilo, y en los casos de los radicales arilo se han de considerar como preferidos los grupos fenilo y naftilo.

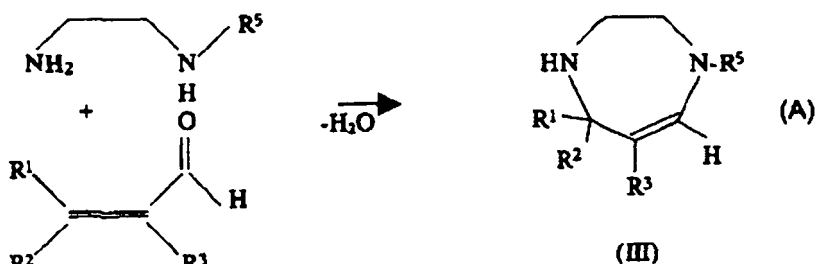
De acuerdo con una forma preferida de realización, se emplean sobre todo derivados de diazepina de la fórmula general (III)



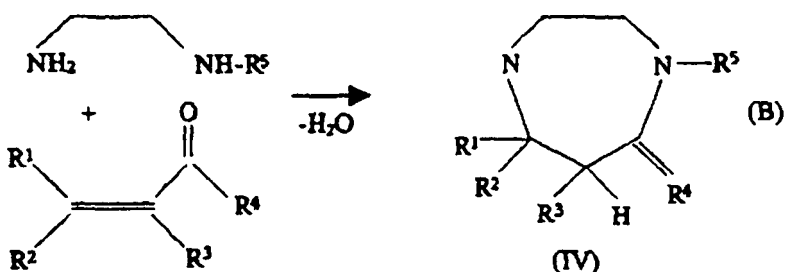
(III)

poseyendo R^1 , R^2 , R^3 y R^5 los significados arriba mencionados. Las diazepinas de acuerdo con la fórmula (III) se pueden preparar de una manera muy sencilla mediante reacción de una diamina de la fórmula $H_2N-CH_2-CH_2-NH-R^5$

con un aldehído insaturado en α,β de la fórmula $R^1R^2-C=CR^3CHO$, correspondientemente a la ecuación (A), efectuándose, mediando desprendimiento de agua, la ciclización para dar el derivado de diazepina:

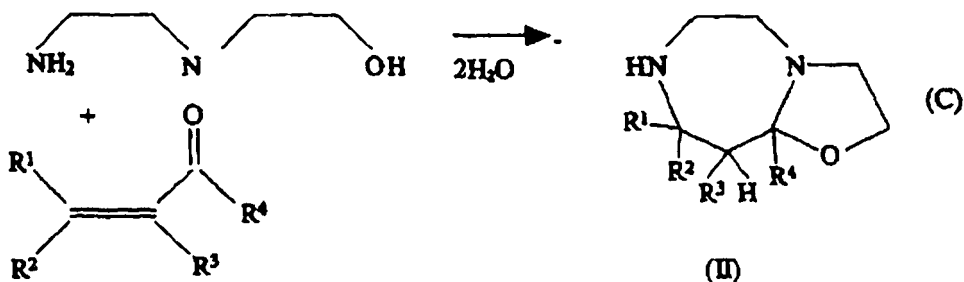


Sin embargo, dentro del marco del presente invento también es posible emplear como componentes endurecedores latentes unos derivados de diazepina de la fórmula general (IV), que se pueden preparar con mucha facilidad por reacción de una diamina de la fórmula $H_2N-CH_2-CH_2-NH-R^5$ con una cetona insaturada en α,β de la fórmula $R^1R^2-C=CR^3-COR^4$ (R^4 = alquilo C_1-C_6), correspondientemente a la ecuación (B):



poseyendo R^1 , R^2 y R^3 en la fórmula (IV) los significados arriba mencionados y representando R^4 alquilideno C_1-C_6 .

Los derivados bicíclicos de diazepina de la fórmula general (II), propuestos conforme al invento, se pueden preparar por reacción de un compuesto de la fórmula $H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2CH_2OH$ con un aldehído o una cetona insaturado/a en α,β de la fórmula $R^1R^2-C=CR^3-COR^4$, correspondientemente a la ecuación (C):



La preparación de las diazepinas correspondientemente a las ecuaciones (A), (B) y (C) se puede efectuar de acuerdo con métodos conocidos de una manera técnicamente muy sencilla (compárense, por ejemplo, las citas de

- 55
- 60
- 65
- a) K. J. van der Berg, L.G.J. van der Ven, A. Noomen, *4th Nürnberg Congress Internally Blocked Polyamines: Synthesis and use as crosslinker in V.O.C. compliant coatings* [4º Congreso de Nuremberg Poliaminas internamente bloqueadas: síntesis y uso como agentes reticulantes en revestimientos que cumplen con los límites de compuestos orgánicos volátiles], artículo 43, editorial Vincentz, páginas 8-12
 - b) Aziza Benalil, Andres Guerin, Bertrand Carboni, Michel Vaultier, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, **1993**, 1061
 - c) Stanislaw P. Kasprzyk, Ryszard A. Koliński, *J. Pol. Chem.*, **1984**, 58, 721
 - d) Douglas Lloyd, Wolfgang Scheibelein, Kálmán Hideg, *J. Chem. Res. (S)* **1981**, 62
 - e) Stanislaw P. Kasprzyk, Slawomir Szymański, *Pol. J. of Chem.*, 1979, 53, 525)

ES 2 281 799 T3

Los derivados de diazepinas que se proponen conforme al invento, son apropiados sobresalientemente como componentes endurecedores latentes para resinas con grupos funcionales, que son reactivas frente a aminas.

De manera preferida, los derivados de diazepina conformes al invento se emplean para el endurecimiento de resinas de poliuretanos y/o epóxidos.

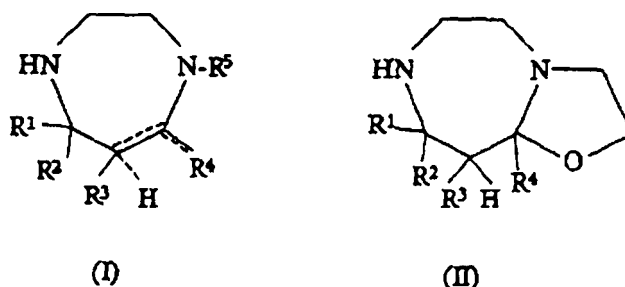
Dentro del marco del presente invento es posible, sin embargo, sin ninguna dificultad utilizar los derivados de diazepina en otros sistemas de polímeros, tales como p.ej. poliacrilatos u otros compuestos poliméricos, que tengan por lo menos un grupo reactivo frente a aminas. De acuerdo con una forma preferida de realización, en este caso el derivado de diazepina de la fórmula (I) reacciona por adición, a través de la amina secundaria, con la resina que se ha de endurecer. Al producirse la acción de la humedad se abre entonces por hidrólisis el anillo de diazepina, y la amina secundaria que resulta de este modo puede reaccionar finalmente con los grupos funcionales reactivos de la resina que se ha de endurecer.

Este endurecimiento total de la mezcla que se compone de un componente endurecedor y de una resina, se efectúa preferiblemente en el intervalo de temperaturas de 5 a 80°C, en particular de 20 a 60°C.

La cantidad del componente endurecedor empleado es relativamente no crítica, pero se ha manifestado como especialmente ventajoso, por razones de rentabilidad, utilizar el derivado de diazepina propuesto conforme al invento en una proporción de 0,01 a 20% en peso, en particular de 0,1 a 10% en peso, referida a la cantidad de la resina que se ha de endurecer.

A causa de las ventajas especiales de los componentes endurecedores conformes al invento, tales como una buena aptitud para su preparación, una alta respetuosidad del medio ambiente (no se desprenden durante el endurecimiento compuestos volátiles) así como una buena estabilidad en almacenamiento de las mezclas de resinas y endurecedores, los derivados de diazepina de acuerdo con las fórmulas (I) y/o (II) son sobresalientemente apropiados para masas poliméricas de un solo componente, que se endurecen por medio de la humedad, las cuales presentan un interés especial sobre todo para la preparación de masas de estanqueidad, pegamentos y agentes de revestimiento.

Se describe la utilización de derivados de diazepinas de las fórmulas generales (I) y/o (II),



realizándose que R^1 , R^2 y R^3 , independientemente unos de otros, significan H, alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_8 , arilo C_6-C_{10} o alquilarilo con grupos alquilo C_1-C_4 y arilo C_6-C_{10} , R^5 significa = alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_8 , arilo C_6-C_{10} o alquilarilo con grupos alquilo C_1-C_4 y arilo C_6-C_{10} y R^4 significa = H o alquil(iden)o C_1-C_6 , como componentes endurecedores latentes para resinas que tienen grupos funcionales reactivos con aminas. A causa de las ventajas especiales de los componentes endurecedores propuestos conforme al invento, tales como una buena aptitud para su preparación, una alta respetuosidad del medio ambiente así como una excelente estabilidad en almacenamiento de las mezclas de resinas y endurecedores, estos derivados de diazepina son sobresalientemente apropiados para masas poliméricas de un solo componente, que se endurecen por medio de la humedad, las cuales presentan un interés especial sobre todo para la preparación de masas de estanqueidad, pegamentos y agentes de revestimiento.

Los siguientes Ejemplos deben ilustrar el invento con mayor detalle.

Ejemplos

Ejemplo 1 A

Preparación de un componente endurecedor diazepínico sobre la base de N-metil-etilendiamina y óxido de mesitilo

En un recipiente de reacción provisto de un dispositivo separador de agua se disuelven 30 g (0,306 moles) de óxido de mesitilo y 21,58 g (0,291 moles) de N-metil-etilendiamina en 150 g de tolueno absoluto, y se calientan hasta ebullición. La mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de ebullición durante tanto tiempo hasta que ya no se pueda eliminar nada de agua a través del dispositivo separador de agua (teoría: 5,24 g de agua). A continuación, el tolueno se elimina totalmente. Se obtiene un líquido algo viscoso de color débilmente anaranjado.

ES 2 281 799 T3

Ejemplo 1 B

Preparación de un prepolímero que contiene NCO con el componente endurecedor diazepínico procedente del Ejemplo 1 A

En un recipiente de reacción, 250 g (0,125 moles) de un poli(propilenglicol) Dow Voranol P2000 (de la entidad Dow) se mantienen a 85°C junto con 55,55 g (0,25 moles) de isoforona-diisocianato (IPDI, Desmodur® I, de Bayer AG) y con 0,1 g de T12-DBTL, hasta que se haya alcanzado el contenido teórico de NCO de 3,44% en peso. A continuación, la mitad de los grupos isocianato del prepolímero se hace reaccionar a 30°C con 21,54 g (0,125 moles) de un componente endurecedor diazepínico procedente del Ejemplo 1 A, de manera tal que se alcanza un contenido final de NCO de 1,61% en peso.

El producto obtenido es resinoso, claro transparente y posee una coloración débilmente anaranjada. Extendido sobre una placa de vidrio, se endurece a fondo totalmente sin ninguna desagradable molestia por olor. También en el caso de la aplicación en una capa gruesa se efectúa un total endurecimiento a fondo.

Ejemplo 1 C

Preparación de un prepolímero que contiene NCO con el componente endurecedor diazepínico procedente del Ejemplo 1 A

En un recipiente de reacción, 250 g (0,125 moles) de un policarbonato-poliol Desmophen C200 (de Bayer AG) se mantienen a 85°C junto con 43,54 g (0,25 moles) de toluilen-diisocianato (TDI, Desmodur® T 80, de Bayer AG) y con 0,1 g de T12-DBTL, hasta que se haya alcanzado el contenido teórico de NCO de 3,58% en peso. A continuación, la mitad de los grupos isocianato del prepolímero se hace reaccionar a 30°C con 21,54 g (0,125 moles) de un componente endurecedor diazepínico procedente del Ejemplo 1 A, de manera tal que se alcanza un contenido final de NCO de 1,67% en peso. La otra mitad de los grupos metacrilato permanece inalterada.

El producto obtenido es resinoso, claro transparente y posee una débil coloración amarillenta. Extendido sobre una placa de vidrio, se endurece a fondo totalmente sin ninguna desagradable molestia por olor. También en el caso de una aplicación en capa gruesa se efectúa un total endurecimiento a fondo.

Ejemplo 2 A

Preparación de un componente endurecedor diazepínico sobre la base de N-etil-etilendiamina y óxido de mesitilo

En un recipiente de reacción provisto de un dispositivo separador de agua se disuelven 30 g (0,306 moles) de óxido de mesitilo y 25,66 g (0,291 moles) de N-etil-etilendiamina en 150 g de tolueno absoluto y se calientan hasta ebullición. La mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de ebullición durante tanto tiempo hasta que ya no se pueda eliminar nada de agua a través del dispositivo separador de agua (teoría: 5,24 g de agua). A continuación, el tolueno se elimina totalmente. Se obtiene un líquido débilmente anaranjado, algo viscoso.

Ejemplo 2 B

Preparación de un prepolímero que contiene NCO con el componente endurecedor diazepínico procedente del Ejemplo 2 A

En un recipiente de reacción, 250 g (0,125 moles) de un policarbonato-poliol Desmophen C200 (de Bayer AG) se mantiene a 85°C junto con 55,55 g (0,25 moles) de isoforona-diisocianato (IPDI, Desmodur® I, de Bayer AG) y con 0,1 g de T12-DBTL, hasta que se haya alcanzado el contenido teórico de NCO de 3,44% en peso. A continuación, la mitad de los grupos isocianato del prepolímero se hace reaccionar a 30°C con 23,34 g (0,125 moles) de un componente endurecedor diazepínico procedente del Ejemplo 2 A, de manera tal que se alcanza un contenido de NCO de 1,60% en peso.

El producto obtenido es resinoso, claro transparente y posee una débil coloración anaranjada. Extendido sobre una placa de vidrio, se endurece a fondo totalmente sin ninguna desagradable molestia por olor. También en el caso de la aplicación en una capa gruesa se efectúa un total endurecimiento a fondo.

Ejemplo 2 C

Preparación de un prepolímero que contiene NCO con el componente endurecedor diazepínico procedente del Ejemplo 2 A

En un recipiente de reacción, 250 g (0,125 moles) de un policarbonato-poliol Desmophen C200 (de Bayer AG) se mantiene a 85°C junto con 42,05 g (0,25 moles) de 1,6-hexametilen-diisocianato (HDI, Desmodur® H, de Bayer AG) y con 0,1 g de T12-DBTL, hasta que se haya alcanzado el contenido teórico de NCO de 3,60% en peso. A continuación, la mitad de los grupos isocianato del prepolímero se hace reaccionar a 30°C con 21,54 g (0,125 moles)

ES 2 281 799 T3

de un componente endurecedor diazepínico procedente del Ejemplo 2A, de manera tal que se alcanza un contenido final de NCO de 1,67% en peso.

El producto obtenido es resinoso, claro transparente y posee una débil coloración amarillenta. Extendido sobre una placa de vidrio, se endurece a fondo totalmente sin ninguna desagradable molestia por olor. También en el caso de una aplicación en una capa gruesa se efectúa un total endurecimiento a fondo.

Ejemplo 3 A

Preparación de un componente endurecedor diazepínico sobre la base de N-metil-etilendiamina y 3-metil-crotonaldehído

En un recipiente de reacción con un dispositivo separador de agua, 30 g (0,357 moles) de 3-metil-crotonaldehído y 25,18 g (0,340 moles) de N-metil-etilendiamina se disuelven en 150 g de tolueno absoluto y se calientan hasta ebullición. La mezcla de reacción se mantiene a la temperatura ambiente durante tanto tiempo hasta que ya no se pueda eliminar nada de agua a través del dispositivo separador de agua (teoría: 6,11 g de agua). A continuación, el tolueno se elimina totalmente. Se obtiene un líquido débilmente rojizo, algo viscoso.

Ejemplo 3 B

Preparación de un prepolímero que contiene NCO con el componente endurecedor diazepínico procedente del Ejemplo 3 A

En un recipiente de reacción, 250 g (0,123 moles) de un poliéster-poliol Bester 42 H (de la entidad Poliolchimica) se mantienen a 85°C junto con 54,86 g (0,247 moles) de isoforona-diisocianato (IPDI, Desmodur® I, de Bayer AG) y con 0,1 g de T12-DBTL, hasta que se haya alcanzado el contenido teórico de NCO de 3,40% en peso. A continuación, la mitad de los grupos isocianato del prepolímero se hace reaccionar a 30°C con 17,28 g (0,123 moles) del componente endurecedor diazepínico procedente del Ejemplo 3 A, de manera tal que se alcanza un contenido de NCO de 1,61% en peso.

El producto obtenido es resinoso, claro transparente y posee una débil coloración rojiza. Extendido sobre una placa de vidrio, se endurece a fondo totalmente sin ninguna desagradable molestia por olor. También en el caso de la aplicación en capa gruesa se efectúa un total endurecimiento a fondo.

Ejemplo 3 C

Preparación de un prepolímero que contiene NCO con el componente endurecedor diazepínico procedente del Ejemplo 3 A

En un recipiente de reacción, 250 g (0,123 moles) de un poliéster-poliol Bester 42 H (de la entidad Poliolchimica) se mantienen a 85°C junto con 60,32 g (0,247 moles) de N-tetrametilxililen-diisocianato (TMXDI®, de la entidad Cytec) y con 0,1 g de T12-DBTL, hasta que se haya alcanzado el contenido teórico de NCO de 3,34% en peso. A continuación, la mitad de los grupos isocianato del prepolímero se hace reaccionar a 30°C con 17,33 g (0,123 moles) del componente endurecedor diazepínico procedente del Ejemplo 3 A, de manera tal que se alcanza un contenido de NCO de 1,58% en peso.

El producto obtenido es resinoso, claro transparente y posee una débil coloración rojiza. Extendido sobre una placa de vidrio, se endurece a fondo totalmente sin ninguna desagradable molestia por olor. También en el caso de la aplicación en capa gruesa se efectúa un total endurecimiento a fondo.

Ejemplo 4 A

Preparación de un componente endurecedor diazepínico sobre la base de N-etil-etilendiamina y 3-metil-crotonaldehído

En un recipiente de reacción provisto de un dispositivo separador de agua, 30 g (0,357 moles) de 3-metil-crotonaldehído y 29,94 g (0,340 moles) de N-etil-etilendiamina se disuelven en 150 g de tolueno absoluto y se calientan hasta ebullición. La mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de ebullición durante tanto tiempo hasta que ya no se pueda eliminar nada más de agua a través del dispositivo separador de agua (teoría: 6,11 g de agua). A continuación, el tolueno se elimina totalmente. Se obtiene un líquido débilmente rojizo, algo viscoso.

ES 2 281 799 T3

Ejemplo 4 B

Preparación de un prepolímero que contiene NCO con el componente endurecedor diazepínico procedente del Ejemplo 4 A

En un recipiente de reacción, 250 g (0,083 moles) de un poli(propilenglicol) Dow Voranol P3000 (de la entidad Dow) se mantienen a 85°C junto con 37,03 g (0,167 moles) de isoforona-diisocianato (IPDI, Desmodur® I, de Bayer AG) y con 0,1 g de T12-DBTL, hasta que se haya alcanzado el contenido teórico de NCO de 2,44% en peso. A continuación, la mitad de los grupos isocianato del prepolímero se hace reaccionar a 30°C con 12,88 g (0,083 moles) del componente endurecedor diazepínico procedente del Ejemplo 4 A, de manera tal que se alcanza un contenido final de NCO de 1,17% en peso.

El producto obtenido es resinoso, claro transparente y posee una débil coloración rojiza. Extendido sobre una placa de vidrio, se endurece a fondo totalmente sin ninguna desagradable molestia por olor. También en el caso de la aplicación en capa gruesa se efectúa un total endurecimiento a fondo.

Ejemplo 4 C

Preparación de un prepolímero que contiene NCO con el componente endurecedor diazepínico procedente del Ejemplo 4 A

En un recipiente de reacción, 250 g (0,063 moles) de un poli(propilenglicol) Dow Voranol P4000 (de la entidad Dow) se mantienen a 85°C junto con 32,79 g (0,125 moles) de dicitclohexilmetano-diisocianato (H₁₂MDI, Desmodur® W, de Bayer AG) y con 0,1 g de T12-DBTL, hasta que se haya alcanzado el contenido teórico de NCO de 1,86% en peso. A continuación, la mitad de los grupos isocianato del prepolímero se hace reaccionar a 30°C con 9,66 g (0,063 moles) del componente endurecedor diazepínico procedente del Ejemplo 4 A, de manera tal que se alcanza un contenido final de NCO de 0,90% en peso.

El producto obtenido es resinoso, claro transparente y posee una débil coloración rojiza. Extendido sobre una placa de vidrio, se endurece a fondo totalmente sin ninguna desagradable molestia por olor. También en el caso de la aplicación en capa gruesa, se efectúa un total endurecimiento a fondo.

Ejemplo 5 A

Preparación de un componente endurecedor diazepínico sobre la base de N-(2-hidroxietil)etilendiamina y óxido de mesitilo

En un recipiente de reacción provisto de un dispositivo separador de agua, 30 g (0,306 moles) de óxido de mesitilo y 30,32 g (0,291 moles) de N-(2-hidroxietil)etilendiamina se disuelven en 150 g de tolueno absoluto y se calientan hasta ebullición. La mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de ebullición durante tanto tiempo hasta que ya no se pueda eliminar nada de agua a través del dispositivo separador de agua (teoría: 5,24 g de agua). A continuación, el tolueno se elimina totalmente. Se obtiene un líquido de color anaranjado, algo viscoso.

Ejemplo 5 B

Preparación de un prepolímero que contiene NCO con el componente endurecedor diazepínico procedente del Ejemplo 5 A

En un recipiente de reacción, 250 g (0,25 moles) de un poli(propilenglicol) Dow Voranol P1010 (de la entidad Dow) se mantienen a 85°C junto con 87,08 g (0,50 moles) de toluilen-diisocianato (TDI, Desmodur® T 80, de Bayer AG) y con 0,1 g de T12-DBTL, hasta que se haya alcanzado el contenido teórico de NCO de 6,23% en peso. A continuación, los grupos isocianato libres del prepolímero se hacen reaccionar a 30°C con 15,36 g (0,083 moles) del componente endurecedor diazepínico procedente del Ejemplo 5 A, de manera tal que se alcanza un contenido de NCO de 2,98% en peso.

El producto obtenido es resinoso, claro transparente y posee una débil coloración anaranjada. Extendido sobre una placa de vidrio, se endurece a fondo totalmente sin ninguna desagradable molestia por olor. También en el caso de la aplicación en capa gruesa se efectúa un total endurecimiento a fondo.

Ejemplo 5 C

Preparación de un prepolímero que contiene NCO con el componente endurecedor diazepínico procedente del Ejemplo 5 A

En un recipiente de reacción, 250 g (0,123 moles) de un poliéster-poliol Bester 42 H (de la entidad Poliolkimica) se mantienen a 85°C junto con 41,53 g (0,247 moles) de 1,6-hexametilen-diisocianato (HDI, Desmodur® H, de Bayer AG) y con 0,1 g de T12-DBTL, hasta que se haya alcanzado el contenido teórico de NCO de 3,56% en peso. A continuación, los grupos isocianato libres del prepolímero se hacen reaccionar a 30°C con 7,58 g (0,041 moles) del

ES 2 281 799 T3

componente endurecedor diazepínico procedente del Ejemplo 5 A, de manera tal que se alcanza un contenido de NCO de 1,73% en peso.

- 5 El producto obtenido es resinoso, claro transparente y posee una débil coloración anaranjada. Extendido sobre una placa de vidrio, se endurece a fondo totalmente sin ninguna desagradable molestia por olor. También en el caso de la aplicación en capa gruesa se efectúa un total endurecimiento a fondo.

Ejemplo 6

10 *Comprobación de la estabilidad en almacenamiento*

Las mezclas de prepolímeros y endurecedores latentes, que se han preparado de acuerdo con los Ejemplos 1 a 5, se someten a un almacenamiento dentro de recipientes cerrados, a la temperatura ambiente (20-25°C), y en tales casos se obtienen los siguientes resultados:

- 15 Después de un período de tiempo de almacenamiento de 12 meses a una temperatura comprendida entre 20 y 25°C en recipientes estancos a la luz y al aire, no se comprobó en todos los Ejemplos ninguna alteración del color que sea digna de mención. El aumento de la viscosidad durante este período de tiempo era muy pequeño (aumenta en un factor situado en el intervalo de 1,1-1,3 con respecto a la viscosidad inicial) y no manifestó ningún tipo de repercusiones sobre el endurecimiento total o respectivamente sobre la elaborabilidad.
- 20

25

30

35

40

45

50

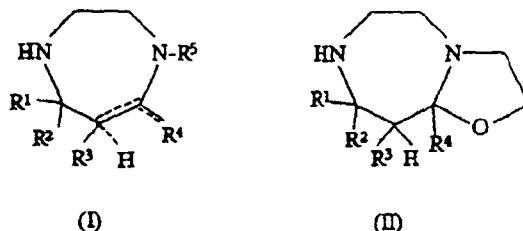
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Utilización de derivados de diazepinas de las fórmulas generales (I) y (II)



realizándose que

R^1 , R^2 y R^3 , independientemente unos de otros, significan H, alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_8 , arilo C_6-C_{10} o alquilarilo con grupos alquilo C_1-C_4 y arilo C_6-C_{10} ,

R^5 significa = alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_8 , arilo C_6-C_{10} o alquilarilo con grupos alquilo C_1-C_4 y arilo C_6-C_{10} , y

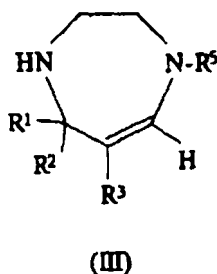
R^4 significa = H, alquilo C_1-C_6 o alquilideno C_1-C_6

como componentes endurecedores latentes para resinas que tienen grupos funcionales reactivos con aminas.

2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizada porque

se emplean derivados de diazepina de la fórmula (III)



poseyendo R^1 , R^2 , R^3 y R^5 los significados arriba mencionados.

3. Procedimiento para el endurecimiento de resinas que tienen grupos funcionales reactivos con aminas, con ayuda de los derivados de diazepina de las fórmulas (I) y/o (II) de acuerdo con la reivindicación 1.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3,

caracterizado porque

el derivado de diazepina de las fórmulas (I) y/o (II) se hace reaccionar por adición a través de la amina secundaria con la resina que se ha de endurecer, el anillo de diazepina que ha reaccionado por adición con la resina, se abre por hidrólisis mediante acción de la humedad y la amina secundaria, resultante en tal caso, se hace reaccionar totalmente con los grupos funcionales reactivos de la resina que se ha endurecer.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 4,

caracterizado porque

como resina que se ha de endurecer se emplean poliuretanos o poliepóxidos así como mezclas de éstos.

ES 2 281 799 T3

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 5,

caracterizado porque

5 el componente endurecedor se utiliza en una proporción de 0,01 a 20% en peso, en particular de 0,1 a 10% en peso, referida a la cantidad de la resina que se ha de endurecer.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 6,

10 **caracterizado** porque

el endurecimiento total de la mezcla que se compone de un componente endurecedor y de una resina, se lleva a cabo a una temperatura de 5 a 80°C.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65