

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 734**

51 Int. Cl.:

C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.06.2015** **PCT/EP2015/062758**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015** **WO15189164**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2015** **E 15729395 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2023** **EP 3155035**

54 Título: **Poliisocianatos de tioalofanato que contienen grupos silano**

30 Prioridad:

13.06.2014 EP 14172295

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
30.05.2024

73 Titular/es:

**COVESTRO INTELLECTUAL PROPERTY GMBH &
CO. KG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**LAAS, HANS-JOSEF;
EGGERT, CHRISTOPH y
MAGER, DIETER**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 970 734 T3

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

DESCRIPCIÓN

Poliisocianatos de tioalofanato que contienen grupos silano

5 La invención se refiere a tioalofanatos que contienen grupos silano, a un método para su producción y a su uso como componentes de partida en la producción de plásticos de poliuretano, en particular como componentes de reticulación en barnices y recubrimientos de poliuretano.

10 Las mezclas de poliisocianatos que contienen grupos alcoxisilano se conocen desde hace tiempo. Estos productos, que contienen una segunda estructura reactiva, es decir, una estructura capaz de reticular, además del grupo isocianato, se han utilizado en el pasado en diversos sistemas y aplicaciones de poliuretano para conseguir propiedades especiales, por ejemplo, para mejorar la adherencia y la resistencia química o al rayado de los recubrimientos.

15 Por ejemplo, el documento WO 03/054049 describe silanos con funciones isocianato, producidos a partir de poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos de monómero bajo y aminopropiltrimetoxisilanos secundarios, como promotores de la adherencia para adhesivos termofusibles de poliuretano.

20 De acuerdo con la enseñanza del documento JP-A 2005015644, la adherencia de adhesivos y selladores también puede mejorarse mediante el uso de poliisocianatos o prepolímeros de isocianato modificados con N-sustituyente, es decir, aminopropilalcoxisilanos secundarios.

25 El documento EP-B 0 994 139 reivindica productos de reacción de poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos con cantidades menores de ésteres de ácido aspártico con funciones alcoxisilano, como se describen en el documento EP 0 596 360 como reactivos para compuestos con funciones isocianato, y opcionalmente alcoholes de poliéter de óxido de polietileno como aglutinantes para recubrimientos, adhesivos o selladores de un componente de reticulación por humedad con curado acelerado.

30 En el documento WO 02/058569 también se describen productos de reacción de poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos con subcantidades de ésteres de ácido aspártico con funciones alcoxisilano o aminoalquilsilanos secundarios como componentes de reticulación para imprimaciones de adherencia de poliuretano de dos componentes.

35 El documento EP-B 0 872 499 describe recubrimientos acuosos de poliuretano de dos componentes que contienen compuestos que comprenden grupos isocianato y alcoxisililo como componentes de reticulación. El uso de estos poliisocianatos especiales da como resultado recubrimientos con mayor resistencia al agua y alto brillo.

También se han mencionado poliisocianatos modificados hidrofílicamente y, por tanto, que pueden ser emulsificados más fácilmente, que contienen grupos alcoxisilano como componentes de reticulación para dispersiones acuosas de recubrimiento y adhesivas de dos componentes (por ejemplo, el documento EP-A 0 949 284).

40 Recientemente, se han propuesto productos de reacción de poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos con N,N-bis-(trialcoxisililpropil)-aminas como componentes de reticulación para mejorar la resistencia al rayado de barnices y acabados termoendurecibles de 2 componentes a base de disolvente para automóviles (documento EP-A 1 273 640).

45 El documento US5081200 divulga un recubrimiento que contiene un producto de reacción de diisocianato y un mercaptosilano. El documento EP2450386 divulga recubrimientos que contienen resinas terminadas en silano. El documento WO2014037265 divulga agentes de unión con funciones silano con una estructura de tiouretano.

50 El documento WO 2009/156148 describe productos de reacción de compuestos con funciones isocianato con cantidades estequiométricas insuficientes de mercaptosilanos como agentes reticulantes para barnices de automóviles en la producción en serie de OEM o en el repintado de autos.

55 Lo que tienen en común todas estas mezclas de poliisocianatos que contienen grupos silano es que se producen por conversión proporcional de poliisocianatos o prepolímeros de poliisocianato no modificados con silanos con funciones orgánicas que contienen grupos reactivos a los grupos isocianato, por ejemplo, silanos con funciones mercapto, aminoalquilsilanos primarios, aminoalquilsilanos secundarios sustituidos con N-alquilo o ésteres de ácido aspártico con funciones alcoxisilano.

60 Sin embargo, tal modificación conduce inevitablemente a una reducción de la funcionalidad media del isocianato en relación con la de los poliisocianatos de partida utilizados, lo que tiene un efecto mayor cuanto mayor es el contenido de silano deseado en el producto de reacción. En la práctica, sin embargo, los reticulantes de poliisocianato con la mayor funcionalidad de isocianato posible son deseables en las aplicaciones mencionadas, como barnices o adhesivos, para conseguir una alta densidad de red.

65 Además, la viscosidad de los productos también aumenta drásticamente a medida que aumenta el grado de modificación, es decir, el contenido de grupo silano, debido a los grupos tiouretano y, en particular, urea introducidos en la molécula,

razón por la cual los poliisocianatos que contienen grupos silano conocidos hasta la fecha sólo pueden utilizarse generalmente en forma disuelta utilizando cantidades considerables de disolventes orgánicos.

Una excepción de lo anterior son los poliisocianatos que contienen grupos alofanato y silano descritos en los documentos EP-A 2 014 692 y EP-A 2 305 691, que se obtienen haciendo reaccionar hidroxietanos o hidroxiamidas que contienen grupos silano con cantidades en exceso de diisocianatos monoméricos y que tienen viscosidades comparativamente bajas a pesar de sus altas funcionalidades de isocianato y altos contenidos de silano. Sin embargo, la producción de estos poliisocianatos especiales con funciones silano es muy compleja y difícil de reproducir debido a la baja estabilidad de los intermediarios de hidroxietano o hidroxiamida formados a partir de aminoalquilsilanos con carbonatos cíclicos o lactonas.

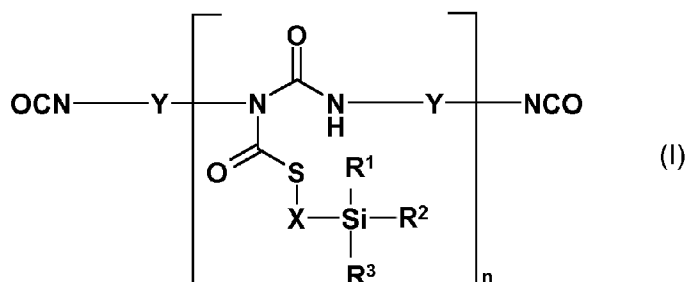
Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar nuevos poliisocianatos que contengan grupos silano que no presenten las desventajas de la técnica anterior.

Estos nuevos poliisocianatos pueden producirse de forma segura y reproducible en un proceso sencillo y tienen bajas viscosidades, especialmente con altos contenidos de grupos silano.

Este objetivo podría resolverse proporcionando los poliisocianatos con estructura de tioalofanato de acuerdo la invención descrita con más detalle a continuación y el proceso para su producción.

La presente invención se basa en la sorprendente observación de que los mercaptosilanos con cantidades en exceso de diisocianatos monoméricos pueden convertirse fácilmente en poliisocianatos de tioalofanato estables en almacenamiento y de color claro, que se caracterizan por viscosidades extremadamente bajas incluso a altos grados de conversión y altos contenidos de silano.

La presente invención se refiere a tioalofanatos que contienen grupos silano de la fórmula general (I)



en la que

R^1 , R^2 y R^3

son grupos idénticos o diferentes y cada uno de ellos es un grupo saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o un grupo aromático o aralifático sustituido opcionalmente, de hasta 18 átomos de carbono, que puede contener opcionalmente hasta 3 heteroátomos de la serie que comprende oxígeno, azufre y nitrógeno,

X

representa un grupo orgánico lineal o ramificado con al menos 2 átomos de carbono,

Y

denota un grupo lineal o ramificado, alifático o cicloalifático, aralifático o aromático que tiene hasta 18 átomos de carbono y

n

representa un número entero de 1 a 20.

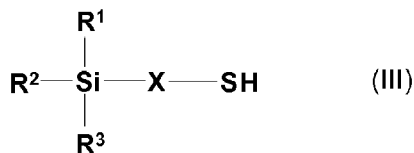
La invención también se refiere a un método para la producción de dichos tioalofanatos que contienen grupos silano haciendo reaccionar

A) al menos un diisocianato monomérico de la fórmula general (II)



en la que Y denota un grupo lineal o ramificado, alifático o cicloalifático, aralifático o aromático que tiene hasta 18 átomos de carbono, con

B) mercaptosilanos de la fórmula general (III)



en la que

R¹, R², R³ y X representan lo que se indica anteriormente,

en una proporción equivalente de grupos isocianato y grupos mercapto de 2: 1 a 40: 1.

Por último, también se refiere al uso de tioalfanatos que contienen grupos silano como componentes de partida en la producción de plásticos de poliuretano, en particular como componentes de reticulación o constituyente de los componentes de reticulación para polioles y/o poliaminas en barnices y recubrimientos de poliuretano y/o poliurea de dos componentes.

Los compuestos de partida A) adecuados para el proceso de acuerdo con la invención son cualquiera entre diisocianatos con grupos isocianato alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos que pueden producirse mediante cualquier método, por ejemplo por fosgenación o por una ruta sin fosgeno, por ejemplo, por escisión de uretano.

Los diisocianatos adecuados son, por ejemplo, los de la fórmula general (II)

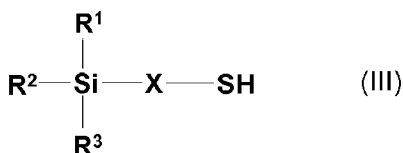


en la que Y representa un grupo alifático o cicloalifático, lineal o ramificado, que tiene hasta 18 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 18 átomos de carbono, o un grupo aromático o aralifático sustituido opcionalmente que tiene hasta 18 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 18 átomos de carbono, como por ejemplo 1,4-diisocianatobutano, 1,5-diisocianatopentano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,8-diisocianatooctano, 1,9-diisocianatononano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianato-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metilciclohexano, 1,3-diisocianato-4-metilciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianometilciclohexano (diisocianato de isoforona; IPDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianometilciclohexano, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodociclohexilmetano (H₁₂-MDI), 1,3- y 1,4-bis(isocianometil)ciclohexano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildociclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildociclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-2,2',5,5'-tetra-metil-1,1'-bi(ciclohexilo), 1,8-diisocianato-p-mentano, 1,3-diisocianatoadamantano, 1,3-dimetil-5,7-diisocianatoadamantano, 1,3- y 1,4-bis(isocianato-metil)benceno, 1,3- y 1,4-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno (TMXDI), carbonato de bis(4-(1-isocianato-1-metiletil)fenilo), 1,3- y 1,4-fenileno diisocianato, 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato y cualquier mezcla de estos isómeros, difenilmetano-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato y naftileno-1,5-diisocianato y cualquier mezcla de estos diisocianatos. Otros diisocianatos también adecuados pueden encontrarse, por ejemplo, en la publicación de la revista *Annalen der Chemie* Vol. 562 (1949) pág. 75, 136 de Justus Liebig.

Como componente de partida A) se prefieren particularmente los diisocianatos de la fórmula general (II), en los que Y representa un grupo alifático o cicloalifático, lineal o ramificado, con 5 a 13 átomos de carbono.

Los componentes de partida A) particularmente preferidos para el método de acuerdo con la invención son 1,5-diisocianatopentano, 1,6-diisocianatohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianometilciclohexano, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodociclohexilmetano o cualquier mezcla de estos diisocianatos.

Los componentes de partida B) para el método de acuerdo con la invención son cualquiera entre mercaptosilanos de la fórmula general (III)



en la que

R^1 , R^2 y R^3

son grupos idénticos o diferentes y cada uno de ellos es un grupo saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o un grupo aromático o aralifático sustituido opcionalmente, de hasta 18 átomos de carbono, que puede contener opcionalmente hasta 3 heteroátomos de la serie que comprende oxígeno, azufre y nitrógeno, y

X

representa un grupo orgánico lineal o ramificado con al menos 2 átomos de carbono.

Mercaptosilanos B) adecuados son, por ejemplo, 2-mercaptoetiltrimetilsilano, 2-mercaptoetilmetildimetoxisilano, 2-mercaptoetiltrimetoxisilano, 2-mercaptoetiltrietoxisilano, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano, 3-mercaptopropildimetildimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildietoxisilano, 3-mercaptopropiltrietoxisilano, 3-mercaptopropiletildimetoxisilano, 3-mercaptopropiletildietoxisilano y/o 4-mercaptobutyltrimetoxisilano.

Los mercaptosilanos B) preferidos para el método de acuerdo con la invención son los de la fórmula general (III), en la que

R^1 , R^2 y R^3

son grupos idénticos o diferentes y cada uno de ellos es un grupo saturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático con hasta 6 átomos de carbono, que puede contener opcionalmente hasta 3 átomos de oxígeno, y

X

representa un grupo alquileo lineal o ramificado con 2 a 10 átomos de carbono.

Los mercaptosilanos B) son, preferentemente, los de la fórmula general (III), en la que

R^1 , R^2 y R^3

son cada uno grupos alquilo que contienen hasta 6 átomos de carbono y/o grupos alcoxi que contienen hasta 3 átomos de oxígeno, con la condición de que al menos uno de los grupos R^1 , R^2 y R^3 sea un grupo alcoxi de este tipo, y

X

representa un residuo de propileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

Los mercaptosilanos B) son, con la mayor preferencia, los de la fórmula general (III), en la que

R^1 , R^2 y R^3

son grupos idénticos o diferentes y son cada uno metilo, metoxi o etoxi, con la condición de que al menos uno de los grupos R^1 , R^2 y R^3 sea un grupo metoxi o etoxi, y

X

representa un residuo de propileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

Para llevar a cabo el método de acuerdo con la invención, los diisocianatos A) se mezclan con los mercaptosilanos B) a temperaturas de 20 a 200 °C, preferentemente de 40 a 160 °C, manteniendo una relación equivalente de grupos isocianato a grupos mercapto a tioalfanatos de 2: 1 a 40: 1, preferentemente de 4: 1 a 30: 1, de más preferentemente 6: 1 a 20: 1.

El método de acuerdo con la invención puede realizarse sin catalización como alofanación inducida térmicamente. Sin embargo, es preferible utilizar catalizadores adecuados para acelerar la reacción de alofanación. Los catalizadores de alofanación habituales conocidos son, por ejemplo carboxilatos metálicos, quelatos metálicos o aminas terciarias del tipo descrito en el documento GB-A-0 994 890, agentes alquilantes del tipo descrito en el documento US-A-3 769 318 o ácidos fuertes, como los descritos a modo de ejemplo en el documento EP-A-0 000 194.

Los catalizadores de alofanación adecuados son, en particular, compuestos de zinc, como estearato de zinc (II), octanoato de zinc (II), 2-etil-1-hexanoato de zinc (II), naftenato de zinc (II) o acetilacetato de zinc (II), compuestos de estaño, como octanoato de estaño (II), 2-etil-1-hexanoato de estaño (II), laurato de estaño (II), óxido de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimaleato de dibutilestaño o diacetato de dioctilestaño, compuestos de zirconio, por ejemplo octanoato de zirconio (II), dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dimaleato de dibutilestaño o diacetato de dioctilestaño. Compuestos de zirconio como zirconio (IV)-2-etil-1-hexanoato, neodecanoato de zirconio (IV), naftenato de zirconio (IV) o acetilacetato de zirconio (IV), tri(acetoacetato de etilo) de aluminio, cloruro de hierro (III), octoato de potasio, compuestos de manganeso, cobalto o níquel, así como ácidos fuertes como el ácido trifluoroacético, ácido sulfúrico, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, ácido fosfórico o ácido perclórico, o cualquier mezcla de estos catalizadores.

Catalizadores adecuados, aunque menos preferidos, para el método de acuerdo con la invención son también compuestos que, además de la reacción de alofanación, catalizan también la trimerización de grupos isocianato para formar estructuras de isocianurato. Dichos catalizadores se describen, por ejemplo, en el documento EP-A-0 649 866, página 4, línea 7 a página 5, línea 15.

Los catalizadores preferidos para el método de acuerdo con la invención son compuestos de zinc y/o zirconio del tipo que se mencionó anteriormente. Más preferentemente el uso de octanoato de zinc (II), 2-etil-1-hexanoato de zinc (II) y/o estearato de zinc (II), octanoato de zirconio (IV), 2-etil-1-hexanoato de zirconio (IV) y/o neodecanoato de zirconio (IV).

Estos catalizadores se utilizan en el método de acuerdo con la invención, en el caso de hacerlo, en una cantidad de 0,001 a 5 % en peso, preferentemente de 0,005 a 1 % en peso, basándose en el peso total de los compuestos reactivos A) y B) y pueden añadirse tanto antes del inicio de la reacción como en cualquier momento durante la misma.

El método de acuerdo con la invención se realiza preferentemente sin disolventes. Sin embargo, si es necesario, también pueden utilizarse disolventes adecuados que sean inertes para los grupos reactivos de los componentes de partida. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, los disolventes de pintura habituales conocidos *per se*, como por ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de monometilo o éter etílico de etilenglicol, acetato de 1-metilpropil-2-acetato, acetato de 3-metoxi-n-butilo, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, clorobenceno, gasolina blanca, aromáticos altamente sustituidos, como los que se conocen con los nombres Solventnaphtha, Solvesso®, Isopar®, Nappar® (de Deutsche EXXON CHEMICAL GmbH, Colonia, Alemania) y Shellsol® (de Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn, Alemania), pero también disolventes como diacetato de propilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, éter dimetílico de dipropilenglicol, acetato de éter etílico y butílico de dietilenglicol, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, o cualquier mezcla de dichos disolventes.

En una posible realización, en el método de acuerdo con la invención, el diisocianato de partida A) o una mezcla de diferentes diisocianatos de partida se introduce opcionalmente bajo gas inerte, como nitrógeno, y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado del tipo mencionado a una temperatura de entre 20 y 100°C. A continuación, se añade el mercaptosilano B) o una mezcla de diferentes mercaptosilanos en la cantidad indicada anteriormente y se ajusta la temperatura de reacción para la tiouretanización a una temperatura de 30 a 120 °C, preferentemente de 50 a 100 °C, si es necesario mediante una acción preparatoria adecuada (calentamiento o enfriamiento). Tras la reacción de tiouretanización, es decir, cuando se ha alcanzado el contenido de NCO teórico correspondiente a una conversión completa de los grupos isocianato y mercapto, puede iniciarse la tioalofanación, por ejemplo sin la adición de un catalizador, calentando la mezcla de reacción a una temperatura de 120 a 200 °C. Preferentemente, sin embargo, se utilizan catalizadores adecuados del tipo mencionado anteriormente para acelerar la reacción de tioalofanación, por lo que, dependiendo del tipo y la cantidad de catalizador utilizado, las temperaturas en el intervalo de 60 a 140 °C, preferentemente de 70 a 120 °C, son suficientes para llevar a cabo la reacción.

En otra posible realización del método de acuerdo con la invención, el catalizador que también puede utilizarse se añade al componente de diisocianato A) y/o al componente de silano B) antes de que comience la reacción propiamente dicha. En este caso, los grupos tiouretano de formación intermedia reaccionan espontáneamente para formar la estructura de tioalofanato deseada. En este tipo de proceso de reacción en una sola etapa, los diisocianatos de partida A), que pueden contener el catalizador, se introducen opcionalmente bajo gas inerte, como nitrógeno, y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado del tipo mencionado, generalmente a temperaturas en el intervalo de 60 a 140 °C, preferentemente de 70 a 120 °C, que son óptimas para la tioalofanación, y se hacen reaccionar con el componente de silano B), que puede contener el catalizador.

Sin embargo, también es posible añadir el catalizador a la mezcla de reacción en cualquier momento durante la reacción de tiouretanización. En esta realización del método de acuerdo con la invención, se establece generalmente una temperatura en el intervalo de 30 a 120 °C, preferentemente de 50 a 100 °C, para la reacción de tiouretanización pura que tiene lugar antes de la adición del catalizador. Tras añadir un catalizador adecuado, la reacción de tioalofanación se lleva a cabo finalmente a temperaturas de 60 a 140 °C, preferentemente de 70 a 120 °C.

En el método de acuerdo con la invención, el progreso de la reacción puede controlarse, por ejemplo, mediante la determinación titrimétrica del contenido de NCO. Una vez alcanzado el contenido de NCO deseado, cuando el grado de tioalofanación (es decir, el porcentaje de grupos tiouretano convertidos en grupos tioalofanato, que se forman como

intermediarios a partir de los grupos mercapto del componente B), que puede calcularse a partir del contenido de NCO) de la mezcla de reacción es de al menos el 70 %, preferentemente de al menos el 90 %, más preferentemente, la reacción se detiene tras la tioalofanación completa. En el caso del control puramente térmico de la reacción, esto puede lograrse enfriando la mezcla de reacción a temperatura ambiente, por ejemplo. Sin embargo, en el uso conjunto preferido de un catalizador de tioalofanación del tipo mencionado, la reacción se detiene generalmente mediante la adición de venenos catalíticos adecuados, por ejemplo cloruros ácidos como el cloruro de benzoilo o el dicloruro de isoftaloilo.

Preferentemente, la mezcla de reacción se libera entonces de los componentes volátiles (diisocianatos monoméricos en exceso, cualquier disolvente utilizado y, si no se utiliza veneno catalizador, cualquier catalizador activo) mediante destilación en capa fina en alto vacío, por ejemplo a una presión inferior a 1,0 mbar, preferentemente inferior a 0,5 mbar, incluso más preferentemente inferior a 0,2 mbar, en las condiciones más suaves posibles, por ejemplo a una temperatura de 100 a 200 °C, preferentemente de 120 a 180 °C.

Los destilados resultantes, que también pueden contener, además de los diisocianatos monoméricos de partida sin reaccionar, catalizadores activos si no se utiliza un veneno catalítico, pueden utilizarse fácilmente para una nueva oligomerización.

En otra realización del método de acuerdo con la invención, los componentes volátiles mencionados se separan del producto de oligomerización mediante extracción con disolventes adecuados que sean inertes a los grupos isocianato, por ejemplo hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos como pentano, hexano, heptano, ciclopentano o ciclohexano. Independientemente del tipo de elaboración, los productos del método de acuerdo con la invención son poliisocianatos de tioalofanato transparentes, prácticamente incoloros, que generalmente tienen números de color inferiores a 120 APHA, preferentemente inferiores a 80 APHA, más preferentemente inferiores a 60 APHA, y un contenido de NCO de 2,0 a 18,0 % en peso, preferentemente de 7,0 a 17,0 % en peso, más preferentemente de 10,0 a 16,0 % en peso. Dependiendo del grado de conversión y del catalizador de tioalofanación utilizado, la funcionalidad NCO media es generalmente de 1,8 a 3,0, preferentemente de 1,8 a 2,5, incluso más preferentemente de 1,9 a 2,0.

Los poliisocianatos de tioalofanato de acuerdo con la invención son materiales de partida valiosos para la producción de poliuretano y/o plásticos de poliurea mediante el proceso de poliadición de isocianato.

Debido a su baja viscosidad, pueden utilizarse sin disolventes, pero también pueden diluirse sin enturbiar con disolventes convencionales si es necesario, por ejemplo los disolventes de pintura inertes mencionados anteriormente que también pueden utilizarse en el proceso de acuerdo con la invención.

Los poliisocianatos de tioalofanato que contienen grupos silano de acuerdo con la invención son excelentemente adecuados como componentes de reticulación o constituyentes de los componentes de reticulación para recubrimientos de poliuretano de dos componentes en los que están presentes como compuestos de polihidroxilo los polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de policarbonato y/o polioles de poliácido habituales como reactivos para los poliisocianatos. Los reactivos particularmente preferidos para los productos del método de acuerdo con la invención son poliácidos que contienen grupos hidroxilo, es decir, polímeros o copolímeros de ésteres alquílicos del ácido metacrílico, opcionalmente con estireno u otros monómeros insaturados olefinicamente copolimerizables.

En general, los agentes de recubrimiento formulados con poliisocianatos de tioalofanato que contienen los grupos silano de acuerdo con la invención, a los que se pueden incorporar los auxiliares y aditivos habituales en el ámbito de los recubrimientos, como agentes niveladores, pigmentos de color, cargas o agentes mateantes, tienen buenas propiedades de recubrimiento incluso cuando se secan a temperatura ambiente. Pero, como se entenderá, también pueden secarse en condiciones forzadas a temperaturas elevadas o mediante calcinado a temperaturas de hasta 260 °C.

Para controlar la velocidad de curado, pueden utilizarse catalizadores adecuados en la formulación de los agentes de recubrimiento, por ejemplo los catalizadores utilizados habitualmente en la química de isocianatos, como las terc-aminas como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N-endoetilenepiperazina, N-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilaminociclohexano, N,N'-dimetilpiperazina o sales metálicas como cloruro de hierro(III), cloruro de zinc, 2-etilcaproato de zinc, octanoato de estaño (II), etilcaproato de estaño (II), dilaurato de dibutilestano (IV), 2-etilhexanoato de bismuto (III), octoato de bismuto (III) o glicolato de molibdeno. Además, también pueden utilizarse catalizadores para acelerar la hidrólisis y condensación de los grupos alcoxisilano o su reacción con los grupos hidroxilo de los componentes de poliol utilizados como aglutinantes. Además de los catalizadores de isocianato mencionados anteriormente, los catalizadores también incluyen ácidos como el ácido p-toluenosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido acético, ácido trifluoroacético y fosfato de dibutilo, bases como las amidinas sustituidas en N, como 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) y 1,5-diazabicyclo[5.4.0]undeca-7-eno (DBU), pero también sales metálicas o compuestos organometálicos, como el titanato de tetraisopropilo, titanato de tetrabutilo, acetilacetato de titanio (IV), acetilacetato de aluminio, triflato de aluminio o triflato de estaño.

Por supuesto, los poliisocianatos de tioalofanato que contienen grupos silano de acuerdo con la invención también se pueden utilizar en una forma bloqueada con agentes bloqueantes conocidos *per se* en la química de poliuretano en combinación con los aglutinantes de recubrimiento o componentes aglutinantes de recubrimiento mencionados anteriormente en el sentido de sistemas de calcinado PUR de un componente. Los agentes bloqueantes adecuados son,

por ejemplo, ésteres dietílicos del ácido malónico, ésteres acetoacéticos, cetonas cíclicas activadas, como el éster ciclopentanona-2-carboximetil y el éster carboxietil, oxima de acetona, oxima de butanona, ε-caprolactama, 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, bencil-terc-butilamina o cualquier mezcla de estos agentes bloqueantes.

Los productos del proceso de acuerdo con la invención también pueden combinarse con poliaminas, como los derivados del ácido poliaspártico conocidos a partir del documento EP-B 0 403 921, o con poliaminas cuyos grupos amino están presentes en forma bloqueada, como las policetaminas, las polialdiminas o los oxazolanos. Bajo la influencia de la humedad, estos grupos amino bloqueados dan lugar a grupos amino libres y, en el caso de los oxazolanos, también a grupos hidroxilo libres, que reaccionan por reticulación con los grupos isocianato de los poliisocianatos de tioalofanato que contienen grupos silano.

Los poliisocianatos de tioalofanato que contienen grupos silano de acuerdo con la invención también son adecuados como componentes de reticulación para aglutinantes o componentes aglutinantes presentes disueltos o dispersos en agua con grupos reactivos frente a grupos isocianato, en particular grupos hidroxilo alcohólicos, en la producción de sistemas acuosos de poliuretano de dos componentes. Debido a su baja viscosidad, pueden utilizarse como tales, es decir, en forma hidrófoba, o en forma modificada hidrófilamente de acuerdo con métodos conocidos, por ejemplo de acuerdo con los documentos EP-B 0 540 985, EP-B 0 959 087 o EP-B 1 287 052.

Si procede, los sistemas de recubrimiento formulados con los poliisocianatos de tioalofanato que contienen grupos silano de acuerdo con la invención pueden contener también cualquier otro compuesto de silano hidrolizable, como, por ejemplo tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, (3-glicidiloxipropil)metildietoxisilano, (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano, feniltrimetoxisilano o feniltriethoxisilano o mezclas de tales compuestos de silano se añaden como reactivos.

En todos los usos de los poliisocianatos de tioalofanato de la invención descritos anteriormente, pueden utilizarse tanto solos como en mezcla con cualquier otro poliisocianato con grupos isocianato alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, en particular, se utilizan como componentes de isocianato los poliisocianatos de pintura conocidos con estructura de uretdiona, isocianurato, iminooxadiazinediona, uretano, alofanato, biuret y/o triona de oxadiazina, como se describe, por ejemplo, en Laas et al., *J. Prakt. Chem.* 336, 1994, 185-200, los documentos DE-A 1 670 666, DE-A 3 700 209, DE-A 3 900 053, EP-A 0 330 966, EP-A 0 336 205, EP-A 0 339 396 y EP-A 0 798 299. En particular, dichas mezclas en las que los tioalofanatos de acuerdo con la invención asumen el papel de un diluyente reactivo para poliisocianatos de recubrimiento generalmente de mayor viscosidad, debido a su muy baja viscosidad, muestran la ventaja de contenidos y funcionalidades de isocianato considerablemente más altos con contenidos de silano comparables en comparación con los poliisocianatos con funciones silano previamente conocidos de la técnica anterior, mientras que al mismo tiempo tienen viscosidades significativamente más bajas.

Por consiguiente, también es objeto de la invención utilizar los poliisocianatos de tioalofanato que contienen grupos silano de acuerdo con la invención para mezclarlos con poliisocianatos con grupos isocianato con enlaces alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, que tienen una estructura de uretdiona, isocianurato, iminooxadiazinediona, uretano, alofanato, biuret y/o oxadiazina triona, así como las mezclas de poliisocianatos resultantes que contienen grupos silano propiamente dichos.

En los barnices y recubrimientos de poliuretano y/o poliurea de dos componentes que contienen los poliisocianatos de tioalofanato de acuerdo con la invención como componentes de reticulación o constituyentes de los componentes de reticulación para polioles y/o poliaminas, los reactivos suelen estar presentes en cantidades de manera que contienen de 0,5 a 3, preferentemente de 0,6 a 2,0, más preferentemente de 0,8 a 1,6 grupos reactivos de isocianato opcionalmente bloqueados por cada grupo isocianato opcionalmente bloqueado.

Sin embargo, si es necesario, las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención también pueden mezclarse en cantidades subordinadas con aglutinantes de pintura no funcionales para conseguir propiedades muy especiales, por ejemplo como aditivo para mejorar la adherencia.

Todos los sustratos, como metal, madera, vidrio, piedra, materiales cerámicos, hormigón, plásticos duros y flexibles, textiles, cuero y papel, pueden considerarse sustratos para los recubrimientos formulados mediante los poliisocianatos de tioalofanato que contienen grupos silano de acuerdo con la invención, que también pueden estar provistos de imprimaciones convencionales antes del recubrimiento.

Otros objetivos de la presente invención son, por tanto, agentes de recubrimiento que contienen los poliisocianatos de tioalofanato que contienen grupos silano de acuerdo con la invención, así como los sustratos recubiertos con estos agentes de recubrimiento.

Ejemplos

A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes se refieren al peso.

El contenido de NCO se determinó por titulación conforme a la norma DIN EN ISO 11909.

5 El contenido residual de monómero se midió mediante cromatografía de gases con un patrón interno de acuerdo con la norma DIN EN ISO 10283.

Todas las mediciones de viscosidad se realizaron con un reómetro Physica MCR 51 de Anton Paar Germany GmbH (DE), de conformidad con la norma DIN EN ISO 3219.

10 Los números de color Hazen se determinaron con un colorímetro LICO 400 de Hach Lange GmbH, Düsseldorf.

15 Los contenidos (% en mol) de los productos derivados isocianato tiouretano, tioalfanato e isocianurato formados en las condiciones del método de acuerdo con la invención se calcularon a partir de las integrales de los espectros de RMN de ^{13}C desacoplados del protocolo (registrados en un dispositivo Bruker DPX-400) y se relacionan en cada caso con la suma de los grupos tiouretano, tioalfanato e isocianurato presentes. Los elementos estructurales individuales tienen los siguientes desplazamientos químicos (en ppm): tiouretano: 166,8; tioalfanato: 172,3 y 152,8; isocianurato: 148,4.

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención):

20 Se colocaron 1008 g (6 mol) de diisocianato de hexametileno (HDI) a una temperatura de 80 °C bajo nitrógeno seco y se agitó y se añadieron 196 g (1,0 mol) de mercaptopropiltrimetoxisilano durante 30 min. La mezcla de reacción se siguió agitando a 80 °C hasta que se alcanzó el contenido de NCO del 38,4 % correspondiente a la tiouretanización completa después de aproximadamente 6 horas.

25 En este punto, se tomó una muestra de la mezcla de reacción y se determinó la composición mediante RMN de ^{13}C . Después, sólo estuvieron presentes grupos tiouretano. El espectro de RMN de ^{13}C no mostró señales de grupos tioalfanato o isocianurato.

30 La reacción de tioalfanación se inició añadiendo 0,1 g de 2-etil-1-hexanoato de zinc (II) como catalizador a la mezcla de reacción a 80 °C, en donde la temperatura subió a 85 °C debido al inicio exotérmico de la reacción. La agitación continuó a 85 °C hasta que el contenido de NCO descendió al 34,9 %, aproximadamente 1 h después de la adición del catalizador. La reacción se detuvo añadiendo 0,1 g de ácido ortofosfórico y el HDI monomérico sin reaccionar se separó a una temperatura de 130 °C y una presión de 0,1 mbar en un evaporador de película fina. Se obtuvieron 538 g de una mezcla de poliisocianato transparente prácticamente incolora, con las siguientes características y composición:

Contenido de NCO:	14,4 %
Monómeros HDI:	0,08 %
Viscosidad (23 °C):	291 mPa
tiouretano:	0,0 % en mol
Tioalfanato:	91,2 % en mol
Grupos isocianurados:	8,8 % en mol

35

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención):

40 Se cargaron 1008 g (6 mol) de diisocianato de hexametileno (HDI) a una temperatura de 80 °C bajo nitrógeno seco y agitación y se añadieron 0,1 g de 2-etil-1-hexanoato de zinc (II) como catalizador. Durante aproximadamente 30 min, se añadieron 196 g (1,0 mol) de mercaptopropiltrimetoxisilano, en donde la temperatura de la mezcla aumentó hasta 85 °C debido al inicio exotérmico de la reacción. La mezcla de reacción se continuó agitando a 85 °C hasta que el contenido de NCO descendió al 34,9 % después de aproximadamente 2 horas. El catalizador se desactivó añadiendo 0,1 g de ácido ortofosfórico y el HDI monomérico sin reaccionar se separó a una temperatura de 130 °C y una presión de 0,1 mbar en un evaporador de película fina. Se obtuvieron 523 g de una mezcla de poliisocianato transparente prácticamente incolora, con las siguientes características y composición:

45

Contenido de NCO:	14,2 %
Monómeros HDI:	0,05 %
Viscosidad (23 °C):	249 mPa
tiouretano:	0,0 % en mol
Tioalfanato:	98,5 % en mol
Grupos isocianurados:	1,5 % en mol

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención):

De acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2, se hicieron reaccionar 1344 g (8 mol) de HDI en presencia de 0,15 g de 2-etil-1-hexanoato de zinc (II) con 196 g (1,0 mol) de mercaptopropiltrimetoxisilano a una temperatura de 85 °C hasta un contenido de NCO del 38,2 %. Después de detener la reacción con 0,15 g de ácido ortofosfórico y regenerar por destilación en un evaporador de película fina, se obtuvieron 528 g de una mezcla de poliisocianato transparente prácticamente incolora, que presentó las siguientes características y composición:

Contenido de NCO:	15,2 %
Monómeros HDI:	0,12 %
Viscosidad (23 °C):	209 mPa
tiouretano:	0,0 % en mol
Tioalfanato:	99,0 % en mol
Grupos isocianurados:	1,0 % en mol

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención):

De acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2, se hicieron reaccionar 672 g (4 mol) de HDI en presencia de 0,1 g de 2-etil-1-hexanoato de zinc (II) con 196 g (1,0 mol) de mercaptopropiltrimetoxisilano a una temperatura de 85 °C hasta un contenido de NCO del 29,0 %. Después de detener la reacción con 0,1 g de ácido ortofosfórico y regenerar por destilación en un evaporador de película fina, se obtuvieron 486 g de una mezcla de poliisocianato transparente prácticamente incolora, que presentó las siguientes características y composición:

Contenido de NCO:	12,9 %
Monómeros HDI:	0,06 %
Viscosidad (23 °C):	298 mPa
tiouretano:	0,0 % en mol
Tioalfanato:	98,3 % en mol
Grupos isocianurados:	1,7 % en mol

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención):

De acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2, se hicieron reaccionar 756 g (4,5 mol) de HDI en presencia de 0,1 g de 2-etil-1-hexanoato de zinc (II) con 294 g (1,5 mol) de mercaptopropiltrimetoxisilano a una temperatura de 85 °C hasta un contenido de NCO del 24,0 %. Después de detener la reacción con 0,1 g de ácido ortofosfórico y regenerar por destilación en un evaporador de película fina, se obtuvieron 693 g de una mezcla de poliisocianato transparente prácticamente incolora, que presentó las siguientes características y composición:

Contenido de NCO:	11,8 %
Monómeros HDI:	0,06 %
Viscosidad (23 °C):	452 mPa
tiouretano:	0,0 % en mol
Tioalfanato:	99,0 % en mol
Grupos isocianurados:	1,0 % en mol

Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención):

De acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2, se hicieron reaccionar 756 g (4,5 mol) de HDI en presencia de 0,1 g de 2-etil-1-hexanoato de zinc (II) con 357 g (1,5 mol) de mercaptopropiltriethoxisilano a una temperatura de 85 °C hasta un contenido de NCO del 22,6 %. Después de detener la reacción con 0,1 g de ácido ortofosfórico y regenerar por destilación en un evaporador de película fina, se obtuvieron 715 g de una mezcla de poliisocianato transparente prácticamente incolora, que presentó las siguientes características y composición:

Contenido de NCO:	11,3 %
-------------------	--------

Monómeros HDI:	0,21 %
Viscosidad (23 °C):	267 mPa
tiouretano:	0,0 % en mol
Tioalfanato:	98,4 % en mol
Grupos isocianurados:	1,6 % en mol

Ejemplo 7 (de acuerdo con la invención):

- 5 Se colocaron 504 g (3,0 mol) de HDI a una temperatura de 80 °C bajo nitrógeno seco y se agitó y se añadieron 588 g (3,0 mol) de mercaptopropiltrimetoxisilano durante 30 min. La mezcla de reacción se siguió agitando a 80 °C hasta que se alcanzó el contenido de NCO del 11,5 % correspondiente a la tiouretanización completa después de aproximadamente 12 horas. Se añadieron 0,1 g de 2-etil-1-hexanoato de zinc (II) como catalizador a la mezcla de reacción a 80 °C, después de lo cual la temperatura subió a 85 °C debido al inicio exotérmico de la reacción de tioalofanación. La mezcla se siguió agitando a 85 °C hasta que el contenido de NCO descendió al 3,0 % aproximadamente 4 h después de la adición del catalizador. A continuación, se detuvo la reacción añadiendo 0,1 g de ácido ortofosfórico. El resultado fue una mezcla de poliisocianato prácticamente incolora y transparente con las siguientes características y composición:

Contenido de NCO:	3,0 %
Monómeros HDI:	0,69 %
Viscosidad (23 °C):	9220 mPa
tiouretano:	23,2 % en mol
Tioalfanato:	66,6 % en mol
Grupos isocianurados:	10,2 % en mol

Ejemplo 8 (de acuerdo con la invención):

- 15 Se cargaron 1332 g (6 mol) de diisocianato de isoforona (IPDI) a una temperatura de 95 °C bajo nitrógeno seco y agitación y se añadieron 0,2 g de 2-etil-1-hexanoato de zinc (II) como catalizador. Durante aproximadamente 30 min, se añadieron 196 g (1,0 mol) de mercaptopropiltrimetoxisilano, en donde la temperatura de la mezcla aumentó hasta 103°C debido al inicio exotérmico de la reacción. La mezcla de reacción se continuó agitando a 100°C hasta que el contenido de NCO descendió al 27,4 % después de aproximadamente 5 horas. El catalizador se desactivó añadiendo 0,2 g de ácido ortofosfórico y el IPDI monomérico sin reaccionar se separó a una temperatura de 160°C y una presión de 0,1 mbar en un evaporador de película fina. Se obtuvieron 659 g de una mezcla de poliisocianato transparente de color amarillo claro, con las siguientes características y composición:

Contenido de NCO:	11,6 %
Monómeros de IPDI:	0,46 %
Viscosidad (23 °C):	11885 mPa
tiouretano:	1,3 % en mol
Tioalfanato:	93,4 % en mol
Grupos isocianurados:	4,3 % en mol

Ejemplo 9 (de acuerdo con la invención, tioalofanación térmica)

- 30 A 756 g (4,5 mol) de HDI, se añadieron 294 g (1,5 mol) de mercaptopropiltrimetoxisilano a una temperatura de 80 °C bajo nitrógeno seco y agitando durante aproximadamente 30 min. A continuación, la mezcla de reacción se calentó a 140 °C y se continuó agitando hasta que el contenido de NCO descendió al 24,0 % después de aproximadamente 5 horas. Después de la destilación en un evaporador de película fina, se obtuvieron 685 g de una mezcla de poliisocianato transparente prácticamente incolora, con las siguientes características y composición:

Contenido de NCO:	11,8 %
Monómeros HDI:	0,08 %
Viscosidad (23 °C):	447 mPa

tiouretano:	0,0 % en mol
Tioalfanato:	98,6 % en mol
Grupos isocianurados:	1,4 % en mol

Ejemplos 10 - 13 (de acuerdo con la invención) y 14 (comparación)

- 5 Se mezclaron 80 partes en peso de un poliisocianato A) a base de HDI con un contenido de NCO de 21,6 %, una funcionalidad de isocianato media de 3,5 y una viscosidad (23 °C) de 3200 mPa con 20 partes en peso del poliisocianato de tioalofanato del ejemplo 5 y se homogeneizaron agitando a 60 °C durante 30 minutos para obtener una mezcla de poliisocianato 10 con funciones de silano de acuerdo con la invención.
- 10 Las mezclas de poliisocianatos 11 a 13 con funciones silano de acuerdo con la invención se prepararon mediante el mismo método utilizando las cantidades de los mismos componentes de partida enumerados en la Tabla 1 a continuación.
- A modo de comparación, siguiendo el Ejemplo 1 del documento WO 2009/156148, se llevó a cabo una reacción sin disolventes de 79 partes en peso del poliisocianato A) descrito anteriormente basado en el contenido de HDI (NCO: 21,6 %; funcionalidad media de NCO: 3,5; Viscosidad (23 °C): 3200 mPa) con 21 partes en peso de mercaptopropiltrimetoxisilano en presencia de 500 ppm de dilaurato de dibutilestaño como catalizador para producir un trimerisato de HDI parcialmente silanizado (Ejemplo comparativo 14).
- 15
- 20 La Tabla 1 muestra las composiciones (partes en peso) y las características de las mezclas 10 a 13 de poliisocianatos con funciones silano de acuerdo con la invención y las características del poliisocianato 14 de referencia de acuerdo con el documento WO 2009/156148.

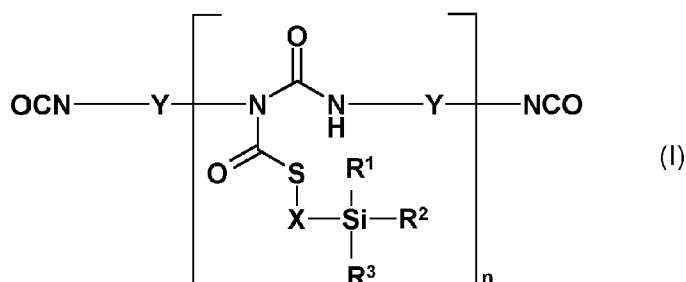
Tabla 1:

Ejemplo	10	11	12	13	14 (Comparación)
Poliisocianato HDI	80	70	60	50	-
Poliisocianato del Ejemplo 5	20	30	40	50	-
Contenido de NCO [%]	19,6	18,7	17,6	16,7	12,6
Viscosidad (23 °C) [mPa]	2240	1820	1490	1210	11800
Funcionalidad media de NCO	3,2	3,1	2,9	2,8	2,6

- 25 La comparación directa de la mezcla de poliisocianato 13 con funciones silano de acuerdo con la invención con el poliisocianato 14 de referencia de acuerdo con el documento WO 2009/156148, ambos con un contenido de grupo silano (calculado como $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; peso molar = 121 g/mol) del 13 %, demuestra de forma impresionante la clara ventaja de los productos del método de acuerdo con la invención con respecto al contenido de isocianato, la funcionalidad y la viscosidad en comparación con la técnica anterior.
- 30

REIVINDICACIONES

1. Tioalofanatos que contienen grupos silano de la fórmula general (I)



en la que

R¹, R² y R³ son grupos idénticos o diferentes y cada uno es un grupo saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o un grupo aromático o aralifático sustituido opcionalmente, de hasta 18 átomos de carbono, que puede

contener opcionalmente hasta 3 heteroátomos de la serie que comprende oxígeno, azufre y nitrógeno,

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

Y denota un grupo lineal o ramificado, alifático o cicloalifático, aralifático o aromático que tiene hasta 18 átomos de carbono

y

n representa un número entero de 1 a 20.

2. Tioalofanatos que contienen grupos silano de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** en la fórmula (I)

R¹, R² y R³ son grupos idénticos o diferentes y cada uno es un grupo saturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático con hasta 6 átomos de carbono, que puede contener opcionalmente hasta 3 átomos de oxígeno, y

X es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, y

Y y n se definen como se indica en la reivindicación 1.

3. Tioalofanatos que contienen grupos silano de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** en la fórmula (I)

R¹, R² y R³ son cada uno grupos alquilo que tienen hasta 6 átomos de carbono y/o grupos alcoxi que contienen hasta 3 átomos de oxígeno, con la condición de que al menos uno de los grupos R¹, R² y R³ sea un grupo alcoxi de este tipo, y

X representa un grupo propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-), y

Y y n se definen como se indica en la reivindicación 1.

4. Tioalofanatos que contienen grupos silano de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** en la fórmula (I)

R¹, R² y R³ son grupos idénticos o diferentes y son cada uno metilo, metoxi o etoxi, con la condición de que al menos uno de los grupos R¹, R² y R³ sea un grupo metoxi o etoxi,

X representa un grupo propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-), y

Y y n se definen como se indica en la reivindicación 1.

5. Tioalofanatos que contienen grupos silano de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados por que** en la fórmula (I)

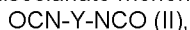
Y es un grupo alifático o cicloalifático, lineal o ramificado, que tiene de 5 a 13 átomos de carbono.

6. Tioalofanatos que contienen grupos silano de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados por que** en la fórmula (I)

Y es un grupo alifático y/o cicloalifático obtenido por eliminación de los grupos isocianato de un diisocianato seleccionado del grupo formado por 1,5-diisocianatopentano, 1,6-diisocianatoheptano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodihexilmetano.

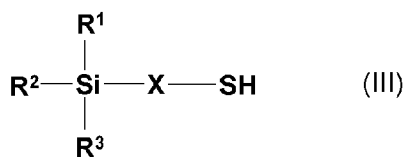
7. Método para la producción de tioalofanatos que contienen grupos silano de acuerdo con la reivindicación 1, haciendo reaccionar

A) al menos un diisocianato monomérico de la fórmula general (II)



en la que Y denota un grupo lineal o ramificado, alifático o cicloalifático, aralifático o aromático que tiene hasta 18 átomos de carbono, con

B) mercaptosilanos de la fórmula general (III)



en la que

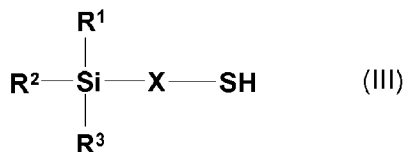
R¹, R², R³ y X se definen como se indica en la reivindicación 1

en una proporción equivalente de grupos isocianato y grupos mercapto de 2: 1 a 40: 1, en donde la reacción se termina con un grado de tioalofanación de la mezcla de reacción de al menos el 70 %, preferentemente de al menos el 90 %, con la mayor preferencia después de una tioalofanación completa, en donde el grado de tioalofanación se define como el porcentaje de grupos tiouretano que se convierten en grupos tioalofanato y se forman como intermediarios a partir de los grupos mercapto del componente B) y que puede calcularse a partir del contenido de NCO.

8. Método de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** se utilizan diisocianatos de la fórmula general (II) como componente A), en donde Y es un grupo alifático o cicloalifático, lineal o ramificado, que tiene de 5 a 13 átomos de carbono.

9. Método de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** se utilizan como componente A) 1,5-diisocianatopentano, 1,6-diisocianatohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano o cualquier mezcla de estos diisocianatos.

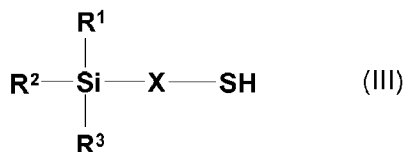
10. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado por que** el componente B) son mercaptosilanos de la fórmula general (III)



en la que

R¹, R² y R³ son grupos idénticos o diferentes y cada uno es un grupo saturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático con hasta 6 átomos de carbono, que puede contener opcionalmente hasta 3 átomos de oxígeno, y X representa un grupo alquileo lineal o ramificado con 2 a 10 átomos de carbono, o cualquier mezcla de dichos mercaptosilanos.

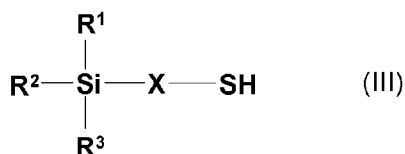
11. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado por que** el componente B) son mercaptosilanos de la fórmula general (III)



en la que

R¹, R² y R³ son cada uno grupos alquilo que tienen hasta 6 átomos de carbono y/o grupos alcoxi que contienen hasta 3 átomos de oxígeno, con la condición de que al menos uno de los grupos R¹, R² y R³ sea un grupo alcoxi de este tipo, y X representa un grupo propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-), o cualquier mezcla de dichos mercaptosilanos.

12. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado por que** el componente B) son mercaptosilanos de la fórmula general (III)



en la que

R¹, R² y R³ son grupos idénticos o diferentes y son cada uno metilo, metoxi o etoxi, con la condición de que al menos uno de los grupos R¹, R² y R³ sea un grupo metoxi o etoxi, y
X representa un grupo propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-),
o cualquier mezcla de dichos mercaptosilanos.

5

13. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 12, **caracterizado por que** la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador que acelera la formación de grupos tioalofanato, preferentemente en presencia de carboxilatos de zinc y/o zirconio.

10

14. Uso de los tioalofanatos que contienen grupos silano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como componentes de partida en la producción de plásticos de poliuretano.

15. Agentes de recubrimiento que comprenden tioalofanatos que contienen grupos silano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

15

16. Sustratos recubiertos con agentes de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 15.