

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 948 888**

51 Int. Cl.:

C08G 71/04 (2006.01)

C07D 327/04 (2006.01)

C08L 101/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2020 PCT/EP2020/053083**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2020 WO20161281**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2020 E 20702818 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2023 EP 3921361**

54 Título: **Preparación de un polímero curado que comprende grupos uretano y átomos de silicio**

30 Prioridad:

08.02.2019 EP 19156254

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

21.09.2023

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**THIEL, INDRE;
WURM, THOMAS y
RUDOLF, PETER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 948 888 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

Preparación de un polímero curado que comprende grupos uretano y átomos de silicio

5 El objeto de la presente invención es un proceso para la preparación de un polímero reticulado que comprende grupos uretano y átomos de silicio, en donde

10 a) un compuesto A) con al menos un grupo monotiocarbonato cíclico de cinco miembros y un compuesto B) con al menos un grupo amino, seleccionado entre grupos amino primarios o secundarios o grupos amino primarios o secundarios bloqueados, en lo sucesivo denominados grupos amino, y opcionalmente un compuesto C) con al menos un grupo funcional que reacciona con un grupo -SH se utilizan como materiales de partida, donde al menos uno de los compuestos utilizados como material de partida comprende un grupo funcional de silicio, y en donde los compuestos A), B) y opcionalmente C) se procesan como sigue al

15 b1) hacer reaccionar los compuestos A) y B) y opcionalmente C) bajo exclusión de agua para obtener un polímero con grupos funcionales de silicio que todavía son curables y

b2) aplicar el polímero obtenido en b1) a una superficie, hueco o plantilla tridimensional y curar los grupos funcionales de silicio con agua ambiente

o, alternativamente,

20 c1) aplicar los compuestos A) y B) y opcionalmente C) a una superficie, hueco o plantilla tridimensional y c2) hacer reaccionar los compuestos y curar los grupos funcionales de silicio con agua ambiente en un solo paso, o, alternativamente,

d1) aplicar un compuesto A) con un grupo funcional de silicio o un compuesto B) con un grupo funcional de silicio o un compuesto C) con un grupo funcional de silicio o una mezcla de dicho compuesto con otros compuestos A) a C), en la que dicha mezcla no comprende los compuestos A) y B) en combinación, a una superficie, hueco o plantilla tridimensional

25 y

d2) curar los grupos funcionales de silicio con agua ambiente y

d3) luego agregar los compuestos que faltan A), B) y opcionalmente C) y hacer reaccionar estos compuestos.

30 Antecedentes de la invención

Los poliuretanos son importantes polímeros industriales. Tienen muy buenas propiedades mecánicas y, por lo tanto, se utilizan en muchas aplicaciones técnicas, por ejemplo, como espuma o como aglutinante en revestimientos o adhesivos.

35 Los poliuretanos se han modificado con grupos sililo, que son en particular grupos alcoxisilano. Dichos poliuretanos modificados con sililo son curables por humedad y se han utilizado, por ejemplo, como aglutinante o resina de un componente en revestimientos o adhesivos.

Según el documento US 3632557, los poliuretanos terminados en silicio se obtienen haciendo reaccionar un prepolímero terminado en isocianato con un aminosilano.

40 US 4625012 y US 6355127 B1 describen el uso de isocianato-organosilanos para obtener poliuretanos modificados con sililo.

45 En WO 2012/003187 A1 se utilizan compuestos de silicio con un enlace hidrógeno-silicio y un grupo reticulable para modificar poliuretanos.

50 Existe una demanda para encontrar polímeros alternativos con grupos uretano y grupos sililo curables por humedad. Los polímeros alternativos pueden comprender, por ejemplo, heteroátomos o funcionalidades adicionales que mejoren la aplicación técnica de dichos polímeros o permitan ampliar el campo de las aplicaciones técnicas.

También existe una demanda para encontrar nuevos procesos para la preparación de poliuretanos modificados con sililo, procesos notables que no impliquen el uso de isocianatos.

55 El objeto de EP 2468791 A1 son composiciones epoxídicas que comprenden compuestos con sistemas de anillos cíclicos de cinco miembros que comprenden oxígeno y azufre.

D.D. Reynolds, D.L. Fields and D.L. Johnson, Journal of Organic Chemistry, 1961, página 5111 a 5115, describe compuestos con un sistema de anillo de monotiocarbonato cíclico de cinco miembros y reacciones de los mismos. Entre otras cosas, se menciona una reacción con un compuesto amino.

60 WO 2019/034468 A1 y WO 2019/034469 A1 se refieren a un proceso para la síntesis de compuestos con al menos un grupo monotiocarbonato.

65 WO 2019/034470 A1 y WO 2019/034473 A1 se refieren a polímeros que se obtienen por reacción de compuestos con al menos un grupo monotiocarbonato.

Era un objeto de esta invención proporcionar polímeros modificados con sililo alternativos y un proceso alternativo para la preparación de poliuretanos modificados con sililo. El proceso alternativo debería ser económico y flexible, permitiendo así la fácil preparación de poliuretanos modificados con sililo adecuados para una variedad de aplicaciones técnicas

5 Breve descripción de la invención

En consecuencia, se han encontrado un proceso y polímeros modificados con sililo que comprenden grupos uretano y tioéter.

10 La invención se refiere a un proceso para la preparación de un polímero reticulado que comprende grupos uretano y átomos de silicio, en donde

15 a) un compuesto A) con al menos un grupo monotiocarbonato cíclico de cinco miembros y un compuesto B) con al menos un grupo amino, seleccionado entre grupos amino primarios o secundarios o grupos amino primarios o secundarios bloqueados, en lo sucesivo denominados grupos amino, y opcionalmente un compuesto C) con al menos un grupo funcional que reacciona con un grupo -SH se utilizan como materiales de partida,

20 donde al menos uno de los compuestos usados como material de partida comprende un grupo funcional de silicio, y en donde los compuestos A), B) y opcionalmente C) se procesan como sigue al

b1) hacer reaccionar los compuestos A) y B) y opcionalmente C) bajo exclusión de agua para obtener un polímero con grupos funcionales de silicio que todavía son curables y

25 b2) aplicar el polímero obtenido en b1) a una superficie, hueco o plantilla tridimensional y curar los grupos funcionales de silicio con agua ambiente,

o, alternativamente,

30 c1) aplicar los compuestos A) y B) y opcionalmente C) a una superficie, hueco o plantilla tridimensional y c2) hacer reaccionar los compuestos y curar los grupos funcionales de silicio con agua ambiente en un solo paso,

o, alternativamente,

35 d1) aplicar un compuesto A) con un grupo funcional de silicio o un compuesto B) con un grupo funcional de silicio o un compuesto C) con un grupo funcional de silicio o una mezcla de dicho compuesto con otros compuestos A) a C), donde dicha mezcla no comprende los compuestos A) y B) en combinación, a una superficie, hueco o plantilla tridimensional y

40 d2) curar los grupos funcionales de silicio con agua ambiente y

d3) luego agregar los compuestos que faltan A), B) y opcionalmente C) y hacer reaccionar estos compuestos.

En otro aspecto, la invención se refiere a revestimientos, materiales sellados o cuerpos moldeados que se pueden obtener mediante el proceso, tal como se define en este documento.

35 En otro aspecto, la invención se refiere a un polímero derivado de los compuestos A), B) y opcionalmente C) que comprende de 0,001 a 0,3 mol de silicio por 100 g del polímero.

40 En otro aspecto, la invención se refiere a un compuesto que comprende uno o dos grupos monotiocarbonato cíclicos de cinco miembros y un grupo alcoxisilano $-SiR^{1s}R^{2s}R^{3s}$.

Descripción detallada de la invención

45 Para el compuesto A)

El compuesto A) comprende al menos un grupo monotiocarbonato cíclico de cinco miembros.

50 El grupo monotiocarbonato cíclico de cinco miembros es un sistema de anillo con 5 miembros, tres de ellos son del monotiocarbonato $-O-C(=O)-S-$ y los otros dos miembros son átomos de carbono que cierran el ciclo de cinco miembros.

El compuesto A) puede ser un compuesto de bajo peso molecular o un compuesto polimérico y puede comprender, por ejemplo, hasta 1000, en particular hasta 500, preferiblemente hasta 100 grupos monotiocarbonato cíclicos de cinco miembros.

55 En una realización preferida, el compuesto A) comprende de uno a tres grupos monotiocarbonato cíclicos.

En una realización más preferida, el compuesto A) comprende uno o dos grupos monotiocarbonato cíclicos de cinco miembros.

60 Los compuestos A) preferidos tienen un peso molecular de hasta 10000 g/mol, en particular hasta 5000 g/mol y en particular hasta 1000 g/mol. Los más preferidos son los compuestos A) que tienen un peso molecular de hasta 500 g/mol.

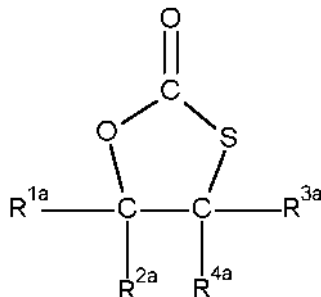
Los compuestos A) pueden comprender otros grupos funcionales, por ejemplo, grupos no aromáticos, etilénicamente insaturados, grupos éter, grupos tioéter o grupos éster carboxílico o un grupo funcional silicio.

65 En una realización preferida, los compuestos A) no comprenden otros grupos funcionales que grupos monotiocarbonato

cíclico, grupos no aromáticos, etilénicamente insaturados, grupos éter, grupos tioéter o grupos éster carboxílico o grupos funcionales de silicio.

Los compuestos A) preferidos son compuestos de la fórmula (I)

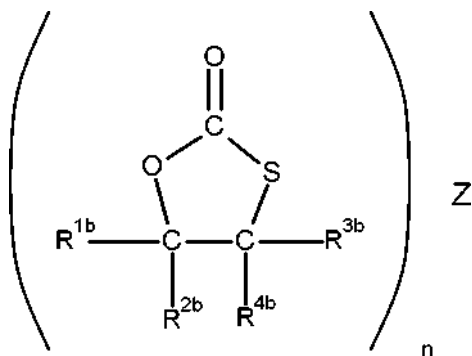
5



representando R^{1a} a R^{4a} , independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo orgánico con hasta 50 átomos de carbono, donde, alternativamente, R^{2a} , R^{4a} y los dos átomos de carbono del grupo tiocarbonato también pueden formar juntos un anillo de carbono de cinco a diez miembros;

10

o compuestos de la fórmula (II)



15

representando R^{1b} a R^{4b} , independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo orgánico con hasta 50 átomos de carbono, donde, alternativamente, R^{2b} , R^{4b} y los dos átomos de carbono del grupo monotiocarbonato también pueden formar juntos un anillo de carbono de cinco a diez miembros, y uno de los grupos R^{1b} a R^{4b} siendo un grupo de unión a Z, n representando un número entero de al menos 2, y Z representando un grupo orgánico n-valente.

20

A los compuestos A) de la fórmula (I)

Los compuestos A) de la fórmula (I) tienen únicamente un grupo monotiocarbonato cíclico de cinco miembros.

25

En caso de que cualquiera de R^{1a} a R^{4a} represente un grupo orgánico, dicho grupo orgánico es preferiblemente un grupo orgánico con hasta 30, más preferiblemente hasta 20 átomos de carbono. En otra realización preferida, R^{2a} y R^{4a} no forman un anillo de carbono de cinco a diez miembros junto con los dos átomos de carbono del grupo tiocarbonato.

30

En caso de que cualquiera de R^{1a} a R^{4a} represente un grupo orgánico, dicho grupo orgánico puede comprender heteroátomos y grupos funcionales como se enumeran anteriormente. En particular, puede comprender oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio y cloruro. R^{1a} a R^{4a} pueden contener oxígeno, por ejemplo, en forma de grupos éter, grupos hidroxilo, grupos aldehído, grupos ceto o grupos carboxi. En una realización preferida, el grupo orgánico es un grupo orgánico alifático de hasta 30 átomos de carbono que puede comprender oxígeno, nitrógeno o cloruro, en particular oxígeno.

35

El término "halogenuro", como se usa en este documento, es el nombre trivial de un átomo de halógeno unido covalentemente, preferiblemente un átomo de Cl.

40

El término "cloruro", como se usa en este documento, es el nombre trivial de un átomo de Cl unido covalentemente.

45

En una realización más preferida, el grupo orgánico se selecciona de un grupo alquilo, de un grupo $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^{5a}$ o un grupo $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{6a}$ o un grupo $-\text{CH}_2-\text{NR}^{7a}\text{R}^{8a}$ siendo R^{5a} a R^{8a} un grupo orgánico con hasta 30 átomos de carbono, preferiblemente hasta 20 átomos de carbono. En particular, R^{5a} a R^{8a} representan un grupo alifático o aromático, que puede comprender oxígeno, por ejemplo, en forma de grupos éter. En una realización preferida, R^{5a} a R^{8a} representan un grupo hidrocarburo alifático, como un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi o un grupo polialcoxi.

En una realización más preferida, R^{5a} a R^{8a} representan un grupo hidrocarburo alifático, en particular un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono.

En una realización más preferida, el grupo orgánico es un grupo -CH₂-O-R^{5a} o un grupo -CH₂-O-C(=O)-R^{6a}.

5

Preferiblemente, dos de los cuatro R^{1a} a R^{4a} en la fórmula (I) representan hidrógeno, y los restantes grupos R^{1a} a R⁴ representan un grupo orgánico.

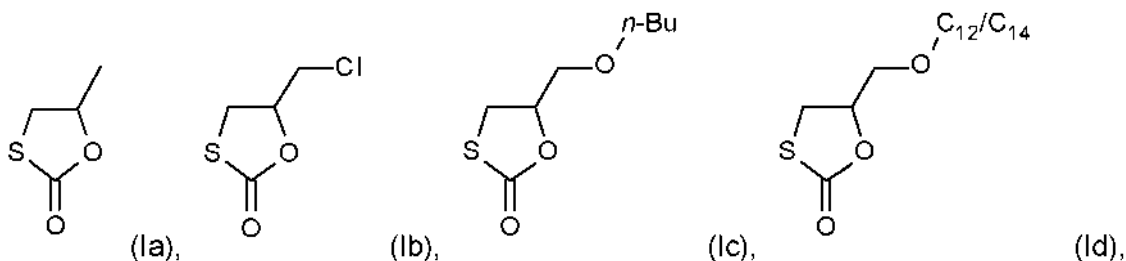
10

Más preferiblemente, dos o tres de R^{1a} a R^{4a} en la fórmula (I) representan hidrógeno, y los restantes grupos R^{1a} a R⁴ representan un grupo orgánico.

15

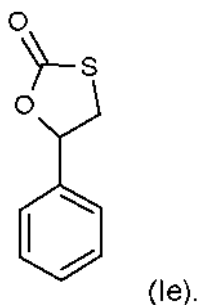
Lo más preferiblemente, tres de R^{1a} a R^{4a} en la fórmula (I) representan hidrógeno, y el grupo restante de R^{1a} a R⁴ representa un grupo orgánico. En una realización preferida, R^{1a} o R^{2a} es el grupo restante que representa un grupo orgánico.

Como compuestos preferidos A) con un grupo monotiocarbonato cíclico de cinco miembros se pueden mencionar, por ejemplo, compuestos A) de fórmulas



20

O



25

El sustituyente "C₁₂/C₁₄" significa un sustituyente derivado de alcohol graso C₁₂/C₁₄.

Los compuestos A) de la fórmula (II).

30

Los compuestos A) de la fórmula (II) tienen al menos dos grupos monotiocarbonato cíclicos de cinco miembros.

En caso de que cualquiera de R^{1b} a R^{4b} represente un grupo orgánico, dicho grupo orgánico es preferiblemente un grupo orgánico con hasta 30 átomos de carbono. En otra realización preferida, R^{2b} y R^{4b} no forman un anillo de carbono de cinco a diez miembros junto con los dos átomos de carbono del grupo tiocarbonato.

35

En caso de que cualquiera de R^{1b} a R^{4b} represente un grupo orgánico, dicho grupo orgánico puede comprender otros elementos además del carbono y el hidrógeno. En particular, puede comprender oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio y cloruro. En una realización preferida, el grupo orgánico puede comprender oxígeno o cloruro. R^{1b} a R^{4b} pueden contener oxígeno, por ejemplo, en forma de grupos éter, grupos hidroxilo, grupos aldehído, grupos ceto o grupos carboxi.

40

Uno de los grupos R^{1b} a R^{4b} es el grupo de unión a Z.

Preferiblemente, el grupo de unión es simplemente un enlace o un grupo CH₂-, CH₂-O- o CH₂-O-C(=O)- o CH₂-NR^{5b}- con R^{5b} siendo un grupo alifático, en particular un grupo alquilo con un máximo de 20 átomos de carbono.

45

Más preferiblemente, el grupo de unión es simplemente un enlace o un grupo CH₂-, o un grupo CH₂-O- o un grupo CH₂-O-C(=O)-.

En una realización más preferida, el grupo de unión es un grupo CH₂-O-.

Preferiblemente, dos o tres de los grupos R^{1b} a R^{4b} en la fórmula (II) son hidrógeno.

5 En una realización más preferida, tres de los grupos R^{1b} a R^{4b} representan hidrógeno, y el grupo restante de R^{1b} a R^{4b} es el grupo de unión a Z.

En una realización más preferida, los grupos R^{1b} o R^{2b} son el grupo de unión a Z.

10 n representa un número entero de al menos 2. Por ejemplo, n puede ser un número entero de 2 a 1000, concretamente de 2 a 100, respectivamente de 2 a 10.

En una realización preferida, n es un número entero de 2 a 5, en particular n es 2 o 3.

15 En una realización más preferida, n es 2.

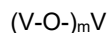
Z representa un grupo orgánico n-valente. En el caso de un número elevado de n, como, por ejemplo, de 10 a 1000, Z puede ser un grupo polimérico, en particular un esqueleto de polímero, obtenido, por ejemplo, por polimerización o copolimerización, como la polimerización por radicales de monómeros etilénicamente insaturados, la policondensación y la poliadición. Por ejemplo, los poliésteres o poliamidas se obtienen mediante policondensación con eliminación de agua o alcohol, y los poliuretanos o poliureas se obtienen mediante poliadición.

Dichos compuestos de fórmula (II) son, por ejemplo, polímeros obtenidos por polimerización por radicales o copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados que comprenden grupos monotiocarbonato o de monómeros que comprenden grupos epoxi que luego se transfieren a un grupo monotiocarbonato.

25 En una realización preferida, Z es un grupo orgánico n-valente con hasta 50 átomos de carbono, en particular hasta 30 átomos de carbono, y que puede comprender otros elementos además del carbono y el hidrógeno, y n es un número entero de 2 a 5, en particular 2 o 3, más preferentemente 2.

30 En una realización particularmente preferida, Z es un grupo orgánico n-valente con hasta 50 átomos de carbono, en particular hasta 30 átomos de carbono, y que comprende carbono, hidrógeno y, opcionalmente, oxígeno, solo y ningún otro elemento, y n es una parte integral número de 2 a 5, en particular 2 o 3, más preferido 2.

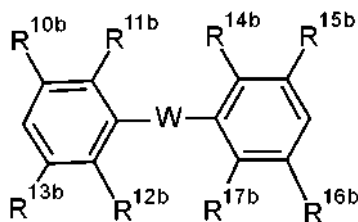
35 En una realización preferida, Z es un grupo polialcoxileno de la fórmula (G1)



40 en donde V representa un grupo alquileo C₂-C₂₀ y m es un número entero de al menos 1. Los grupos alquileo terminales V están unidos al grupo de enlace, que es uno de los grupos R^{1b} a R^{4b}, véase más arriba.

Preferiblemente, el grupo alquileo C₂-C₂₀ es un grupo alquileo C₂-C₄, en particular etileno o propileno. m puede ser, por ejemplo, un número entero de 1 a 100, en particular de 1 a 50.

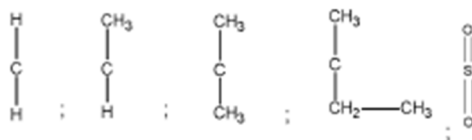
45 En otra realización preferida, Z es un grupo de la fórmula (G2)



50 en donde W es un grupo orgánico bivalente con un máximo de 10 átomos de carbono, y n es 2, y R^{10b} a R^{17b}, independientemente entre sí, representan H o un grupo alquilo C₁-C₄, y en donde los dos átomos de hidrógeno en la posición para a W se reemplazan por el enlace al grupo de unión, que es uno de los grupos R^{1b} a R^{4b}, véase arriba.

Preferiblemente, al menos seis de R^{10b} a R^{17b} son hidrógeno. En una realización más preferida, todos los R^{10b} a R^{17b} son hidrógeno.

55 Los grupos W son, por ejemplo:



Preferiblemente, W es un grupo orgánico que consiste únicamente en carbono e hidrógeno.

El W más preferido es

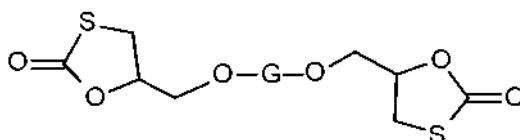
5



que corresponde a la estructura del bisfenol A.

10 En otra realización preferida, Z es un grupo G3, en donde G3 representa un grupo alquileo, en particular un grupo alquileo C₂-C₈; ejemplos preferidos de dicho grupo alquileo son etileno (CH₂-CH₂), n-propileno (CH₂-CH₂-CH₂) y en particular n-butileno (CH₂-CH₂-CH₂-CH₂).

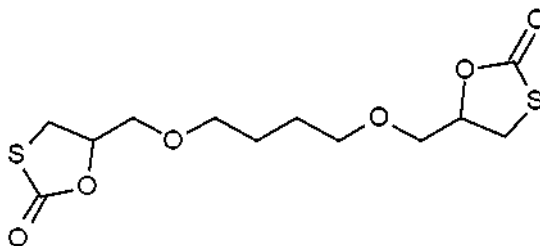
15 Los compuestos A) con al menos dos grupos monotiocarbonato cíclicos de cinco miembros son, por ejemplo, compuestos de fórmula (III)



en donde G representa un grupo alquileo de 2 a 10, en particular de 2 a 6 átomos de carbono.

20

Un compuesto preferido de fórmula (III) es bis-1,3-oxatolano-2-ona-5,5'-[1,4-butanodiilbis(oximetileno)] que tiene la fórmula



25

El compuesto A) puede ser una mezcla de diferentes compuestos A). El compuesto A), respectivamente la mezcla de los compuestos A), es líquido a 21 °C, 1 bar. En una realización preferida, el compuesto líquido A) se obtiene disolviendo un compuesto A) que es sólido a 21°C, 1 bar en un compuesto A) que es líquido a 21°C, 1 bar.

30 En una realización preferida, el compuesto A) es líquido a 21°C, 1 bar.

Para la síntesis de compuestos A)

En el estado de la técnica se describen algunos métodos para la síntesis de compuestos con un grupo monotiocarbonato.

35

Según US 3072676 y US 3201416, los monotiocarbonatos de etileno se pueden preparar mediante un proceso de dos pasos. En un primer paso, se hacen reaccionar mercaptoetanol y cloro-carboxilatos para dar hidroxietiltiocarbonato, que se calienta en el segundo paso en presencia de un catalizador de sal metálica hasta el monotiocarbonato de etileno.

40 Según US 3517029, los monotiocarbonatos de alquileo se obtienen haciendo reaccionar mercaptoetanol y un diéster de carbonato en presencia de una sal catalíticamente activa de torio.

De acuerdo con el proceso descrito en US 3349100, los monotiocarbonatos de alquileo se obtienen haciendo reaccionar un epóxido con sulfuro de carbonilo. La disponibilidad de sulfuro de carbonilo es limitada. Los rendimientos y selectividades de los monotiocarbonatos de alquileo obtenidos son bajos.

45

Se conoce una síntesis que usa fosgeno como material de partida a partir de US 2828318. El fosgeno se hace reaccionar con hidroximercaptanos. Los rendimientos de monotiocarbonatos son todavía bajos y se observan subproductos de la polimerización.

5

Un proceso preferido para la preparación de los compuestos A) y C) es un proceso, en donde

a) se utiliza como material de partida un compuesto con al menos un grupo epoxi (referido brevemente como compuesto epoxi);

10

b) el compuesto se hace reaccionar con fosgeno o un cloroformiato de alquilo dando así un aducto; y

c) el aducto se hace reaccionar con un compuesto que comprende azufre aniónico para dar el compuesto con al menos un grupo monotiocarbonato cíclico de cinco miembros.

Este proceso se describe en detalle en WO 2019/034469 A1.

15

Para el compuesto B)

El compuesto B) es un compuesto con al menos un grupo amino, seleccionado de un grupo amino primario o secundario. En esta solicitud de patente, la palabra "grupo amino" significará un grupo amino primario o secundario, a menos que se indique lo contrario o sea obvio por el contenido.

20

Los compuestos B) no contienen ningún grupo monotiocarbonato.

El compuesto B) puede tener, por ejemplo, un peso molecular de hasta 500,000 g/mol. Este último podría ser el caso si el compuesto B) es un compuesto de alto peso molecular tal como un polímero que comprende grupos amino. En el caso de un polímero, el término "peso molecular" significa el peso molecular promedio en número Mn, determinado por GPC contra poliestireno como estándar.

25

El compuesto B) puede ser, por ejemplo, un aducto que comprende grupos uretano obtenido por reacción de compuestos con grupos monotiocarbonato cíclicos y compuestos con grupos amino primarios o secundarios, donde los grupos amino están en exceso estequiométrico en comparación con los grupos monotiocarbonato, dando así grupos uretano que comprende un aducto que todavía tiene grupos amino primarios o secundarios pero no tiene grupos monotiocarbonato.

30

Los compuestos B) preferidos tienen un peso molecular de hasta 10000 g/mol, notablemente de hasta 5000 g/mol y en particular de hasta 1000 g/mol. Los más preferidos son los compuestos B) que tienen un peso molecular de 60 g/mol a 500 g/mol.

35

Los compuestos B) pueden contener, por ejemplo, grupos polimerizables etilénicamente insaturados, grupos éter, grupos éster carboxílico o grupos funcionales de silicio.

40

En una realización preferida, los compuestos B) no comprenden otros grupos funcionales que grupos amino primarios o secundarios, grupos amino terciarios, grupos polimerizables, etilénicamente insaturados, grupos éter o grupos funcionales de silicio.

45

En una realización preferida, los compuestos B) comprenden de 1 a 10 grupos amino, preferiblemente de 1 a 5, respectivamente de 1 a 3 grupos amino y, en una realización más preferida, el compuesto B) comprende de 1 a 2 grupos amino.

En una realización preferida, al menos uno de los grupos amino del compuesto B) es un grupo amino primario.

50

En una realización más preferida, todos los grupos amino del compuesto B) son grupos amino primarios.

Los compuestos B) con un grupo amino son, por ejemplo, monoalquilaminas con un grupo amino primario como alquilaminas C1-C₂₀ o cicloalquilaminas o eteraminas como 2-metoxietilamina o 3-metoxipropilamina o di- o poliéteraminas como di- o poliglicol amina o polioxipropilena amina.

55

Los compuestos B) con más de un grupo amino son, por ejemplo,

- alquilendiaminas o alquilenpoliaminas tales como etilendiamina, propilendiamina, butilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, neopentanodiamina, octametilendiamina, 1,3-diaminopentano o 2-metilpentan-1,5-diamina;

60

- alquilendiaminas o alquilenpoliaminas que comprenden grupos éter (polieteramina) tales como poliglicoldiamina o polioxipropilendiamina;

- diaminas cicloalifáticas, tales como ciclohexildiaminas, por ejemplo, 1,2-diaminociclohexano, 1-metil-2,4-diaminociclohexano, 1-metil-2,6-diaminociclohexano o mezclas de los mismos, isoforondiamina, bis(4-amino- ciclohexil)-metano,

65

1,3-bis(aminometil)-ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)-ciclohexano, 2,5-bisaminometil tetrahidrofurano o 3,3'-dimetil-4,4' -diamino-diciclohexilmetano;

5 - diaminas aromáticas, como 1,2-fenilendiamina o 1,4-fenilendiamina, toluenodiaminas, 4,4'-diamino-difenilmetano, 4,4'-diaminodifenilsulfona o 2,5-bisaminometil furano.

10 Los compuestos B) también se pueden usar en una forma en la que los grupos amino están protegidos con un grupo protector. Tan pronto como sea necesario o deseado, se elimina el grupo protector para obtener los compuestos B) anteriores con grupos amino libres. Normalmente, la eliminación de los grupos protectores se produce en las condiciones de la reacción. Los grupos amino protegidos habituales para grupos amino son, por ejemplo, cetiminas, aldiminas, imidazolidinas, oxazolidinas, aminas complejadas con ácido de Lewis, carbamatos, benciloxicarbonilaminas, aciloximas o formanilidas. La reacción de desprotección puede desencadenarse, por ejemplo, por la temperatura, la luz, el pH o la presencia de agua/humedad.

15 Otros compuestos B) adecuados se enumeran, por ejemplo, en WO 2019/034470 A1 y WO 2019/034473 A1.

El compuesto B) puede ser una mezcla de diferentes compuestos B)

20 Para el compuesto (C)

Los compuestos C) son compuestos con al menos un grupo funcional que reacciona con un grupo tiol -SH.

Los compuestos C) no comprenden grupos monotiocarbonato cíclicos de cinco miembros y no comprenden grupos amino.

25 Los compuestos C) pueden tener, por ejemplo, un peso molecular de hasta 500,000 g/mol. Este último podría ser el caso si el compuesto C) es un compuesto de alto peso molecular tal como un polímero.

30 Los compuestos C) preferidos tienen un peso molecular de hasta 10000 g/mol, notablemente de hasta 5000 g/mol y en particular de hasta 1000 g/mol. Los más preferidos son los compuestos C) que tienen un peso molecular de 60 g/mol a 500 g/mol.

Los compuestos C) pueden tener, por ejemplo, hasta 1000 funciones que reaccionan con un grupo -SH, en particular hasta 500 y preferiblemente hasta 100 funciones que reaccionan con un grupo -SH.

35 En una realización preferida, el compuesto C) comprende de 1 a 10, en particular de 2 a 6 grupos funcionales que reaccionan con un grupo -SH.

En una realización más preferida, el compuesto C) comprende 2 o 3 grupos funcionales que reaccionan con un grupo -SH.

40 En una realización preferida, la reacción del grupo funcional del compuesto C) con el grupo -SH da como resultado la formación de un enlace azufre-carbono.

La reacción del grupo funcional del compuesto C) con el grupo -SH puede ser una reacción de adición, una reacción de condensación o una reacción de sustitución nucleófila.

45 Los compuestos C), que experimentan una reacción de adición con el grupo -SH, son, por ejemplo, compuestos con grupos no aromáticos, etilénicamente insaturados o compuestos con grupos epoxi o compuestos con grupos isocianato como grupos funcionales. Los grupos no aromáticos etilénicamente insaturados son dobles enlaces carbono-carbono no aromáticos o triples enlaces carbono-carbono.

50 Los compuestos C), que experimentan una reacción de condensación con el grupo -SH, son, por ejemplo, compuestos con grupos carbonilo como grupo funcional, por ejemplo, compuestos monocarbonilo o compuestos dicarbonilo tales como dialdehídos o dicetonas.

55 Los compuestos C), que experimentan una reacción de sustitución nucleófila con el grupo -SH, son, por ejemplo, compuestos que tienen un halogenuro, en particular el cloruro, como grupo funcional.

Los grupos funcionales preferidos que reaccionan con un grupo -SH son grupos no aromáticos, etilénicamente insaturados o grupos epoxi.

60 Los ejemplos preferidos de un grupo etilénicamente insaturado polimerizable son el grupo vinilo $H_2C=CH-$, el grupo olefínico $-HC=CH-$, en el que los dos átomos de carbono del doble enlace están sustituidos cada uno con un hidrógeno, únicamente, y los demás sustituyentes son en particular, los átomos de carbono, incluidos los átomos de carbono de un sistema cíclico, y el grupo acrílico o metacrílico, denominado brevemente como grupo (met) acrílico. En esta solicitud de patente, el término "grupo vinilo" no incluye el grupo (met)acrílico.

Los compuestos C) particularmente preferidos son compuestos con grupos vinilo, grupos (met)acrílicos o grupos epoxi.

Los compuestos con grupos vinilo, grupos (met)acrílicos o grupos epoxi son bien conocidos.

5 Los compuestos C) adecuados se enumeran, por ejemplo, en WO 2019/034470 A1 y WO 2019/034473 A1.

El compuesto C) puede ser una mezcla de diferentes compuestos C).

Al grupo funcional de silicio

10

Al menos uno de los compuestos que han reaccionado comprende un grupo funcional de silicio.

En caso de que se hagan reaccionar los compuestos A) y B), al menos uno de los compuestos A) o B) comprende un grupo funcional de silicio.

15

En caso de que se hagan reaccionar los compuestos A), B) y C), al menos uno de los compuestos A), B) o C) comprende un grupo funcional de silicio.

20

Más de un compuesto de A) y B), respectivamente A), B) y C) puede comprender un grupo funcional de silicio. Usualmente, solo uno de los compuestos que reaccionan será un compuesto que comprende un grupo funcional de silicio.

Como ya se mencionó anteriormente, los compuestos A), B) y C) pueden ser mezclas de diferentes compuestos A), B) y C). Por lo tanto, el contenido deseado de grupos funcionales de silicio en el polímero obtenido a partir de los compuestos A), B) y opcionalmente C) se puede obtener fácilmente usando mezclas de compuestos con grupos funcionales de silicio y sin grupos funcionales de silicio.

25

En una realización preferida, los compuestos B) comprenden un grupo funcional de silicio.

30

El grupo funcional de silicio es preferiblemente un grupo con al menos un átomo de silicio y al menos un grupo que es reticulable a través de una reacción de reticulación de silanol.

El grupo funcional de silicio puede comprender más de un átomo de silicio. Los átomos de silicio pueden estar unidos entre sí directamente o a través de un puente de oxígeno. En una realización preferida, el grupo funcional silicio comprende de 1 a 3 átomos de silicio. Los más preferidos son los grupos funcionales de silicio con un solo átomo de silicio.

35

Los grupos que son reticulables a través de una reacción de reticulación de silanol son preferiblemente el grupo hidroxilo y los grupos hidrolizables, en particular los grupos alcoxi; se prefieren los grupos alcoxi, en particular los grupos alcoxi C₁-C₁₀.

40

El grupo funcional de silicio puede comprender más de un grupo que es reticulable a través de una reacción de reticulación de silanol. El número posible de grupos que pueden reticularse a través de una reacción de reticulación con silanol depende del número de átomos de silicio en el grupo funcional de silicio.

45

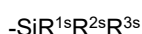
Los grupos funcionales de silicio pueden comprender, además, grupos de hidrógeno o alquilo que están unidos a los átomos de silicio. En una realización preferida, los grupos funcionales de silicio pueden comprender grupos alquilo pero no comprenden hidrógeno que esté unido a los átomos de silicio.

50

Preferiblemente, los grupos funcionales de silicio no comprenden otros constituyentes que el silicio, grupos que son reticulables a través de una reacción de reticulación de silanol, hidrógeno o grupos alquilo que están todos unidos al silicio y al oxígeno como posible puente entre los átomos de silicio.

Lo más preferiblemente, el grupo funcional de silicio es un grupo alcoxisilano de la fórmula

55



en donde al menos uno de los grupos R^{1s} a R^{3s} es un grupo alcoxi, y los otros grupos R^{1s} a R^{3s} son hidrógeno o un grupo alquilo.

60

El grupo alcoxi es preferiblemente un grupo alcoxi C₁-C₁₀, en particular un grupo alcoxi C₁-C₄, por ejemplo, un grupo butoxi, un grupo propoxi, un grupo etoxi o un grupo metoxi. Lo más preferiblemente, el grupo alcoxi es un grupo etoxi o un grupo metoxi.

65

El grupo alquilo es preferentemente un grupo alquilo C₁-C₁₀, en particular un grupo alquilo C₁-C₄, por ejemplo, un grupo butilo, un grupo n-propilo, un grupo etilo o un grupo metilo. Lo más preferiblemente, el grupo alquilo es un grupo etilo o un grupo metilo.

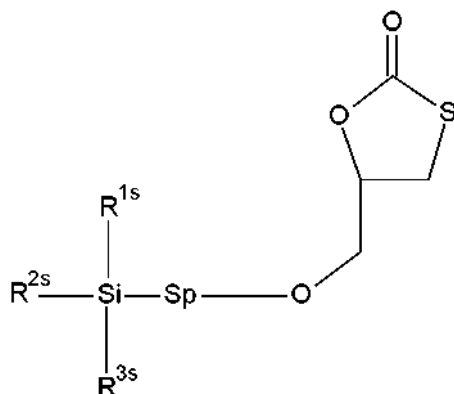
Preferiblemente, dos o tres de los grupos R^{1s} a R^{3s} son un grupo alcoxi, y los restantes grupos R^{1s} a R^{3s} son hidrógeno o un grupo alquilo.

5 Más preferiblemente, dos o tres de los grupos R^{1s} a R^{3s} son un grupo alcoxi, y cualquier grupo R^{1s} a R^{3s} restante es un grupo alquilo.

Lo más preferiblemente, los tres grupos R^{1s} a R^{3s} son grupos alcoxi.

10 Los compuestos A) preferidos con un grupo funcional de silicio comprenden uno o dos grupos monotiocarbonato cíclico de cinco miembros, particularmente un grupo monotiocarbonato cíclico de cinco miembros y un grupo alcoxilano - $SiR^{1s}R^{2s}R^{3s}$.

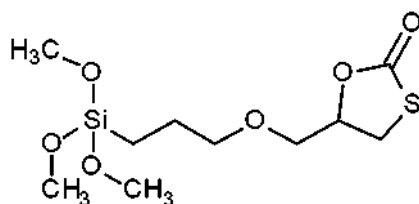
15 Los compuestos particularmente preferidos son compuestos de fórmula (IV)



en donde R^{1s} a R^{3s} tienen el significado anterior, y Sp es un grupo espaciador, que es un grupo orgánico con 1 a 20, especialmente 1 a 10, preferiblemente 1 a 6, especialmente 1 a 3 átomos de carbono.

20 Sp puede comprender otros átomos además de carbono e hidrógeno, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno o azufre. Preferiblemente, Sp es un grupo hidrocarbonado que puede comprender oxígeno, por ejemplo, en forma de grupos éter, pero no otros heteroátomos. En una realización particularmente preferida, Sp es un grupo alquileo con 1 a 20, especialmente 1 a 10 y lo más preferiblemente 1 a 6, especialmente 1 a 3 átomos de carbono.

25 Un ejemplo específico de un compuesto de fórmula (IV) es el siguiente compuesto:



30 Los compuestos B) preferidos con un grupo funcional de silicio comprenden uno o dos grupos amino, en particular un grupo amino y un grupo alcoxilano.- $SiR^{1s}R^{2s}R^{3s}$.

Un ejemplo de compuesto B) con grupo funcional silicio es la trimetoxisililpropilamina.

35 Los compuestos C) preferidos con un grupo funcional de silicio comprenden uno o dos grupos funcionales, particularmente un grupo funcional, que reaccionan con un grupo -SH y un grupo alcoxilano - $SiR^{1s}R^{2s}R^{3s}$.

Ejemplos de compuestos C) con un grupo funcional silicio son metacrilato de trimetoxisililpropilo y trimetoxisililpropilglicidiléter.

40 Para el proceso

De acuerdo con el proceso de esta invención,

45 un compuesto A) con al menos un grupo monotiocarbonato cíclico de cinco miembros, y un compuesto B) con al menos un grupo amino, seleccionado entre grupos amino primarios o secundarios o grupos amino primarios o secundarios bloqueados, en lo sucesivo denominados grupos amino, y opcionalmente un compuesto

C) con al menos un grupo funcional que reacciona con un grupo -SH se utilizan como materiales de partida, donde al menos uno de los compuestos utilizados como material de partida comprende un grupo funcional de silicio.

5 Los principios de la reacción de los compuestos A), B) y opcionalmente C), así como los detalles de los parámetros de la reacción se describen en WO 2019/034470 A1 y WO 2019/034473 A1.

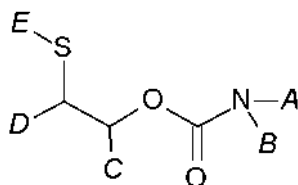
El sistema de anillos del grupo monotiocarbonato cíclico de cinco miembros del compuesto A) está abierto por el grupo amino del compuesto B), dando como resultado un aducto que comprende un grupo uretano y un grupo -SH.

10 El grupo -SH del aducto se puede hacer reaccionar además con un grupo reactivo -SH, en particular un grupo no aromático etilénicamente insaturado o un grupo epoxi del compuesto C) o también de los compuestos A) y B) ya que también existen compuestos A) o B) que comprenden un grupo no aromático, etilénicamente insaturado, por ejemplo, 5-(metacrililoiloxi)metil-1,3-oxatolano-2-ona o 5-(acrililoiloxi)metil-1,3-oxatolano-2-ona (compuestos C), alilamina o aminoalquilviniléter (compuestos B).

15 El grupo -SH reacciona con el grupo reactivo -SH. Por ejemplo, la adición de un grupo etilénicamente insaturado no aromático a -SH se conoce como adición de Michael o reacción de tiol-eno.

20 Cabe mencionar que los grupos -SH que no reaccionan pueden oxidarse y formar puentes disulfuro. Tal oxidación puede ocurrir a temperatura ambiente en presencia de oxígeno u otros oxidantes. Los puentes disulfuro pueden mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros obtenidos.

25 El polímero obtenido comprende como elemento estructural un grupo uretano con un átomo de azufre unido mediante un grupo etileno al oxígeno del grupo uretano. Este elemento estructural se puede representar mediante la siguiente fórmula:



Las variables A a E representan posibles sustituciones por sustituyentes.

30 Las siguientes afirmaciones se aplican a cada una de las tres alternativas de proceso b1) a b2) o, alternativamente c1) a c2) o alternativamente d1) a d3):

Los compuestos B) se usan preferiblemente en una cantidad que tiene de 0,8 a 1,2 mol de grupos amino del compuesto B) por 1 mol de grupos monotiocarbonato cíclicos de cinco miembros del compuesto A) en la mezcla de reacción.

35 Preferiblemente, la cantidad de grupos funcionales que reaccionan con -SH es de 0,5 a 1,2 mol por 1 mol de grupos monotiocarbonato cíclicos de cinco miembros del compuesto A).

40 Preferiblemente, los grupos funcionales que reaccionan con -SH son grupos del compuesto C).

Preferiblemente, los materiales de partida son los compuestos A), B) y C).

A continuación, se enumeran ejemplos de combinaciones de compuestos A), B) y C) que se hacen reaccionar en los pasos del proceso, donde los grupos funcionales se abrevian de la siguiente manera:

45 Grupo monotiocarbonato cíclico del compuesto A): CTC

Grupo amino primario del compuesto B): PA

Grupo funcional que reacciona con -SH del compuesto C), A) o B): FG

Grupo funcional de silicio: SIL

50 - un compuesto A) con dos CTC, un compuesto B) con un PA y un SIL y un compuesto C) con uno a cinco FG, preferiblemente de 2 a 5 FG;

55 - un compuesto A) con dos CTC, un compuesto B) con al menos dos PA y un compuesto C) con un FG (grupo insaturado) y un SIL;

- un compuesto A) con dos CTC, un compuesto B) con al menos dos PA y un compuesto C) con un FG (grupo epoxi) y un SIL;

60 - un compuesto A) con dos CTC, un compuesto B) con un PA y un compuesto C) con un FG (grupo epoxi) y un SIL;

- un compuesto A) con dos CTC, un compuesto B) con un PA y un compuesto C) con un FG (grupo insaturado) y un SIL.

5 Preferiblemente, los compuestos A), B) y opcionalmente C) se seleccionan para dar una mezcla de A), B) y opcionalmente C) que es líquida a 21°C, 1 bar. Tal mezcla no requiere disolventes adicionales para volverse líquida. Para una mezcla líquida de los compuestos A), B) y opcionalmente C) es suficiente que al menos uno, preferiblemente dos de los compuestos A), B) y C) sean líquidos y, por lo tanto, sean disolventes para el resto del compuesto sólido A), B) o C).

10 La reacción entre los compuestos A), B) y opcionalmente C) comienza normalmente ya a temperatura ambiente (alrededor de 20°C) y puede completarse a temperatura ambiente. La reacción se puede apoyar aumentando la temperatura de la composición de revestimiento o sellador, por ejemplo, hasta 100°C. Alternativamente o, además, cualquier energía de activación para las reacciones puede ser proporcionada por radiación de alta energía tal como luz visible o ultravioleta. Es una ventaja de la invención que la reacción se produzca fácilmente a baja temperatura y no requiera el suministro de energía adicional significativa tal como altas temperaturas o radiación de alta energía.

15 Los compuestos A), B) o C) o cualquier mezcla de los mismos pueden comprender aditivos, como estabilizadores como biocidas, catalizadores o aditivos que se deseen o necesiten para el uso final previsto del polímero reticulado, por ejemplo, colorantes tales como pigmentos. Los catalizadores incluyen catalizadores para el curado del grupo funcional de silicio, en particular catalizadores que comprenden Sn. Los compuestos A), B) o C) o cualquier mezcla de los mismos pueden comprender disolventes. En una realización preferida no se requiere disolvente, véase arriba.

20 Preferentemente, el contenido de silicio en el polímero obtenido por reacción del compuesto A), B) y opcionalmente C) es de 0,001 a 0,4 mol Si por 100 g del polímero, especialmente de 0,001 a 0,3 mol Si por 100 g del polímero.

25 Más preferentemente, el contenido de silicio en el polímero obtenido por reacción del compuesto A), B) y opcionalmente C) es de 0,005 a 0,2 mol Si por 100 g del polímero.

30 Lo más preferiblemente, el contenido de silicio en el polímero obtenido haciendo reaccionar el compuesto A), B) y opcionalmente C) es de 0,01 a 0,15 mol Si por 100 g del polímero.

El contenido anterior de Si se aplica al polímero obtenido en el paso b1), así como al polímero reticulado obtenido finalmente por los pasos del proceso b1) y b2), o, alternativamente, por los pasos del proceso c1) a c2) o por los pasos del proceso d1) a d3).

35 Los compuestos A), B) y opcionalmente C) se procesan mediante los pasos de proceso b1) a b2), o, alternativamente, mediante los pasos de proceso c1) a c2) o mediante los pasos de proceso d1) a d3).

40 El proceso de los pasos b1) a b2) es un proceso de dos pasos. En el paso de proceso b1) los compuestos A) y B) y opcionalmente C) se hacen reaccionar para formar un polímero. El paso de proceso b1) se realiza bajo exclusión de agua. Para evitar cualquier humedad, el paso b1) del proceso puede realizarse bajo gas inerte. El polímero obtenido comprende grupos funcionales de silicio que aún son curables con agua, en particular con la humedad.

45 En el paso b2) del proceso, el polímero obtenido se lleva a la forma deseada, que es un revestimiento, un relleno o cualquier otro cuerpo tridimensional. Los grupos funcionales de silicio se entrecruzan entre sí en presencia de cualquier agua ambiental, por ejemplo, humedad o agua suministrada. Por lo general, la humedad normal es suficiente para obtener finalmente un polímero totalmente reticulado. El proceso de reticulación puede acelerarse proporcionando más agua. Por ejemplo, se puede agregar agua al polímero y al final del paso b1) poco antes de comenzar el paso b2).

50 En los pasos c1) a c2) del proceso, los compuestos se llevan primero a la forma deseada, que es un revestimiento, un relleno o cualquier otro cuerpo tridimensional, seguido de un paso c2), que es una reacción de un paso que incluye la formación del polímero de A), B) y opcionalmente C) como se ha descrito anteriormente e incluyendo simultáneamente la reacción de curado de los grupos funcionales de silicio. En el paso de proceso c2) no se debe evitar la humedad. El paso de proceso c2) puede acelerarse proporcionando más agua.

55 En los pasos de proceso d1) a d3) se produce primero el endurecimiento de los grupos funcionales de silicio, seguido de la formación del polímero de los compuestos A), B) y, opcionalmente, C).

60 Por lo tanto, el compuesto con el grupo funcional de silicio, que puede ser un compuesto A), B) o C), se lleva a la forma deseada y los grupos funcionales de silicio se curan para dar una red basada en silicio. El compuesto con la función silicio se puede utilizar en forma de mezcla que comprende cualquier otro compuesto A), B) y C). Sin embargo, debe evitarse que la mezcla comprenda cualquier combinación de los compuestos A) y B). La mezcla puede comprender los compuestos A) o, alternativamente, los compuestos B), pero no ambos, ya que la formación del polímero de A), B) y, opcionalmente, C) comienza inmediatamente con la reacción de apertura del anillo del grupo amino de B) con el grupo monotiocarbonato de A). En los pasos de proceso d1) y d2) no se debe evitar la humedad. El paso de proceso d2) puede acelerarse proporcionando más agua.

65

La formación del polímero de A), B) y C) sigue en el paso de proceso d3) añadiendo el compuesto faltante B) o, alternativamente, el compuesto faltante A) para iniciar la formación del polímero. El compuesto faltante A) o B) puede usarse en forma de una mezcla que comprende los compuestos C).

5 Preferiblemente, los compuestos A), B) y, opcionalmente, C) se procesan mediante los pasos de proceso b1) a b2) o, alternativamente, mediante los pasos de proceso c1) a c2).

10 Más preferiblemente, los compuestos A), B) y, opcionalmente, C) se procesan mediante los pasos de proceso b1) a b2). Los revestimientos, rellenos u otros cuerpos tridimensionales obtenidos por los pasos de proceso b1) a b2), o, alternativamente, por los pasos de proceso c1) a c2) o por los pasos de proceso d1) a d3) están completamente curados y tienen buenas propiedades mecánicas como la dureza y la rigidez.

15 El proceso es útil para obtener revestimientos, un material sellado o un cuerpo tridimensional para cualquier aplicación técnica o cualquier otro fin.

El proceso es útil para revestimientos decorativos, protectores o funcionales.

El proceso es útil para pinturas y lacas que suelen tener el doble uso de proteger el sustrato revestido y ser decorativas.

20 El proceso es útil para revestimientos funcionales que tienen el propósito de cambiar o mejorar las propiedades superficiales de un sustrato o para proteger la superficie de un sustrato, por ejemplo, para mejorar la adhesión, humectabilidad, resistencia a la corrosión o resistencia al desgaste. Los revestimientos funcionales sobre fibras se utilizan a menudo como compatibilizadores para mejorar la interacción o la adhesión entre la matriz polimérica y las fibras en los compuestos.

25 Con el proceso de esta invención se obtienen fácil y económicamente polímeros modificados con sililo con funcionalidad uretano y azufre. El proceso puede realizarse a temperatura ambiente sin suministro adicional de energía. El proceso no requiere el uso de isocianatos o materiales de partida con grupos mercaptanos. El proceso ofrece la posibilidad de preparar una variedad de productos, en particular productos híbridos que tienen los beneficios resultantes del contenido de azufre, uretano y reticulación de sililo, que son, por ejemplo, propiedades mecánicas en combinación con resistencia química, propiedades de barrera, propiedades antiestáticas y anticorrosión.

30 Los compuestos de fórmula (IV), por ejemplo, 5-(3-trimetoxisililpropoximetil)-1,3-oxatolano-2-ona, proporcionan una alternativa adecuada a los silanos conocidos como el trimetoxisililalquil-glicidiléter que son bien conocidos por formar una red de siloxano en la atmósfera ambiente.

35 Los compuestos de fórmula (IV) proporcionan además la ventaja de que un compañero de reacción de nucleófilo puede reaccionar selectivamente con la unidad de monotiocarbonato cíclico permitiendo la liberación de la funcionalidad SH que ofrece una amplia variedad de reacciones de seguimiento. Por lo tanto, el compuesto de fórmula (IV) puede emplearse como extensor de cadena en lugar de como monómero reactivo.

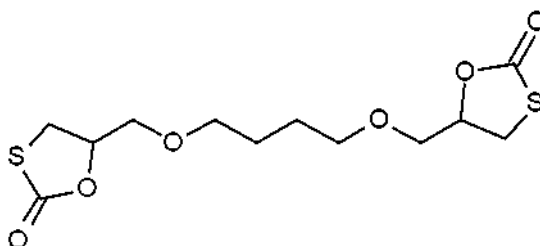
40 Por lo tanto, los compuestos de fórmula (IV) representan un nuevo bloque de construcción para la síntesis de compuestos y polímeros de peso molecular especialmente alto. Pueden reaccionar como extensores de cadena y permitir un mecanismo de curado a través de enlaces de siloxano en dirección ortogonal. Por lo tanto, no es necesario un compuesto de siloxano adicional. En el caso de emplear aminas como nucleófilos, la reacción produce un valioso compuesto de uretano funcionalizado con silano.

Ejemplos

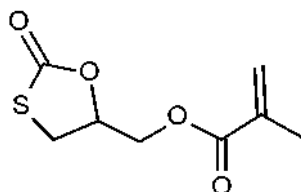
50 En los ejemplos se han usado los siguientes compuestos:

Compuesto A:

55 Bis-1,3-oxatolano-2-ona-5,5'-[1,4-butanodiolbis(oximetileno)] (BDO-CTC, preparado según la solicitud no publicada PCT/EP2019/081639), de la fórmula:



5-(Metacrililoixi)metil-1,3-oxatolano-2-ona (MMA-CTC, preparada según el ejemplo 8 del documento WO 2019/034469 A1) de la fórmula:

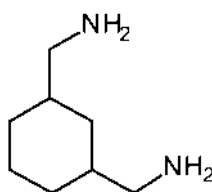


5

Compuesto B:

Butilamina

10 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (BAC) de la fórmula:



15

3-Aminopropil-trimetoxisilano (APTMS)

Compuesto C:

Metacrilato de trimetoxisililpropilo (CAS 2530-85-0)

20 Trimetoxisililpropil glicidiléter (3-(3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano (CAS 2530-83-8)

Trimetacrilato de trimetilopropano (TMPTMA, CAS 3290-92-4)

Bisfenol-A-glicerolato-dimetilacrilato (CAS 1565-94-2)

25

Diuretano-dimetacrilato (diuretano-DMA, CAS 72869-86-4)

Ejemplo 1: BDO-CTC + 3-aminopropil-trimetoxisilano + TMPTMA

30 Se mezclaron bis-1,3-oxatolano-2-ona-5,5'-[1,4-butanodiilbis(oximetileno)] (5 g) y TMPTMA (1,75 g) con agitación a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadió 3-aminopropil-trimetoxisilano (5,5 g) y se continuó agitando durante 3 min más a temperatura ambiente, aumentando la viscosidad con el tiempo. Una parte de la mezcla de reacción se transfirió a una aplicación de revestimiento a través de una rasqueta (60 mm de espesor) usando varios sustratos (vidrio, acero). La otra parte de la mezcla de reacción se transfirió a un molde cilíndrico (diámetro: 45 mm) y se mantuvo en condiciones ambientales. Después de 60 horas, la segunda muestra se curó dando una muestra dura y quebradiza con una superficie irregular.

El revestimiento demostró estar completamente seco después de 1 hora a temperatura ambiente.

Ejemplo 2: BDO-CTC + BAC + metacrilato de trimetoxisililpropilo

40 Se mezclaron bis-1,3-oxatolano-2-ona-5,5'-[1,4-butanodiilbis(oximetileno)] (5 g) y metacrilato de 3-(trimetoxisilil)-propilo (7,7 g) con agitación a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadió 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (2,2 g) y se continuó agitando durante 3 min más a temperatura ambiente, mostrando un aumento de la temperatura y la viscosidad. 45 Posteriormente se transfirieron 5,5 g de la mezcla a un molde cilíndrico (diámetro: 45 mm) y se mantuvo en condiciones ambientales. Después de 1 hora, la muestra mostró descamación en la superficie. La muestra se curó completamente durante la noche. El espécimen mostró una contracción y una dureza significativas.

Ejemplo 3: BDO-CTC + BAC + trimetoxisililpropil glicidil étero

50

Se mezclaron bis-1,3-oxatolano-2-ona-5,5'-[1,4-butanodiilbis(oximetileno)] (5 g) y trimetoxisililpropil glicidiléter (7,3 g) con agitación a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadió 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (2,2 g) y se continuó agitando durante 3 min más a temperatura ambiente, mostrando un aumento de la temperatura y la viscosidad. Posteriormente se transfirieron 5,5 g de la mezcla a un molde cilíndrico (diámetro: 45 mm) y se mantuvo en condiciones

ambientales. La muestra mostró descamación después de 1 hora; después de 5 horas, la muestra estaba casi curada. La muestra se curó completamente durante la noche. El polímero transparente y flexible mostró flexibilidad y fragilidad moderada.

5 **Ejemplo 4: BDO-CTC + butilamina + trimetoxisililpropil glicidil éter**

Se mezclaron bis-1,3-oxatolano-2-ona-5,5'-[1,4-butanodiilbis(oximetileno)] [5 g] y trimetoxisililpropil glicidiléter (7,3 g) con agitación a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadió butilamina (2,26 g) y se continuó agitando durante 3 min más a temperatura ambiente, mostrando un aumento de la temperatura y la viscosidad. Posteriormente se transfirieron 5,5 g de la mezcla a un molde cilíndrico (diámetro: 45 mm) y se mantuvo en condiciones ambientales. Después de 1 hora, la muestra mostró descamación en la superficie sobre la muestra todavía viscosa. La muestra se curó completamente en 58 horas en condiciones ambientales. El espécimen era muy frágil.

15 **Ejemplo 5: BDO-CTC + butilamina + metacrilato de trimetoxisililpropilo**

Se mezclaron bis-1,3-oxatolano-2-ona-5,5'-[1,4-butanodiilbis(oximetileno)] (5 g) y metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (7,7 g) con agitación a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadió butilamina (2,26 g) y se continuó agitando durante 3 min más a temperatura ambiente, mostrando un aumento de la temperatura y la viscosidad. Posteriormente se transfirieron 5,5 g de la mezcla a un molde cilíndrico (diámetro: 45 mm) y se mantuvo en condiciones ambientales. Después de 1 hora, la muestra mostró descamación en la superficie sobre la muestra todavía viscosa. La muestra se curó completamente en 60 horas en condiciones ambientales. El espécimen era muy frágil.

20 **Ejemplo 6: BDO-CTC + BPA-Gly-DMA+ 1,3-BAC+ APTMS**

25 Se mezclaron bis-1,3-oxatolano-2-ona-5,5'-[1,4-butanodiilbis(oximetileno)] (5 g) y bisfenol-A-glicerolato-dimetil-acrilato (7,95 g) con agitación a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadió con agitación una mezcla de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (1,1 g) y 3-aminopropil-trimetoxisilano (2,78 g). La mezcla se homogeneizó y se continuó agitando en condiciones ambientales. La mezcla aumentó en viscosidad, y después de 3 min la mezcla se aplicó como un revestimiento sobre acero a través de una rasqueta (60 mm de espesor). La muestra se mantuvo a temperatura ambiente. Después de 60 min, el revestimiento mostró descamación superficial; la muestra se curó completamente en 24 horas en condiciones ambientales. La prueba de adhesión por cuadrícula reveló una excelente adhesión a la superficie.

El contenido de silicio en el polímero revestido fue de 0,1 mol Si/100 g de polímero.

35 El contenido de silicio (en mol) se calculó en base a las cantidades utilizadas de los materiales de partida, es decir, como silicio/peso total de los materiales de partida.

Ejemplo 7: BDO-CTC+ MMA-CTC + diuretano-DMA +APTMS+ BAC

40 Se mezclaron bis-1,3-oxatolano-2-ona-5,5'-[1,4-butanodiilbis(oximetileno)] (5 g) y diuretano-dimetilacrilato (7,2 g) con agitación a temperatura ambiente seguido de la adición de 5-(metacrililoxi)metil-1,3-oxatolano-2-ona (2,0 g). Posteriormente, se añadió con agitación una mezcla de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (2,2 g) y 3-aminopropil-trimetoxisilano (1,76 g). La mezcla se homogeneizó y se continuó agitando en condiciones ambientales. La mezcla aumentó en viscosidad, y después de 3 min la mezcla se aplicó como un revestimiento sobre acero a través de una rasqueta (60 mm de espesor). La muestra se mantuvo a temperatura ambiente. El revestimiento se curó completamente en 24 horas en condiciones ambientales.

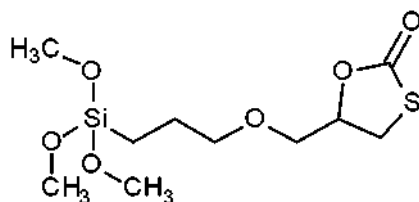
El contenido de silicio en el polímero revestido fue de 0,054 mol Si/100 g de polímero.

50 **Ejemplo 8: Síntesis de los compuestos de la fórmula (IV)**

Los compuestos de la fórmula (IV) se pueden preparar de acuerdo con el proceso descrito en WO 2019/034469 A1.

El compuesto de la fórmula

55



se preparó en dos pasos de la siguiente manera:

60 Primer paso: Síntesis de [1-(clorometil)-2-(3-trimetoxisililpropoxi)etilo] carbonocloridato

Un reactor de vidrio de tanque agitado de 0,25 l equipado con dos condensadores (-30 °C y -78 °C (hielo seco)), tubo de inmersión de fosgeno y termómetro interno se purgó con nitrógeno seco durante la noche. Posteriormente se introdujeron 113,6 g (0,47 mol, 1,00 eq.) de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano bajo atmósfera de nitrógeno. Se encendió el enfriamiento del reactor de tanque y se ajustó a 15°C. Una vez que el reactor alcanzó esta temperatura, se suspendieron 1,30 g (0,005 mol, 1,00 mol %) de cloruro de tetrabutilamonio (TBACl) en el material de partida. Después se añadió fosgeno (en total 61 g, 0,67 mol, 1,31 eq.) al reactor a través del tubo de inmersión. La temperatura de la mezcla de reacción se controló continuamente y se mantuvo por debajo de 20°C ajustando cuidadosamente la tasa de adición de fosgeno. En general, la adición tomó aproximadamente 4 horas. Una vez completada la adición de fosgeno, se apagó el enfriamiento inicial del reactor y se dejó que el reactor alcanzara lentamente la temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas más. Finalmente, la mezcla de reacción se destiló con argón seco a temperatura ambiente, libre de fosgeno dentro de 4 horas. El aceite incoloro resultante (151 g, 0,45 mol, 96 % de rendimiento, pureza regioisomérica: > 95 %) se utilizó directamente, sin purificación adicional, para la formación de tiocarbonato.

Segundo paso: Síntesis de 5-(3-trimetoxisililpropoximetil)-1,3-oxatolano-2-ona

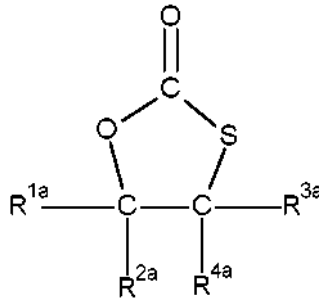
[1-(clorometil)-2-(3-trimetoxisililpropoxi)etilo] carbonocloridato (20 g, 0,06 mol) y acetonitrilo (50 ml) se colocaron en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 250 ml equipado con un agitador de media luna KPG, embudo de goteo, termómetro y condensador de reflujo. La solución se enfrió a 0°C con un baño de hielo antes de agregar lentamente Na₂S sólido (1 eq.), manteniendo la temperatura a 5°C. Después de completar la adición, se retiró el baño de hielo y la mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente. Después de agitar durante 4 horas, se filtró la suspensión y se eliminó el disolvente a presión reducida. El tiocarbonato cíclico bruto se obtuvo como un aceite transparente (17 g, 95 %).

REIVINDICACIONES

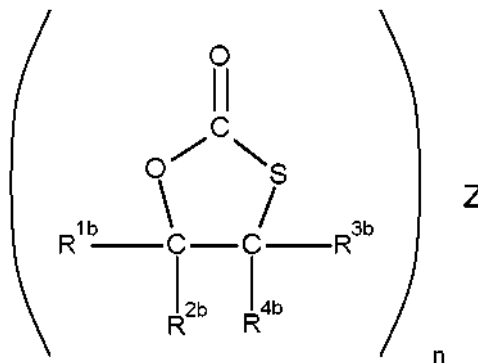
1. Un proceso para la preparación de un polímero reticulado que comprende grupos uretano y átomos de silicio donde

- 5 a) un compuesto A) con al menos un grupo monotiocarbonato cíclico de cinco miembros y un compuesto B) con al menos un grupo amino, seleccionado de grupos amino primarios o secundarios o grupos amino primarios o secundarios bloqueados, en lo sucesivo denominados grupos amino, y opcionalmente un compuesto C) con al menos un grupo funcional que reacciona con un grupo -SH se utilizan como materiales de partida,
- 10 donde al menos uno de los compuestos utilizados como material de partida comprende un grupo funcional de silicio, y en donde los compuestos A), B) y opcionalmente C) se procesan como sigue al
- b1) hacer reaccionar los compuestos A) y B) y opcionalmente C) bajo exclusión de agua para obtener un polímero con grupos funcionales de silicio que todavía son curables y
- 15 b2) aplicar el polímero obtenido en b1) a una superficie, hueco o plantilla tridimensional y curar los grupos funcionales de silicio con agua ambiente, o, alternativamente,
- c1) aplicar los compuestos A) y B) y opcionalmente C) a una superficie, hueco o plantilla tridimensional y c2) hacer reaccionar los compuestos y curar los grupos funcionales de silicio con agua ambiente en un solo paso, o, alternativamente,
- 20 d1) aplicar un compuesto A) con un grupo funcional de silicio o un compuesto B) con un grupo funcional de silicio o un compuesto C) con un grupo funcional de silicio o una mezcla de dicho compuesto con otros compuestos A) a C), en la que dicha mezcla no comprende los compuestos A) y B) en combinación, a una superficie, hueco o plantilla tridimensional y
- 25 d2) curar los grupos funcionales de silicio con agua ambiente y d3) luego agregar los compuestos que faltan A), B) y opcionalmente C) y hacer reaccionar estos compuestos.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto A es un compuesto de la fórmula (I)



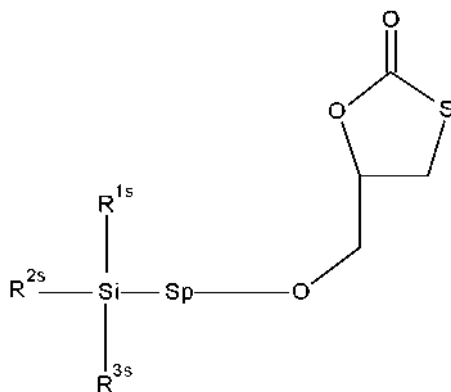
- 30 representando R^{1a} a R^{4a}, independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo orgánico con hasta 50 átomos de carbono, donde, alternativamente, R^{2a}, R^{4a} y los dos átomos de carbono del grupo tiocarbonato también pueden formar juntos un anillo de carbono de cinco a diez miembros, o un compuesto de la fórmula (II)



- 35 representando R^{1b} a R^{4b}, independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo orgánico con hasta 50 átomos de carbono, donde, alternativamente, R^{2b}, R^{4b} y los dos átomos de carbono del grupo monotiocarbonato también pueden formar juntos un anillo de carbono de cinco a diez miembros, y uno de los grupos R^{1b} a R^{4b} siendo un grupo de unión a Z, n representando un número entero de al menos 2, y Z representando un grupo orgánico n-valente.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde el compuesto B) comprende de uno a cinco grupos amino.

4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el grupo funcional del compuesto C) que reacciona con -SH se selecciona de grupos no aromáticos, etilénicamente insaturados o grupos epoxi.
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el compuesto B) comprende el grupo funcional silicio.
6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el grupo funcional silicio es un grupo alcoxilano de la fórmula $-\text{SiR}^{1s}\text{R}^{2s}\text{R}^{3s}$ donde al menos uno de los grupos R^{1s} a R^{3s} es un grupo alcoxi y los otros grupos R^{1s} a R^{3s} son hidrógeno o un grupo alquilo.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde dos o tres de los grupos R^{1s} a R^{3s} son un grupo alcoxi, y un grupo R^{1s} a R^{3s} restante es un grupo alquilo.
8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la mezcla de los compuestos A), B) y C) es líquida a 21°C , 1 bar.
9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde se realizan los pasos b1) a b2) del proceso.
10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el contenido de silicio en el polímero reticulado comprende grupos uretano y átomos de silicio es de 0,001 a 0,3 mol de silicio por 100 g del polímero.
11. Un revestimiento, un material sellado o un cuerpo moldeado obtenible por el proceso, como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Un polímero de los compuestos A), B) y opcionalmente C) que comprende de 0,001 a 0,3 mol de silicio por 100 g del polímero.
13. Un compuesto que comprende uno o dos grupos monotiocarbonato cíclicos de cinco miembros y un grupo alcoxilano $-\text{SiR}^{1s}\text{R}^{2s}\text{R}^{3s}$ donde al menos uno de los grupos R^{1s} a R^{3s} es un grupo alcoxi y los otros grupos R^{1s} a R^{3s} son hidrógeno o un grupo alquilo.
14. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 13, cuyo compuesto es de la fórmula (IV)



35

donde al menos uno de los grupos R^{1s} a R^{3s} es un grupo alcoxi, y los otros grupos R^{1s} a R^{3s} son hidrógeno o un grupo alquilo, y Sp es un grupo espaciador, que es un grupo orgánico con 1 a 20 átomos de carbono.