



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA



Organizaciones y
Digitalización CSA Ltda

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones



PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

08-95495

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

ADITIVO QUE CONTIENE COMPUESTOS DE AZOMETINA

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH

DOMICILIO

TROSTBERG, ALEMANIA

74. APODERADO

DILIA MARIA RODRIGUEZ D ALEMAN

22. BOGOTÁ, D. C.,

SEPT. 10, 2008



**FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT**

ENTRADA EN FASE NACIONAL

17 oct. 2008

SOLICITUD DE REGISTRO DE:

1

☒ **Patente de Invención** ☐ **Patente Modelo de Utilidad.**

☒ **Capítulo I** ☐ **Capítulo II**

2

**SOLICITANTE
(71)**

Nombre: **CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH**

Dirección: Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, 83308
Trostberg, Alemania

Nacionalidad o domicilio: Trostberg, Alemania

Lugar de Constitución: Alemania

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Número Cual

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)**

Nombre: **DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN**

Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 6 Bogotá
D.C., Colombia

Teléfono: 6181088 Fax: 6350824
E. Mail: info@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT: ☐

C.E. ☐ OTRO ☐

**NÚMERO: 41.654.882
TP: 20824 CSJ**

**INVENTOR(ES)
(72)**

Nombre: **MACK, Helmut**

Dirección: Am Holzberg 6, 83278 Traunstein, Alemania

Nacionalidad o domicilio: Alemán

5 **PCT (86)**

Solicitud Internacional No. **PCT/EP2007/001304** Fecha **Febrero 15, 2007**

Publicación Internacional No. **WO 2007/107216 A1** Fecha **Sept. 27, 2007**

6 **Título (54) ADITIVO QUE CONTIENE COMPUESTOS DE AZOMETINA**

7 **Clasificación Internacional (51)**

8 **Prioridad**

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

Alemania

(32) Fecha

Marzo 17, 2006

(31) Número de Solicitud

10 2006 012 774.9

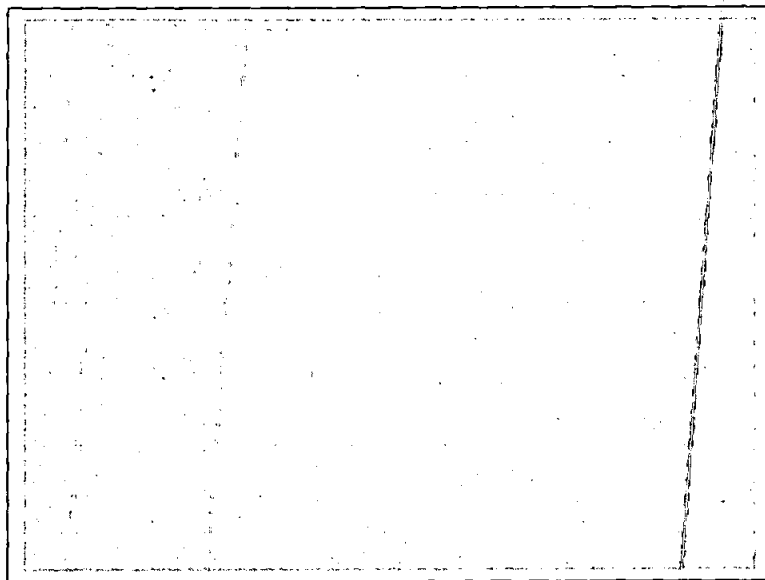
9 **Comprobante de pago No. 08-64,353, 08-64,369 de 12 de agosto de 2008**

10

ANEXOS

- ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuese el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de examen preliminar (IPER)
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☐ Otros: Notificación de la transmisión del documento de prioridad

11 FIGURA CARACTERISTICA



12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE : DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

C.C. 41.654.882 T.P. 20824 CSJ

As. 1507

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 64,353
FECHA : AGOSTO 12 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-095495- -00000-0000

Fecha: 2008-09-10 15:17:29 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 64

***** CONSIGNACION *****

POSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	79505613	12/08/2008	44,370,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		91 TASA ANUAL DE MANTENIMIENTO DE PA	260,000.00
		TOTAL :	\$ 260,000.00

SON: DOSCIENTOS SESENTA MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

P-1507
2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 64,369
FECHA : AGOSTO 12 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-095495- -00000-0000

Fecha: 2008-09-10 15:17:29 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONAL
Act. 411 PRESENTACION Folios: 64

***** CONSIGNACION *****

POSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	79505613	12/08/2008	44,370,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-06	REGISTRO DE CESION, CAMBIO NOM	13 NOMBRES Y ENSENAS COMERCIALES, MAR
			253,000.00
		TOTAL :	253,000.00

SDN: DOSCIENTOS CINCUENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

(2)

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 05/585 de un documento escrito en inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Juan Pablo Piedrahita Aguilera, Traductor e Intérprete Oficial debidamente reconocido de conformidad con el Certificado de Idoneidad Profesional No. 0045 expedido por la Universidad Nacional de Colombia, por el Ministerio de Relaciones Exteriores y autorizado por el Ministerio del Interior y de Justicia, por resolución número 718 de 2003.

(Se traduce un Poder, otorgado por la compañía CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH, firmado por el Dr. M. Ebner y el Dr. K. Arlt, con fecha 15 de Septiembre, 2005, certificado Notarial y Apostilla No. 91/1 E 966/2005, escritos en inglés.)

Clarke, Modet & Co.

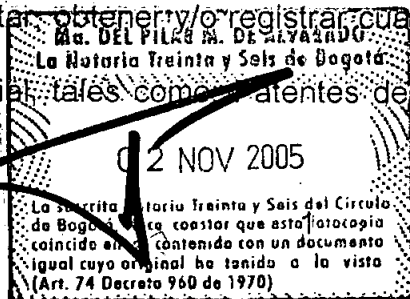
COLOMBIA

(Dirección en español)

PODER

Yo (nosotros) Dr. M Ebner y Dr. K Arlt, representantes legales de CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH, sociedad constituida y existente bajo las leyes de Alemania, Estado de Delaware y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en 83308 Trostberg, Alemania, por el presente por el presente confiero (conferimos) poder especial a favor de a DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMÁN, identificada con cédula de ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá y Tarjeta Profesional 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, identificada con Tarjeta Profesional 36448 y cédula de ciudadanía No 40.017.374 de Tunja, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre de la otorgante la representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a la siguiente:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualesquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como patentes de Invención, Modelos de Utilidad;



TRADUCCION OFICIAL No. 05/585
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

4

Diseños Industriales, variedades vegetales, Marcas, Lemas, Nombres y Enseñas Comerciales y Denominaciones de Origen; así como sus renovaciones, prórrogas, traspasos, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.

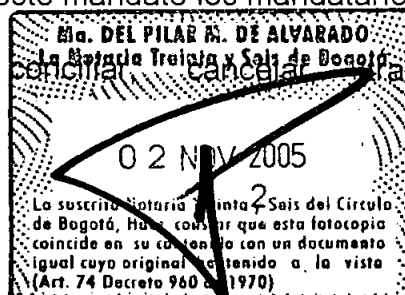
2) Solicitar, tramitar, obtener, y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.

3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, cesiones, traspasos, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.

4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reivindicaciones, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrán intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; acciones o juicios promovidos por el mandante o contra él.

5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.

6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: ~~cancelar~~ ~~cancelar~~ transigir, aceptar cláusulas



TRADUCCION OFICIAL No. 05 / 585
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUIRRE
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

compromisorias, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.

7) Ratificar o no la agencia oficiosa.

8) Así mismo facultamos a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en (en blanco), hoy día 15 de Septiembre, 2005.

(Firmas) Dr. Martín Ebner Dr. Klaus Arlt

Secretario

Archivo No: M 2054 / 2005

Por el presente certifico que las anteriores son las firmas auténticas respectivamente suscritas en mi presencia de

El Sr. Dr. Dr. Martín Ebner, nacido en Febrero 23, 1952, y el Sr Dr. Klaus Arlt, nacido el 29 de Diciembre, 1966

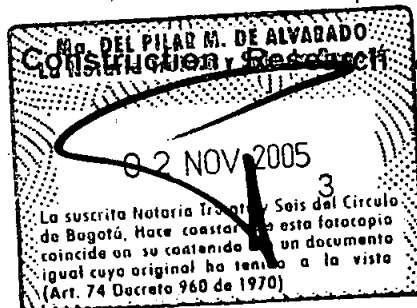
dirección comercial: Dr. -Albert-Frank-Straße 32

D -83308 Trotsberg,

a quienes conozco personalmente.

Por el presente certifico, mediante la inspección del Registro de Comercio de

Traunstein, que **CONSTRUCCION Y RESEARCH & Technology GMBH** es una



TRADUCCION OFICIAL No. 85 / 585
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

Compañía Alemana, con domicilio en D-83308 Trotsberg, Alemania, y registrada ante registro Mercantil de Traunstein, Alemania, bajo el número de registro HRB 12785, y que el Sr. Dr. Martin Ebner, en calidad de Director Gerente (*Geschäftsführer*) y el Sr. Dr. Klaus Arlt, en calidad de Klaus Arlt Gerente General (*Prokurist*) son los representantes legales de la compañía antes mencionada.

Trotsberg, Septiembre 15, 2005.

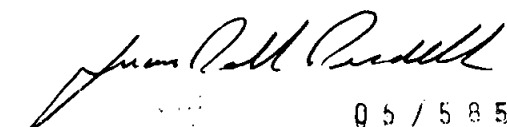
Sello de Oblea con cinta azul celeste y blanco

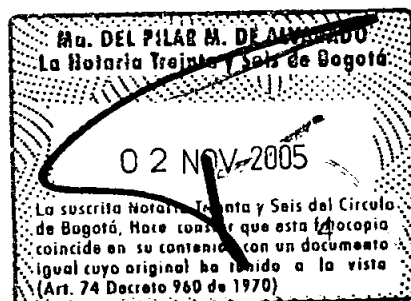
(Firmado) Mehler, Notario.

Apostilla No. 91/1 E 966/2005

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual me remito.

Bogotá, Octubre 31, 2005.


05 / 585
TRADUCCIÓN OFICIAL No. _____
JUAN PABLO RUIZ AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RECIBO 12 MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA



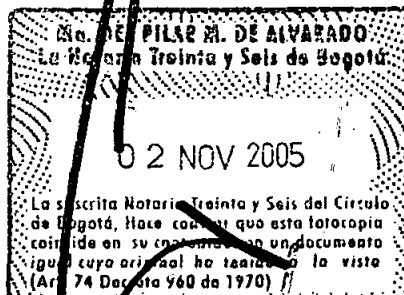
MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

175180
Juan Piedrahíta
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

2005 NOV - 1 A 11:17

JEP
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTÁ D.C.



Clarke, Modet & C^o

COLOMBIA

TRADUCCION OFICIAL No. _____
JUAN PABLO RODRIGUEZ AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

Carrera 11 n° 86-33, Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 618 1088 Fax: (57 1) 6350824 Email: clarkemodet@clarke-modet.com.co MAYO 2003

DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

PODER

POWER OF ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

I (we), the undersigned

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de

Dr. M. Ebner and Dr. K. Arlt
legal representative(s) of

CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

an organization existing under the laws of

GERMANY

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en

and in present execution of its business activity, domiciled at

Dr.-Albert-Frank-Str. 32

83308 Trostberg, Germany

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp. 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, con Cédula de Ciudadanía No. 40.017.374 de Tunja, y tp. 36448, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824 and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 36448, identification card No. 40.017.374 of Tunja, residing in Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad; diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y enseñanzas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.

1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, extensions, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.

2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.

2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.

3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.

3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or extensions, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.

4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).

4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.

5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.

5) To register domain names before the competent entity.

6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.

6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related object and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.

7) Ratificar o no la agencia oficiosa.

7) To ratify or not the officious agency.

8) Así mismo faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales sustituir el presente poder, y revocar el presente poder.

8) I (we) hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extra-judicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.

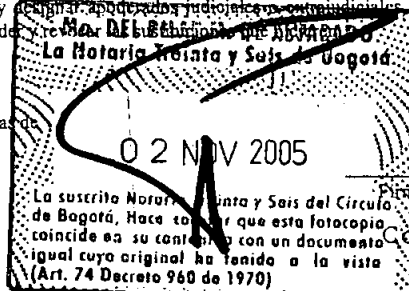
Dado y firmado en

Granted and signed at

a los

on this 15. day of September of 2005

días de



Dr. Martin Ebner

Dr. Klaus Arlt

Construction Research & Technology GmbH

File No: M 2054/2005

I hereby certify, that the above are the true signatures, respectively subscribed in my presence of

Mr. Dr. Martin Ebner , born February 23, 1952, and
Mr. Dr. Klaus Arlt , born on December 29, 1966,

business-adress: Dr.-Albert-Frank-Straße 32,
D-83308 Trostberg,
who are personally known to me.

I hereby certify by inspection of Register of Commerce of Traunstein, that **Construction Research & Technology GmbH** is a German Company, domiciled at D-83308 Trostberg, Germany, and entered at Register of Commerce of Traunstein, Germany, under registration number HRB 12785, and that **Mr. Dr. Martin Ebner** as Managing Director (Geschäftsführer) and **Mr. Dr. Klaus Arlt** as General Manager (Prokurist) are the legal representatives of the aforementioned Company.

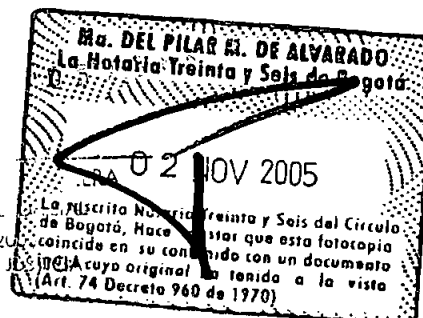
Trostberg, September 15, 2005

Mehler, Notary

TRADUCCION ORIGINAL
JUAN PABLO

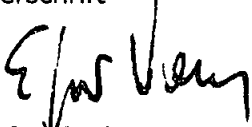
TRADUCTOR E INTERPRETE

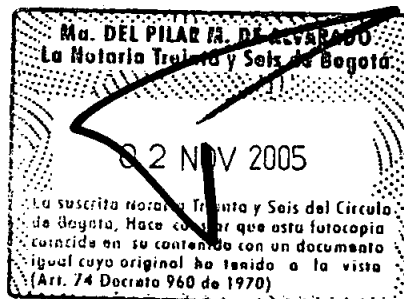
RES. 718 DE MARZO DE 2004
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA



Apostille
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Georg Mehler
3. in seiner Eigenschaft als Notar in Trostberg
4. sie ist versehen mit dem Siegel des Notars
Georg Mehler in Trostberg
5. in Traunstein
6. am neunundzwanzigsten September
zweitausendfünf
7. durch den Präsidenten des Landgerichts Traunstein
8. unter Nr. 91/1 E 966/2005
9. Siegel
10. Unterschrift


Edgar Vavra
Präsident des Landgerichts



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. September 2007 (27.09.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/107216 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 77/04 (2006.01) C08L 83/08 (2006.01)
C08G 77/26 (2006.01) C09D 183/08 (2006.01)
C08K 5/5465 (2006.01) C09J 183/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/001304

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Februar 2007 (15.02.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 012 774.9 17. März 2006 (17.03.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, 83308 Trostberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MACK, Helmut [DE/DE]; Am Holzberg 6, 83278 Traunstein (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH; Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, 83308 Trostberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AZOMETHINE COMPOUND-CONTAINING ADDITIVE

(54) Bezeichnung: AZOMETHINVERBINDUNGEN ENTHALTENDES ADDITIV

(57) Abstract: The invention relates to a mixture from an oligomeric, blocked aminosilane (azomethine structure) and a monomeric, blocked, primary amine (azomethine structure). Said mixture is suitable as a curing agent, cross-linking agent or bonding agent.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Gemisch aus einem oligomeren, blockierten Aminosilan (Azomethinstruktur) und einem monomeren, blockierten, primären Amin (Azomethinstruktur). Dieses Gemisch eignet sich insbesondere als Härter, Vernetzer und Haftvermittler.



WO 2007/107216 A1

Beschreibung:

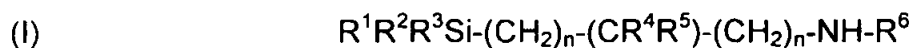
Die vorliegende Erfindung betrifft ein fließfähiges Additiv, ein Verfahren zur Herstellung dieses fließfähigen Additivs und die Verwendung des fließfähigen Additivs.

Es sind zahlreiche Härter, Vernetzer und Haftvermittler bekannt, welche in Form von Zusätzen auf die zu härtenden bzw. abzubindenden Substrate, wie Polymeroberflächen, aufgetragen werden. In der Praxis sind insbesondere Zusätze gefragt, welche als Härter, Vernetzer und Haftvermittler für Polyurethane, Silikone, Acrylate, Polysulfide, silylierte Polymere (MS Polymer®, XMAP®, SPUR®, usw.) und epoxidhaltige Zubereitungen, wie Epoxidharze, epoxidierte Polysulfide, usw. Verwendung finden. Eine wichtige Gruppe derartiger Zusätze bilden Siloxan-Oligomere, z. B. Aminopropyl-funktionelle-Siloxan-Oligomere, welche in der DE-A-198 49 308 beschrieben sind. Weiterhin können auch, wie in der JP-B-7247295 erläutert, monomere Organosiliciumverbindungen mit Ketiminstruktur die Basis für derartige Zusätze bilden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Additiv bereitzustellen, welches bezüglich der Handhabung (Kennzeichnung, Sensibilisierung, Gehalt an volatile organic compounds = VOC, Flammpunkt, usw.) und hinsichtlich der Wirksamkeit (Reaktivität, Filmbildung usw.) Vorteile gegenüber den bekannten, als Härter, Vernetzer und/oder Haftvermittler fungierenden, Organosiliciumverbindungen enthaltenden Zusätzen bietet.

Die Lösung dieser Aufgabe ist ein fließfähiges Additiv enthaltend eine Si-aktivierbare, oligomere Azomethinsilankomponente A) und eine Azomethinkomponente B) in einem molaren Verhältnis von 100 : 0,1 bis 1 : 1 mit einem Anteil von in Summe > 5 Gew. %, wobei

die Si-aktivierbare, oligomere Azomethinsilankomponente A) durch Umsetzung eines (z.B. als Verbindung der Formel $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ vorliegenden) Aminosilans c) der allgemeinen Formel



mit

$n = 0$ oder 1 ;

R^4 und R^5 jeweils unabhängig voneinander = H oder C_1 - C_4 n-Alkyl (insbesondere Methyl, Ethyl);

R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander = Cl, OR^7 , C_1 - C_{18} n-Alkyl (insbesondere Methyl, Ethyl), C_5 - C_8 Cycloalkyl (insbesondere Cyclohexyl) oder C_1 - C_{18} verzweigtes Alkyl (insbesondere iso-Propyl);

$\text{R}^3 = \text{Cl}$ oder OR^7 ;

$\text{R}^7 = \text{C}_1$ - C_6 n-Alkyl (insbesondere Methyl, Ethyl), C_1 - C_6 verzweigtes Alkyl (insbesondere iso-Propyl) oder Phenyl;

$\text{R}^6 = \text{H}$, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ oder $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

unter intermediärer (in situ) Bildung von Wasser und einer Si-aktivierbaren monomeren Azomethinsilankomponente mit einer (z.B. als sec.-

Butylmethyleketon, Ethylmethyleketon oder Aceton vorliegenden) Carbonylverbindung d) der allgemeinen Formel



mit

$R^{11} = C_1-C_{30}$ n-Alkyl (insbesondere Methyl, Ethyl), C_1-C_{30} verzweigtes Alkyl (insbesondere iso-Propyl), C_5-C_8 Cycloalkyl (insbesondere Cyclohexyl), C_6-C_{18} Aryl (insbesondere Phenyl), C_1-C_{30} Alkylaryl (insbesondere Toluy) oder H;
 $R^{12} = C_1-C_{30}$ n-Alkyl (insbesondere Methyl, Ethyl), C_1-C_{30} verzweigtes Alkyl (insbesondere iso-Propyl), C_5-C_8 Cycloalkyl (insbesondere Cyclohexyl), C_6-C_{18} Aryl (insbesondere Phenyl) oder C_1-C_{30} Alkylaryl (insbesondere Toluy);
 oder durch R^{11} und R^{12} zusammen mit dem R^{11} und R^{12} bindenden C-Atom gemeinsam ausgebildete cyclische C_5-C_8 Alkylgruppe (insbesondere Cyclopentyl- oder Cyclohexylgruppe)

unter der Maßgabe herstellbar ist, dass pro Mol eingesetztes Aminosilan c) 0,6 bis 1,2 Mol (normalerweise 0,6 bis 1 Mol) des intermediär gebildeten Wassers für die Wasser als Reaktionskomponente verbrauchende Oligomerisierung der intermediär entstandenen Si-aktivierbaren monomeren Azomethinsilankomponente zur Verfügung stehen und

die (z.B. als Verbindung der Formel $(CH_3)_2C=N-(CH_2)_6N=C(CH_3)_2$ vorliegende) Azomethinkomponente B) durch folgende allgemeine Formel



mit

$R^{21} = C_1-C_{30}$ n-Alkyl (insbesondere Methyl, Ethyl), C_1-C_{30} verzweigtes Alkyl (insbesondere iso-Propyl), C_5-C_8 Cycloalkyl (insbesondere Cyclohexyl), C_6-C_{18} Aryl (insbesondere Phenyl), C_1-C_{30} Alkylaryl (insbesondere Toluyl) oder H;
 $R^{22} = C_1-C_{30}$ n-Alkyl (insbesondere Methyl, Ethyl), C_1-C_{30} verzweigtes Alkyl (insbesondere iso-Propyl), C_5-C_8 Cycloalkyl (insbesondere Cyclohexyl), C_6-C_{18} Aryl (insbesondere Phenyl) oder C_1-C_{30} Alkylaryl (insbesondere Toluyl);
oder durch R^{21} und R^{22} zusammen mit dem R^{21} und R^{22} bindenden C-Atom gemeinsam ausgebildete cyclische C_5-C_8 Alkylgruppe (insbesondere Cyclopentyl- oder Cyclohexylgruppe);

X = C_1-C_{18} n-Alkyl- (insbesondere C_1-C_6 n-Alkyl, z. B. n-Hexyl), C_5-C_8 Cycloalkyl- (insbesondere Cyclohexyl) oder C_1-C_{18} verzweigte Alkylgruppe (bevorzugt C_1-C_6 Alkylgruppe, z. B. iso-Propylgruppe), O und/oder N als Heteroatome aufweisende C_1-C_{18} n-Alkyl (insbesondere $CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_3$, $CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$), O und/oder N als Heteroatome aufweisende C_5-C_8 Cycloalkyl (insbesondere Pyrrolidin-Rest, Piperidin-Rest) oder O und/oder N als Heteroatome aufweisende C_1-C_{18} verzweigte Alkylgruppe (bevorzugt $-CH_2-NH-CH(CH_3)_2$, $-CH_2-O-CH(CH_3)_2$) mit jeweils 0 bis 3 gleichartigen oder verschiedenartigen $-N=CR^{21}R^{22}$ Substituenten

beschrieben wird.

Unter einem fließfähigen Additiv soll im weitesten Sinne jedes Additiv verstanden werden, welches eine Viskosität aufweist, die hinreichend niedrig ist, dass das Additiv auf eine Oberfläche auftragbar ist.

Si-aktivierbar bedeutet, dass die jeweilige Verbindung mindestens ein Siliziumatom aufweist, an welchem ein Wassermolekül angreifen kann, wodurch eine Oligomerisierung über eine Si-O-Si Brücke einhergeht. Normalerweise gewährleisten Chloro- und/oder Alkoxysubstituenten des Siliciumatoms die „Si-Aktivierbarkeit“. Unter dem Oberbegriff „Azomethinkomponente“ fallen „Ketimverbindungen“ und „Aldiminverbindungen“.

Die eingesetzten Aminosilane können insbesondere folgendermaßen hergestellt werden:

Herstellungsvariante i)

Allylchlorid ($\text{Cl-CH}_2\text{-CH=CH}_2$) wird in einem ersten Schritt mit Trichlorsilan (HSiCl_3) zu 3-Chlorpropyltrichlorsilan ($\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiCl}_3$) umgesetzt. Das 3-Chlorpropyltrichlorsilan wird danach zum 3-Chlorpropyltrialkoxysilan ($\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OR)}_3$) verestert, welches schließlich mit Ammoniak umgesetzt (nukleophile Substitution) wird, wodurch das Aminosilan $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_3\text{-Si(OR)}_3$ erhalten wird.

Herstellungsvariante ii)

Acrylnitril (NC-CH=CH_2) wird mit Trichlorsilan zu $\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiCl}_3$ umgesetzt. Das erhaltene Produkt wird zum $\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OR)}_3$ verestert. Durch nachfolgende Hydrierung wird schließlich $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_3\text{-Si(OR)}_3$ erhalten.

Bei der Umsetzung des Aminosilans c) (z.B. 3-Aminopropyltriethoxysilan - käuflich unter den Handelsnamen Dynasylan® AMEO (Degussa AG) bzw. Silquest® A-1100 (GE)) mit der Carbonylverbindung d) entsteht in einem ersten Reaktionsschritt unter Abspaltung von Wasser eine Silicium-aktivierbare monomere Azomethinsilankomponente (ein blockiertes Aminosilan). Letztere reagiert als eine Art (in situ) Zwischenprodukt mit dem im ersten Reaktionsschritt abgespaltenen Wasser unter Si-O-Si Brücken ausbildender Oligomerisierung. Der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus sei anhand des nachstehenden Beispiels erläutert:

Schritt 1 – Blockierung der Amingruppe



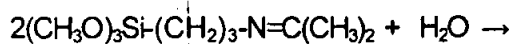
H_2O

Aminosilan c)

Carbonylverbindung d)

Si-aktivierbare, monomere Azomethinsilankomponente

Schritt 2 - Oligomerisierung



Si-aktivierbare, oligomere (dimere) Azomethinsilankomponente A)

⇒ ggf. fortschreitende Oligomerisierung durch Reaktion mit dem in Schritt 1 intermediär gebildeten Wasser

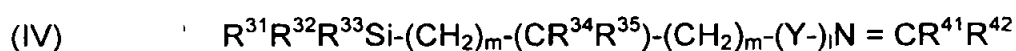
Das Ausmaß der Oligomerisierung (bzw. der Polymerisierung) hängt unmittelbar mit der zur Verfügung stehenden Wassermenge ab – generell gilt: je mehr Wasser bereitsteht, desto höher der Oligomerisationsgrad (bzw. der Polymerisationsgrad). Erfindungsgemäß wird der Oligomerisationsgrad auf diese Weise eingestellt, dass pro Mol eingesetztes Aminosilan c) 0,6 bis 1,2 Mol (normalerweise 0,6 bis 1 Mol) des intermediär gebildeten Wassers für die Wasser als Reaktionskomponente verbrauchende Oligomerisierung der intermediär entstandenen Si-aktivierbaren monomeren Azomethinsilankomponente bereitgestellt wird. Die resultierenden Oligomere haben dann typischerweise einen mittleren Oligomerisationsgrad (Zahlenmittel) von ca. 2 bis 100 (bevorzugt ca. 2 bis 20). Falls (in einer nicht bevorzugten Ausführungsform) pro Mol eingesetztes Aminosilan c) entsprechend mehr als ein Mol (bis 1,2 Mol) Wasser bereitgestellt wird, bedeutet dies, daß normalerweise zusätzlich noch Wasser (neben dem intermediär gebildeten Wasser) bereitgestellt werden muß, was beispielsweise durch die Hinzugabe von (zusätzlichem) Wasser erreicht wird. Selbstverständlich hängt der Oligomerisationsgrad auch davon ab, wieviel Abgangsgruppen (also am Si gebundene Alkoxygruppen und/oder Chlorogruppen) das jeweils eingesetzte Aminosilan c) aufweist (am Si gebundene Alkylgruppen fungieren nicht als Abgangsgruppen). Durch den gezielten/ dosierten Einsatz von Mischungen verschiedener Spezies der Aminosilane c), welche jeweils eine unterschiedliche Anzahl an Abgangsgruppen (also 1 bis 3) aufweisen, kann somit der Oligomerisationsgrad ebenfalls in kontrollierter Weise beeinflußt werden. Es ist allgemein möglich, verschiedenartige Aminosilane c) einzusetzen.

Auch als Carbonylverbindung c) können Mischungen verschiedener Spezies eingesetzt werden. Der Einsatz von Formaldehyd als Carbonylverbindung c) ist aufgrund von Umwelt- und Toxizitätsgründen nicht vorgesehen.

Das erfindungsgemäße fließfähige Additiv ist in der Lage, entsprechende Substrate besonders gut zu benetzen, wodurch eine effektive Filmbildung auf den entsprechend behandelten Oberflächen gewährleistet wird. Aufgrund des verhältnismäßig hohen Anteils an Oligomeren enthält das fließfähige Additiv relativ wenig flüchtige Bestandteile. Es ist davon auszugehen, dass das Additiv als nicht sensibilisierend anzusehen ist. Die Si-aktivierbare, oligomere Azomethinsilankomponente A) (allgemein: Oligomere blockierte Aminosilane) genügt der OECD Polymerdefinition und muß daher nicht nachträglich in entsprechenden Registern (ELINCS) gelistet werden. Ein weiterer Vorteil des verhältnismäßig hohen Oligomeranteils besteht darin, dass das erfindungsgemäße Additiv einen relativ hohen Siedepunkt (in der Regel von 140 bis 280°C) und einen verhältnismäßig hohen Flammpunkt (meist von 90 bis 140°C) aufweist. Auch bezüglich der haftvermittelnden, vernetzenden und härtenden Eigenschaften zeigt das erfindungsgemäße fließfähige Additiv gute Resultate. Die Azomethinkomponente B) (das blockierte Amin) wird bei der Vernetzung im allgemeinen schneller deblockiert (unter dem Einfluss von zugegebenem Wasser) als vergleichsweise die Si-aktivierbare, oligomere Azomethinsilankomponente A), wodurch eine Art „Vorvernetzung“ der mit dem fließfähigen Additiv behandelten, zu vernetzenden Oberfläche erreicht wird. Durch den Einsatz von Mischungen unterschiedlicher Spezies der Azomethinkomponente B können die Vernetzungseigenschaften modifiziert werden. In vielen Fällen werden durch besagte Vorvernetzung die mechanischen Eigenschaften des vernetzten Sub-

strats verbessert. Die Azomethinkomponente B) bzw. dessen noch nicht blockiertes Aminvorprodukt sind meist verhältnismäßig preisgünstig und tragen somit an der guten Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Additivs bei. Prinzipiell einsetzbar, jedoch nicht erfindungsgemäß vorgesehen, ist ein entsprechendes Additiv, welches die Si-aktivierbare, oligomere Azomethinsilankomponente A), jedoch nicht die Azomethinkomponente B, enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, enthält das fließfähige Additiv zusätzlich noch eine (z.B. als Verbindung der Formel $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ vorliegende) Si-inerte, monomere Azomethinsilankomponente E) in einem molaren Verhältnis zu der Si-aktivierbaren, oligomeren Azomethinsilankomponente A) von 1 : 99 bis 1 : 3, wobei die Si-inerte, monomere Azomethinsilanverbindung E) durch folgende allgemeine Formel



mit

$m = 0$ oder 1

R^{34} und R^{35} jeweils unabhängig voneinander = H oder C_1 - C_4 n-Alkyl (insbesondere Methyl, Ethyl);

R^{31} , R^{32} und R^{33} jeweils unabhängig voneinander = C_1 - C_{18} n-Alkyl (insbesondere Methyl, Ethyl), C_5 - C_8 Cycloalkyl (insbesondere Cyclohexyl) oder C_1 - C_{18} verzweigtes Alkyl (insbesondere iso-Propyl);

$l = 0$ bis 2 ;

$\text{Y} = \text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$;

20

$R^{41} = C_1-C_{30}$ n-Alkyl (insbesondere Methyl, Ethyl), C_1-C_{30} verzweigtes Alkyl (insbesondere iso-Propyl), C_5-C_8 Cycloalkyl (insbesondere Cyclohexyl), C_6-C_{18} Aryl (insbesondere Phenyl), C_1-C_{30} Alkylaryl (insbesondere Toluyl) oder H;
 $R^{42} = C_1-C_{30}$ n-Alkyl (insbesondere Methyl, Ethyl), C_1-C_{30} verzweigtes Alkyl (insbesondere iso-Propyl), C_5-C_8 Cycloalkyl (insbesondere Cyclohexyl), C_6-C_{18} Aryl (insbesondere Phenyl) oder C_1-C_{30} Alkylaryl (insbesondere Toluyl);
oder durch R^{41} und R^{42} zusammen mit dem R^{41} und R^{42} bindenden C-Atom gemeinsam ausgebildete cyclische C_5-C_8 Alkylgruppe (insbesondere Cyclopentyl- oder Cyclohexylgruppe)

beschrieben wird.

Diese Si-inerte, monomere Azomethinsilankomponente E) weist keine am Si gebundene Abgangsgruppen auf und kann somit nicht oligomerisieren. Es können auch Mischungen dieser Si-inerten, monomeren Azomethinsilankomponente E) eingesetzt werden.

Die Anwesenheit der monomere Azomethinsilankomponente E) (z.B. herstellbar durch Hydrierung von Trimethylsilylnitril (z.B. als Dynasytan® TMSCN der Degussa AG)) und anschließender Umsetzung mit einem Keton und/oder Aldehyd) in dem erfindungsgemäßen fließfähigen Additiv bewirkt eine Hydrophobisierung der mit dem Additiv behandelten Oberfläche. Die Wasserfestigkeit des Oberflächenfilms wird verbessert.

Normalerweise liegt die Si-aktivierbare, oligomere Azomethinsilankomponente A) und die Azomethinkomponente B) in einem molaren Verhältnis von 20 : 1 bis 4 : 1 vor.

Meist liegt die Si-aktivierbare, oligomere Azomethinsilankomponente A) und die Azomethinkomponente B) mit einem Anteil von in Summe größer 70 Gew.-% in dem fließfähigen Additiv vor. Falls das fließfähige Additiv keine Si-inerte, monomere Azomethinsilankomponente E) enthält, kann das fließfähige Additiv auch ausschließlich oder nahezu ausschließlich (d. h. zu über 98 Gew.-%) aus der Si-aktivierbaren, oligomeren Azomethinsilankomponente A) und der Azomethinkomponente B) bestehen.

Die Si-aktivierbare, oligomere Azomethinsilankomponente A) ist als wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäßen Additivs bezüglich ihrer Beschaffenheit in hohem Maße von den verfahrenstechnischen Details ihrer Herstellung abhängig. Somit ist es in der Regel zweckmäßig, bei der Herstellung der Si-aktivierbaren, oligomeren Azomethinsilankomponente A) das Aminosilan c) mit der Carbonylverbindung d) in einem molaren Verhältnis von 1 : 0,9 bis 0,9 : 1,0, bevorzugt jedoch äquimolar, einzusetzen.

Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn pro eingesetztes Aminosilan c) 0,7 bis 0,9 Mol (besonders bevorzugt ca. 0,8 Mol) des intermediär gebildeten Wassers für die Wasser als Reaktionskomponente verbrauchende Oligomerisierung der intermediär entstandenen Si-aktivierbaren, monomeren Azomethinsilankomponente zur Verfügung stehen. Dies wird in der Praxis normalerweise dadurch erreicht, dass eine Teilmenge des intermediär bei der Um-

setzung entstehenden Wassers, welche nicht für die Wasser als Reaktionskomponente verbrauchende Oligomerisierung der sich intermediär bildenden Si-aktivierbaren, monomeren Azomethinsilankomponente zur Verfügung zu stellen ist, so entfernt wird, dass diese nicht als Reaktionskomponente an der Oligomerisierung teilnimmt. Dies wird z. B. durch eine gezielte, dosierte Zugabe von Wasserfängern, wie Salze (z. B. Magnesiumsulfat), Zeolithe (z.B. Molekularsiebe), usw. erreicht. Ergänzend oder alternativ kann auch das überschüssige Wasser azeotrop aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden. Bevorzugte Oligomerisationsgrade (Zahlenmittel), welche die Si-aktivierbare, oligomere Azomethinsilankomponente A) aufweist, sind ca. 2 bis 20 Si-Einheiten (z.B. Ketten und/oder Ringe).

Die Umsetzung des Aminosilans c) mit der Carbonylverbindung d) erfolgt in der Regel durch Erwärmen auf 10 bis 200°C, bevorzugt auf 80 bis 150°C.

Das erfindungsgemäße fließfähige Additiv kann so hergestellt werden, dass die Einzelkomponenten, die Si-aktivierbare, oligomere Azomethinsilankomponente A) und die Azomethinkomponente B), gegebenenfalls auch zusätzlich die Si-inerte, monomere Azomethinsilankomponente E) zusammengegeben werden, wobei diese Komponenten zuvor jeweils getrennt voneinander hergestellt worden sind. Bevorzugt ist jedoch, dass die Si-aktivierbare, oligomere Azomethinsilankomponente A) und die Azomethinkomponente B) zusammen in einem Reaktor hergestellt werden, indem das Aminosilan c) und eine (z.B. als Verbindung der Formel $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ vorliegende) Aminkomponente der allgemeinen Formel

(V)

Z-NH₂

mit Z = C₁-C₁₈ n-Alkyl- (insbesondere C₁-C₆ n-Alkyl, z. B. n-Hexyl), C₅-C₈ Cycloalkyl- (insbesondere Cyclohexyl) oder C₁-C₁₈ verzweigte Alkylgruppe (bevorzugt C₁-C₆-Alkylgruppe, z. B. iso-Propylgruppe), O und/oder N als Heteroatome aufweisende C₁-C₁₈ n-Alkyl- (insbesondere CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₃, CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃), O und/oder N als Heteroatome aufweisende C₅-C₈ Cycloalkyl- (insbesondere Pyrrolidin-Rest, Piperidin-Rest) oder O und/oder N als Heteroatome aufweisende C₁-C₁₈ verzweigte Alkylgruppe (bevorzugt -CH₂-NH-CH(CH₃)₂, -CH₂-O-CH(CH₃)₂) mit jeweils 0 bis 3 primären Aminogruppen substituiert;

vorgelegt werden und mit der Carbonylverbindung d) umgesetzt werden.

Es können auch verschiedenartige Spezies der Aminkomponente der allgemeinen Formel (V) zugleich eingesetzt werden. Gegebenenfalls kann auch die Si-inerte, monomere Azomethinsilankomponente E), sofern diese in dem erfindungsgemäßen fließfähigen Additiv enthalten sein soll, auf entsprechende Weise zusammen mit den beiden zuvor genannten Komponenten A) und B) gemeinsam hergestellt werden. Dies wird dadurch erreicht, indem das entsprechende (noch) nicht blockierte Aminosilan-Vorprodukt der Si-inerten, monomeren Azomethinsilankomponente E) zu Beginn zusammen mit den besagten anderen (noch) nicht blockierten Amingruppen enthaltenden Ausgangsstoffen der Komponenten A) und B) vorgelegt wird und anschließend diese („freie“) Amingruppen enthaltenden Ausgangsstoffe von A), B) und C) gemeinsam entsprechend mit der Carbonylverbindung d) umgesetzt werden.

Falls die Si-aktivierbare, oligomere Azomethinsilankomponente A) und die Azomethinkomponente B), sowie gegebenenfalls zusätzlich die Si-inerte, monomere Azomethinsilankomponente E) zusammen in einem Reaktor hergestellt werden, gelten praktisch die gleichen verfahrenstechnischen Prinzipien und Vorgaben (insbesondere bezüglich Temperaturführung, sowie kontrollierter Wasserentfernung) wie vorstehend anhand der isolierten Herstellung der Si-aktivierbaren, oligomeren Azomethinsilankomponente A) erläutert.

Als weitere Komponente kann das erfindungsgemäße fließfähige Additiv noch Si-aktivierbare Alkyl- oder Arylsilane F) der allgemeinen Formel (VI) (beispielsweise n-Propyltrimethoxysilan) enthalten:



mit

R^{51} und R^{52} jeweils unabhängig voneinander = Cl, OR^{55} , C_1-C_{18} n-Alkyl (insbesondere Methyl, Ethyl), C_5-C_8 Cycloalkyl (insbesondere Cyclohexyl) oder C_1-C_{18} verzweigtes Alkyl (insbesondere iso-Propyl);

R^{53} = Cl oder OR^{55} ;

R^{55} = C_1-C_6 n-Alkyl (insbesondere Methyl, Ethyl), C_1-C_6 verzweigtes Alkyl (insbesondere iso-Propyl) oder Phenyl;

R^{54} = C_1-C_{30} n-Alkyl (bevorzugt C_1-C_{10} n-Alkyl - insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl), C_1-C_{30} verzweigtes Alkyl (bevorzugt C_1-C_{10} verzweigtes Alkyl - insbesondere iso-Propyl), C_5-C_8 Cycloalkyl (insbesondere Cyclohexyl), C_6-C_{18} Aryl (insbesondere Phenyl) oder C_1-C_{30} Alkylaryl (bevorzugt C_1-C_{10} Alkylaryl - insbesondere Toluyl).

Diese Si-aktivierbaren Alkyl- oder Arylsilane F) fungieren praktisch als Wasserfänger, indem diese bei Anwesenheit von Wasser nach dem vorstehend beschriebenen Reaktionsprinzip („Schritt 2 – Oligomerisierung“) oligomerisieren.

Normalerweise liegen die Si-aktivierbaren Alkyl- oder Arylsilane F) daher (wie die Si-aktivierbare, oligomere Azomethinsilankomponente A)) in dem erfindungsgemäßen Additiv als Oligomere vor – entweder als Homooligomere oder bevorzugt als Cooligomere, welche sowohl Struktureinheiten der Si-aktivierbaren, oligomeren Azomethinsilankomponente A) als auch der Si-aktivierbaren Alkyl- oder Arylsilane F) aufweisen. Die Si-aktivierbaren Alkyl- oder Arylsilane F) sind preisgünstig und verbessern somit insbesondere die Wirtschaftlichkeit des Additivs.

Das vorstehend beschriebene erfindungsgemäße fließfähige Additiv eignet sich als Haftvermittler und Vernetzer in Kleb- und Dichtstoffen, zur Modifizierung und Vernetzung organischer Harze, als Bindemittel in Farben und Lacken, zur Beschichtung von Glasfasern und Kohlefasern, als Haftvermittler in gefüllten thermoplastischen Compounds, für die Behandlung von mineralischen, organischen und metallischen Oberflächen, zur Hydrophobierung von Oberflächen, zur Oberflächenmodifizierung pulverförmiger Stoffe sowie zur Silanisierung von Füllstoffen und Pigmenten.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Vergleichsbeispiel 1 (Azomethinkomponente B) fehlt):

In einem 1 L-Rührreaktor aus Glas mit Vakuum-, Dosier- und Destillationseinrichtung werden 221 g 3-Aminopropyltriethoxysilan (Dynasytan® AMEO – Degussa AG) innerhalb von 20 Minuten in 200 g 4-Methyl-2-pentanon (Methylisobutylketon) versetzt mit 24 g wasserfreiem Magnesiumsulfat getropft und im Anschluß unter Rückfluß und Schutzgas (Stickstoff) für 180 Minuten bei 120°C

zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und die Leichtsieder werden abgezogen.

Vergleichsbeispiel 2 (Azomethinkomponente B) fehlt):

In einem 1-L-Rührreaktor aus Glas mit Vakuum-, Dosier- und Destillationseinrichtung werden 179 g 3-Aminopropyltrimethoxysilan (Silquest® A-1110 – GE) und 15,2 g n-Propyltrimethoxysilan (Dynasytan® PTMO – Degussa AG) innerhalb von 20 Minuten in 200 g 4-Methyl-2-pentanon (Methylisobutylketon) getropft und im Anschluß unter Rückfluß und Schutzgas (Stickstoff) für 180 Minuten bei 120°C zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und die Leichtsieder werden abgezogen.

Beispiel 1 (gemäß Erfindung):

In einem 1-L-Rührreaktor aus Glas mit Vakuum-, Dosier- und Destillationseinrichtung werden 221 g 3-Aminopropyltriethoxysilan (Dynasytan® AMEO – Degussa AG) und 3 g Ethylendiamin (Aldrich) innerhalb von 20 Minuten in 205 g 4-Methyl-2-pentanon (Methylisobutylketon) versetzt mit 26 g wasserfreiem Magnesiumsulfat getropft und im Anschluß unter Rückfluß und Schutzgas (Stickstoff) für 180 Minuten bei 120°C zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und die Leichtsieder werden abgezogen.

Anwendungsbeispiel 1:

10 g D.E.R. 331 (ein flüssiges Bisphenol A-Epoxidharz der Dow Chemical), 90 g ST-67 (Hanse-Chemie) flüssiges silyliertes Polyurethan und 5 g Heloxy® Modifier 8 (Hexion) flüssiger aliphatischer Monoglycidylether werden bei Raumtemperatur in einem Speedmixer® der Firma Hausschild für ca. 30 Sekunden gemischt und mit je 10 g der Additive aus den Vergleichsbeispielen 1 und 2 sowie Beispiel 1 unter Feuchtigkeitsausschluß versetzt. Es wird ca. 30 Sekunden abschließend gemischt.

Von dem hergestellten Gemisch werden 200 µm dicke Filme auf eine Glasplatte aufgerakelt und bei 23 °C/ 50% rel. Feuchte vernetzt.

Alle drei Filme vernetzen – der Film gemäß Beispiel 1 jedoch schneller als jeweils die Filme gemäß der Vergleichsbeispiele 1 und 2. Die Oberflächen sind jeweils nahezu klebfrei.

Anwendungsbeispiel 2:

5 Gew.% D.E.R. 331 (Dow Chemical), 1 Gew.% Polypox R 24 (UPPC AG) und 20 Gew.% ST-67 (Hanse-Chemie) werden mit 10 Gew.% PPG 3000 (Polypropylenglykol von Dow Chemical) und 0,7 Gew.-% Methylisobutylketon unter Vakuum 30 Minuten im Planetenmischer gemischt. Anschließend werden 20 Gew.% Socal U1S2 (gefällte Kreide der Solvay Chemicals GmbH), 31,95 Gew.% Omyacarb 2T- AV (gemalene Kreide der Omya International AG) und 0,8% Dynasytan VTMO (Vinyltrimethoxysilan der Degussa AG) 120 min. unter Vakuum dispergiert. Abschließend werden 9,25 Gew.% der Additive aus den Vergleichsbeispielen 1 und 2 sowie Beispiel 1 unter Feuchtigkeitsausschluss, Dynasytan® GLYMO (3-Glycidylpropyltrimethoxysilan der Degussa AG) 0,8Gew.% und 0,5 Gew.% BNT-CAT 440 (Dibutyl-Zinn-Diketonat der BNT Chemicals GmbH) zugegeben und 30 min unter Vakuum dispergiert.

Von dem hergestellten Gemisch werden ca. 4 mm dicke Klebstoffschichten in eine Teflonform gegossen und bei Normklima 23 °C/ 50 % rel. Feuchte ausgehärtet.

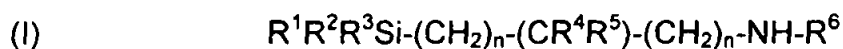
Es wird jeweils ein 0,2 mm dicker Film aufgerakelt.

Alle drei Filme vernetzen – der Film gemäß Beispiel 1 jedoch schneller als jeweils die Filme gemäß der Vergleichsbeispiele 1 und 2. Die Oberflächen sind jeweils nahezu klebfrei.

Patentansprüche

1. Fließfähiges Additiv enthaltend
eine Si-aktivierbare, oligomere Azomethinsilankomponente A) und
eine Azomethinkomponente B)
in einem molaren Verhältnis von 100 : 0,1 bis 1 : 1 mit einem Anteil von
in Summe > 5 Gew. %, wobei

die Si-aktivierbare, oligomere Azomethinsilankomponente A) durch Um-
setzung eines Aminosilans c) der allgemeinen Formel



mit

$n = 0$ oder 1 ;

R^4 und R^5 jeweils unabhängig voneinander = H oder C_1-C_4 n-Alkyl;

R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander = Cl, OR^7 , C_1-C_{18} n-Alkyl,
 C_5-C_8 Cycloalkyl oder C_1-C_{18} verzweigtes Alkyl;

$R^3 = Cl$ oder OR^7 ;

$R^7 = C_1-C_6$ n-Alkyl, C_1-C_6 verzweigtes Alkyl oder Phenyl;

$R^6 = H$, $CH_2-CH_2-NH_2$ oder $CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$

unter intermediärer Bildung von Wasser und einer Si-aktivierbaren mo-
nomeren Azomethinsilankomponente mit einer Carbonylverbindung d)
der allgemeinen Formel



mit

$R^{11} = C_1-C_{30}$ n-Alkyl, C_1-C_{30} verzweigtes Alkyl, C_5-C_8 Cycloalkyl, C_6-C_{18}
Aryl, C_1-C_{30} Alkylaryl oder H;

$R^{12} = C_1-C_{30}$ n-Alkyl, C_1-C_{30} verzweigtes Alkyl, C_5-C_8 Cycloalkyl, C_6-C_{18}
Aryl oder C_1-C_{30} Alkylaryl;

oder durch R^{11} und R^{12} zusammen mit dem R^{11} und R^{12} bindenden C-Atom gemeinsam ausgebildete cyclische C_5 - C_8 Alkylgruppe

unter der Maßgabe herstellbar ist, dass pro Mol eingesetztes Aminosilan c) 0,6 bis 1,2 Mol des intermediär gebildeten Wassers für die Wasser als Reaktionskomponente verbrauchende Oligomerisierung der intermediär entstandenen Si-aktivierbaren monomeren Azomethinsilankomponente zur Verfügung stehen und

die Azomethinkomponente B) durch folgende allgemeine Formel



mit

$R^{21} = C_1$ - C_{30} n-Alkyl, C_1 - C_{30} verzweigtes Alkyl, C_5 - C_8 Cycloalkyl, C_6 - C_{18} Aryl, C_1 - C_{30} Alkylaryl oder H;

$R^{22} = C_1$ - C_{30} n-Alkyl, C_1 - C_{30} verzweigtes Alkyl, C_5 - C_8 Cycloalkyl, C_6 - C_{18} Aryl oder C_1 - C_{30} Alkylaryl;

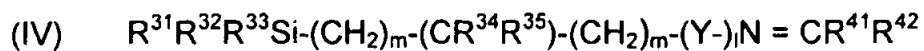
oder durch R^{21} und R^{22} zusammen mit dem R^{21} und R^{22} bindenden C-Atom gemeinsam ausgebildete cyclische C_5 - C_8 Alkylgruppe;

X = C_1 - C_{18} n-Alkyl-, C_5 - C_8 Cycloalkyl- oder C_1 - C_{18} verzweigte Alkylgruppe, O und/oder N als Heteroatome aufweisende C_1 - C_{18} n-Alkyl-, O und/oder N als Heteroatome aufweisende C_5 - C_8 Cycloalkyl- oder O und/oder N als Heteroatome aufweisende C_1 - C_{18} verzweigte Alkylgruppe mit jeweils 0 bis 3 gleichartigen oder verschiedenartigen $-N=CR^{21}R^{22}$ Substituenten

beschrieben wird.

2. Fließfähiges Additiv nach Anspruch 1, enthaltend eine Si-inerte, monomere Azomethinsilankomponente E) in einem molaren Verhältnis zu der Si-aktivierbaren, oligomeren Azomethinsilankomponente A) von 1 : 99 bis

1 : 3, wobei die Si-inerte, monomere Azomethinsilanverbindung E) durch folgende allgemeine Formel



mit

$m = 0$ oder 1

R^{34} und R^{35} jeweils unabhängig voneinander = H oder C_1-C_4 n-Alkyl;

R^{31} , R^{32} und R^{33} jeweils unabhängig voneinander = C_1-C_{18} n-Alkyl, C_5-C_8 Cycloalkyl oder C_1-C_{18} verzweigtes Alkyl;

$l = 0$ bis 2 ;

$Y = NH-CH_2-CH_2$;

$R^{41} = C_1-C_{30}$ n-Alkyl, C_1-C_{30} verzweigtes Alkyl, C_5-C_8 Cycloalkyl, C_6-C_{18} Aryl, C_1-C_{30} Alkylaryl oder H;

$R^{42} = C_1-C_{30}$ n-Alkyl, C_1-C_{30} verzweigtes Alkyl, C_5-C_8 Cycloalkyl, C_6-C_{18} Aryl oder C_1-C_{30} Alkylaryl;

oder durch R^{41} und R^{42} zusammen mit dem R^{41} und R^{42} bindenden C-Atom gemeinsam ausgebildete cyclische C_5-C_8 Alkylgruppe

beschrieben wird.

3. Fließfähiges Additiv nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminosilan c) mit der Carbonylverbindung d) in einem molaren Verhältnis von $1 : 0,9$ bis $0,9 : 1$, bevorzugt im äquimolaren Verhältnis, umgesetzt wird.
4. Fließfähiges Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Si-aktivierbare, oligomere Azomethinsilankomponente A) und die Azomethinkomponente B) in einem molaren Verhältnis von $20 : 1$ bis $4 : 1$ vorliegen.

5. Fließfähiges Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Si-aktivierbare, oligomere Azomethinsilankomponente A) und die Azomethinkomponente B) mit einem Anteil von in Summe > 70 Gew.-% vorliegen.
6. Fließfähiges Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass pro eingesetztes Aminosilan c) 0,7 bis 0,9 Mol des intermediär gebildeten Wassers für die Wasser als Reaktionskomponente verbrauchende Oligomerisierung der intermediär entstandenen Si-aktivierbaren monomeren Azomethinsilankomponente zur Verfügung stehen.
7. Verfahren zur Herstellung eines fließfähigen Additivs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Si-aktivierbare, oligomere Azomethinsilankomponente A) und die Azomethinkomponente B) zusammen in einem Reaktor hergestellt werden, indem das Aminosilan c) und eine Aminkomponente der allgemeinen Formel



mit Z = C₁-C₁₈ n-Alkyl-, C₅-C₈ Cycloalkyl- oder C₁-C₁₈ verzweigte Alkylgruppe, O und/oder N als Heteroatome aufweisende C₁-C₁₈ n-Alkyl-, O und/oder N als Heteroatome aufweisende C₅-C₈ Cycloalkyl- oder O und/oder N als Heteroatome aufweisende C₁-C₁₈ verzweigte Alkylgruppe mit jeweils 0 bis 3 primären Aminogruppen substituiert;

vorgelegt werden und mit der Carbonylverbindung d) umgesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung unter Erwärmen auf 10 bis 200 °C, bevorzugt auf 80 – 150 °C durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Teilmenge des intermediär bei der Umsetzung entstehenden Wassers, welche nicht für die Wasser als Reaktionskomponente verbrauchende Oligomerisierung der sich intermediär bildenden Si-aktivierbaren monomeren Azomethinsilankomponente zur Verfügung zu stellen ist, so entfernt wird, dass diese Teilmenge nicht als Reaktionskomponente an der Oligomerisierung teilnimmt.
10. Verwendung eines fließfähigen Additivs nach einem der Ansprüche 1 bis 6, als Haftvermittler und Vernetzer in Kleb- und Dichtstoffen, zur Modifizierung und Vernetzung organischer Harze, als Bindemittel in Farben und Lacken, zur Beschichtung von Glasfasern und Kohlefasern, als Haftvermittler in gefüllten thermoplastischen Compounds, für die Behandlung von mineralischen, organischen und metallischen Oberflächen, zur Hydrophobierung von Oberflächen, zur Oberflächenmodifizierung pulverförmiger Stoffe sowie zur Silanisierung von Füllstoffen und Pigmenten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/001304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G77/04 C08G77/26 C08K5/5465 C08L83/08 C09D183/08
C09J183/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08K C08G C08L C09D C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 378 250 A (TREADWAY GERALD D [US] ET AL) 29 March 1983 (1983-03-29) examples 1-3	1-10
A	US 6 525 159 B1 (OKUHIRA HIROYUKI [JP] ET AL) 25 February 2003 (2003-02-25) columns 1-3 column 19, line 22 - line 32 table 2(1)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 June 2007

Date of mailing of the international search report

11/07/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bergmeier, Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/001304

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4378250	A	29-03-1983	AU 558553 B2	05-02-1987
			AU 8667182 A	03-02-1983
			CA 1175986 A1	09-10-1984
			DE 3268953 D1	20-03-1986
			EP 0072473 A2	23-02-1983
			JP 1020658 B	18-04-1989
			JP 1617074 C	12-09-1991
			JP 58122969 A	21-07-1983
US 6525159	B1	25-02-2003	DE 69828466 D1	10-02-2005
			DE 69828466 T2	15-12-2005
			EP 0890594 A1	13-01-1999
			WO 9831722 A1	23-07-1998
			JP 3230819 B2	19-11-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/001304

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C08G77/04 C08G77/26 : C08K5/5465 C08L83/08 C09D183/08 C09J183/08		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08K C08G C08L C09D C09J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 378 250 A (TREADWAY GERALD D [US] ET AL) 29. März 1983 (1983-03-29) Beispiele 1-3	1-10
A	US 6 525 159 B1 (OKUHIRA HIROYUKI [JP] ET AL) 25. Februar 2003 (2003-02-25) Spalten 1-3 Spalte 19, Zeile 22 - Zeile 32 Tabelle 2(1)	1-10
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
22. Juni 2007		11/07/2007
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Bergmeier, Martin

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/001304

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4378250	A	29-03-1983	AU 558553 B2 05-02-1987
			AU 8667182 A 03-02-1983
			CA 1175986 A1 09-10-1984
			DE 3268953 D1 20-03-1986
			EP 0072473 A2 23-02-1983
			JP 1020658 B 18-04-1989
			JP 1617074 C 12-09-1991
			JP 58122969 A 21-07-1983
US 6525159	B1	25-02-2003	DE 69828466 D1 10-02-2005
			DE 69828466 T2 15-12-2005
			EP 0890594 A1 13-01-1999
			WO 9831722 A1 23-07-1998
			JP 3230819 B2 19-11-2001

Aditivo que contiene compuestos de azometina

Descripción:

- 5 La presente invención se refiere a un aditivo fluido, a un procedimiento para la preparación de este aditivo fluido y al uso del aditivo fluido.

Se conocen numerosos endurecedores, reticulantes y agentes adherentes, que se aplican en forma de aditivos sobre los sustratos a curar o bien fraguar, tales como superficies de polímeros. En la práctica son especialmente buscados los aditivos que se desean usar como endurecedores, reticulantes y agentes adherentes para poliuretanos, siliconas, acrilatos, polisulfuros, polímeros silados (MS Polymer®, XMAP®, SPUR®, etc.) y preparaciones que contienen epóxidos, tales como resinas epoxídicas, polisulfuros epoxídicos, etc. Un importante grupo de tales aditivos son los oligómeros de siloxano, por ejemplo, los oligómeros de siloxano aminopropilo funcionales que se describen en la DE-A-198 49 308. Además, compuestos de organosilicio monómeros con estructura de cetimina, tal y como se describen en la JP-B-7247295, pueden ser la base de tales aditivos.

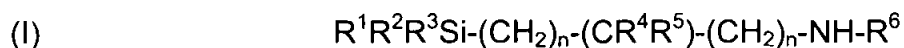
20

La presente invención tiene por objeto proveer un aditivo, que ofrece ventajas en cuanto a su manejo (caracterización, sensibilización, contenido en compuestos orgánicos volátiles = VOC, punto de inflamación, etc.) y en cuanto a su efectividad (reactividad, formación de película etc.), en comparación con

los aditivos que contienen compuestos de organosilicio, y que actúa como endurecedor, reticulante y/o agente adherente.

Este objeto se alcanza con un aditivo fluido que contiene un componente de azometina silano oligómero, Si-activable A) y un componente de azometina B) en una relación molar de 100 : 0,1 hasta 1 : 1, con una proporción de, en total, > 5% en peso, en donde

se puede preparar el componente de azometina silano oligómero, Si-activable A) por reacción de un aminosilano c) (que está presente p.ej. como compuesto de la fórmula $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$) de la fórmula general



en la que

$n = 0$ ó 1 ;

R^4 y R^5 significan cada vez independientemente entre si = H o n-alquilo C_1-C_4 (especialmente metilo, etilo);

R^1 y R^2 significan cada vez independientemente entre si = Cl, OR^7 , n-alquilo C_1-C_{18} (especialmente metilo, etilo), cicloalquilo C_5-C_8 (especialmente ciclohexilo o alquilo C_1-C_{18} ramificado (especialmente iso-propilo);

$\text{R}^3 = \text{Cl}$ o OR^7 ;

$\text{R}^7 = \text{C}_1-\text{C}_6$ n-alquilo (especialmente metilo, etilo), C_1-C_6 alquilo ramificado (especialmente iso-propilo) o fenilo;

$\text{R}^6 = \text{H}$, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ o $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

bajo formación intermediaria (in situ) de agua y un componente de azometina silano monómero, Si-activable, con un compuesto de carbonilo (que está presente p.ej. como sec.-butilmetilcetona, etilmetilcetona o acetona) d) de la
 5 fórmula general



en la que

- 10 R^{11} = n-alquilo C_1-C_{30} (especialmente metilo, etilo), alquilo C_1-C_{30} ramificado (especialmente iso-propilo), cicloalquilo C_5-C_8 (especialmente ciclohexilo, arilo C_6-C_{18} (especialmente fenilo), alquil- C_1-C_{30} -arilo (especialmente toluilo) o H;
 R^{12} = n-alquilo C_1-C_{30} (especialmente metilo, etilo), alquilo C_1-C_{30} ramificado (especialmente iso-propilo), cicloalquilo C_5-C_8 (especialmente ciclohexilo, arilo
 15 C_6-C_{18} (especialmente fenilo) o alquil- C_1-C_{30} -arilo (especialmente toluilo);
 o un grupo alquilo C_5-C_8 cíclico formado conjuntamente por R^{11} y R^{12} junto con el átomo de carbono que une R^{11} y R^{12} (especialmente un grupo ciclopentilo o ciclohexilo)
- 20 siendo preciso que por mol del aminosilano c) usado se disponga de 0,6 a 1,2 mol (normalmente 0,6 a 1 mol) del agua formada intermediariamente para la oligomerización, que consuma agua como componente de reacción, del componente de azometina silano Si-activable que se ha formado intermediariamente, y en donde

se puede describir el componente de azometina B) (que está presente p. ej. como compuesto de la fórmula $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_6\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) por medio de la siguiente fórmula general



en la que

R^{21} = n-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ (especialmente metilo, etilo), alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ ramificado (especialmente iso-propilo), cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_8$ (especialmente ciclohexilo, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ (especialmente fenilo), alquil- $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -arilo (especialmente toluilo) o H;

R^{22} = n-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ (especialmente metilo, etilo), alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ ramificado (especialmente iso-propilo), cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_8$ (especialmente ciclohexilo, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ (especialmente fenilo) o alquil- $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -arilo (especialmente toluilo);
o un grupo alquilo $\text{C}_5\text{-C}_8$ cíclico formado conjuntamente por R^{21} y R^{22} junto con
15 el átomo de C que une R^{21} y R^{22} (especialmente un grupo ciclopentilo o ciclohexilo);

X = n-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ (especialmente n-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, p.ej. n-hexilo), cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_8$ (especialmente ciclohexilo o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ramificado (preferentemente, un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, p.ej. un grupo iso-propilo), n-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ que presenta O y/o N como heteroátomos (especialmente $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_3$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$), cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_8$ que presenta O y/o N como heteroátomos (especialmente, un radical pirrolidina, radical piperidina) o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ramificado que presenta O y/o N como heteroátomos (preferentemente, $-\text{CH}_2\text{-NH-CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{-O-CH}(\text{CH}_3)_2$) con cada vez 0 a 3
20
25 sustituyentes $-\text{N}=\text{CR}^{21}\text{R}^{22}$ iguales o diferentes.

42

Bajo un aditivo fluido se entiende aquí en el sentido más amplio cada aditivo, que presenta una viscosidad que es suficientemente baja para que el aditivo pueda ser aplicado sobre una superficie.

- 5 El término "Si-activable" significa, que el correspondiente compuesto presenta por lo menos un átomo de silicio, en el que puede fijarse una molécula de agua por lo cual tiene lugar una oligomerización por medio de un puente de Si-O-Si. Normalmente garantizan los sustituyentes cloro y/o alcoxi del átomo de silicio la "activabilidad de Si". Bajo el concepto general "componente de azometina"
- 10 caen los "compuestos de cetimina" y los "compuestos de aldimina".

Los aminosilanos usados pueden prepararse, especialmente, como sigue:

Variante de preparación i)

15

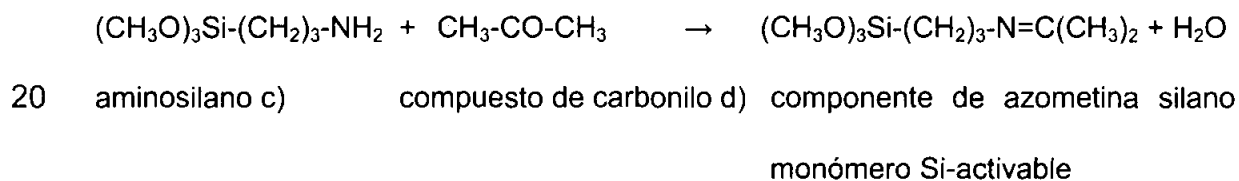
- En una primera etapa se transforma cloruro de alilo ($\text{Cl-CH}_2\text{-CH=CH}_2$) con triclorosilano (HSiCl_3) en 3-cloropropiltriclorosilano ($\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiCl}_3$). Luego se esterifica el 3-cloropropiltriclorosilano dando 3-cloropropiltrialcoxisilano ($\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OR)}_3$), que finalmente se
- 20 transforma con amoníaco (sustitución nucleófila), dando el aminosilano $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_3\text{-Si(OR)}_3$.

Variante de preparación ii)

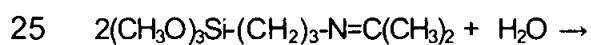
Se transforma acrilonitrilo (NC-CH=CH_2) con triclorosilano en $\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiCl}_3$. El producto obtenido se esterifica dando $\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OR)}_3$. Mediante la subsiguiente hidrogenación se obtiene, finalmente, $\text{H}_2\text{N-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OR)}_3$.

En la transformación del aminosilano c) (p.ej. 3-aminopropiltrietoxisilano – que se vende bajo el nombre comercial Dynasylan® AMEO (Degussa AG) o bien Silquest® A-1100 (GE)) con el compuesto de carbonilo d) se forma en una primera etapa de reacción bajo separación de agua un componente de azometina silano monómero activable por medio de silicio (un aminosilano bloqueado). Este último reacciona como una especie de producto intermedio (in situ) con el agua separada en la primera etapa de reacción bajo oligomerización con formación de puentes de Si-O-Si. El mecanismo básico sea ilustrado con la ayuda del siguiente ejemplo:

Paso 1 – Bloqueo del grupo amino



Paso 2 - Oligomerización





componente de azometina silano oligómero (dímero) Si-activable A)

- 5 ⇒ opcionalmente oligomerización ulterior por reacción con el agua formada
intermediariamente en el paso 1

El grado de la oligomerización (o bien polimerización) depende directamente de la cantidad de agua disponible – generalmente vale: Cuanto más agua sea
10 disponible, tanto mayor es el grado de oligomerización (o bien el grado de polimerización). Según la invención se ajusta el grado de oligomerización de tal manera, que por mol del aminosilano c) usado se provea de 0,6 a 1,2 mol (normalmente 0,6 a 1 mol) del agua formada intermediariamente para la oligomerización, que consume agua como componente de reacción, del
15 componente de azometina silano monómero, Si-activable, formado intermediariamente. Los resultantes oligómeros tienen, típicamente, un grado de oligomerización medio (medio numérico) de aprox. 2 a 100 (preferentemente, aprox. 2 a 20). Si (en una forma de realización no preferida) se provee por mol de aminosilano c) usado correspondientemente más de un
20 mol (hasta 1,2 mol) de agua, entonces esto significa, que normalmente se tiene que proveer agua adicional (además del agua formada intermediariamente), lo que se puede hacer agregando agua (adicional). Naturalmente, el grado de oligomerización viene determinado también por la cantidad de grupos dissociables (es decir, grupos alcoxi y/o grupos cloro unidos al silicio) que
25 presenta el aminosilano c) usado (grupos alquilo unidos al Si no figuran como

grupos disociables). Por tanto, usando mezclas específicas o dosificando en forma específica mezclas de diferentes especies de los aminosilanos c), que tienen un diferente número de grupos disociables (a saber, 1 a 3), se puede influir también en forma controlada en el grado de oligomerización.

5 Generalmente es posible usar aminosilanos c) diferentes.

Igualmente, como compuesto de carbonilo c) se puede usar mezclas de diferentes especies. No está previsto el uso de formaldehído como compuesto de carbonilo c) por razones medioambientales y debido a su toxicidad.

10

El aditivo fluido según la invención es capaz de humedecer especialmente bien a correspondientes sustratos, con lo que se asegura una formación efectiva de una película sobre las superficies tratadas en forma correspondiente. Debido a la relativamente alta proporción de oligómeros, el aditivo fluido contiene

15 relativamente pocos componentes volátiles. Se puede suponer que el aditivo debe ser considerado como no sensibilizante. El componente de azometina silano oligómero, Si-activable A) (generalmente: aminosilanos oligómeros bloqueados) corresponde a la definición de polímeros de la OCDE de modo que no tiene que ser alistado posteriormente en los correspondientes registros

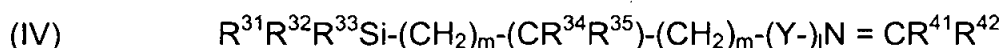
20 (ELINCS). Otra ventaja de la relativamente alta proporción en oligómeros es que el aditivo según la invención tiene un relativamente alto punto de ebullición (por regla general de 140 a 280°C) y un relativamente alto punto de inflamación (generalmente de 90 a 140°C). Igualmente, en cuanto a sus características adherentes, reticulantes y endurecedores, el aditivo fluido según la invención

25 presenta buenos resultados. El componente de azometina B) (la amina

bloqueada), generalmente, es desbloqueado más rápidamente en la reticulación (bajo la influencia de agua agregada) que el componente de azometina silano oligómero, Si-activable A), por lo que se alcanza una especie de "pre-reticulación" de la superficie a reticular, tratada con el aditivo fluido.

- 5 Usando mezclas de diferentes especies del componente de azometina B se pueden modificar las propiedades reticulantes. En numerosos casos se alcanza con dicha pre-reticulación mejorar las propiedades mecánicas del sustrato reticulado. El componente de azometina B) o bien su precursor de amina todavía no bloqueado tienen, por lo general, un precio relativamente moderado, fenómeno que contribuye a la buena economía del aditivo según la invención.
- 10 En principio, se puede usar, pero no está previsto de acuerdo con la invención, un correspondiente aditivo que contiene el componente de azometina silano oligómero, Si-activable A), pero no el componente de azometina B.

- 15 En una forma de realización preferida de la invención, el aditivo fluido contiene adicionalmente todavía un componente de azometina silano monómero, Si-inerte E) (que está presente p.ej. como compuesto de la fórmula $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), en una relación molar con respecto al componente de azometina silano oligómero, Si-activable A) de 1 : 99 hasta 1 : 3, correspondiendo el
- 20 compuesto de azometina silano monómero, Si-inerte, E) a la siguiente fórmula general



- 25 en la que

$m = 0 \text{ ó } 1$

R^{34} y R^{35} significan cada vez independientemente entre si = H o n-alquilo C_1-C_4 (especialmente metilo, etilo);

R^{31} , R^{32} y R^{33} significan cada vez independientemente entre si = n-alquilo C_1-C_{18} (especialmente metilo, etilo), cicloalquilo C_5-C_8 (especialmente ciclohexilo o alquilo C_1-C_{18} ramificado (especialmente iso-propilo);

$l = 0 \text{ a } 2$;

$Y = NH-CH_2-CH_2$;

$R^{41} =$ n-alquilo C_1-C_{30} (especialmente metilo, etilo), alquilo C_1-C_{30} ramificado (especialmente iso-propilo), cicloalquilo C_5-C_8 (especialmente ciclohexilo, arilo C_6-C_{18} (especialmente fenilo), alquil- C_1-C_{30} -arilo (especialmente toluilo) o H;

$R^{42} =$ n-alquilo C_1-C_{30} (especialmente metilo, etilo), alquilo C_1-C_{30} ramificado (especialmente iso-propilo), cicloalquilo C_5-C_8 (especialmente ciclohexilo, arilo C_6-C_{18} (especialmente fenilo) o alquil- C_1-C_{30} -arilo (especialmente toluilo);
o un grupo alquilo C_5-C_8 cíclico formado conjuntamente por R^{41} y R^{42} junto con el átomo de C que une R^{41} y R^{42} (especialmente, un grupo ciclopentilo o ciclohexilo).

Este componente de azometina silano monómero, Si-inerte E) no presenta ningunos grupos dissociables unidos al Si por lo que no se puede oligomerizar. También se pueden usar mezclas de este componente de azometina silano monómero, Si-inerte E).

La presencia del componente de azometina silano monómero E) (que se puede preparar, p.ej. por hidrogenación con trimetilsililnitrilo (p.ej. como Dynasylan®

TMSCN de la Cía. Degussa AG)) seguida de la transformación con una cetona y/o un aldehído) en el aditivo fluido según la invención produce una hidrofobación de la superficie tratada con el aditivo. Se alcanza mejorar la resistencia al agua de la película superficial.

5

Normalmente, el componente de azometina silano oligómero, Si-activable A) y el componente de azometina B) están presentes en una relación molar de 20 : 1 hasta 4 : 1.

- 10 Generalmente, el componente de azometina silano oligómero, Si-activable A) y el componente de azometina B) están presentes en el aditivo con una proporción de, en total, más de 70 % en peso en el aditivo fluido. Si el aditivo fluido no contiene ningún componente de azometina silano monómero, Si-inerte E), entonces el aditivo fluido puede constar exclusivamente o casi
- 15 exclusivamente (es decir, en hasta más del 98 % en peso) del componente de azometina silano oligómero, Si-activable A) y el componente de azometina B).

- El componente de azometina silano oligómero, Si-activable A) como parte integrante esencial del aditivo de acuerdo con la invención depende en cuanto
- 20 a su calidad en alto grado de los detalles técnicos de su procedimiento de obtención. De manera que por regla general es conveniente usar en la obtención del componente de azometina silano oligómero, Si-activable A) el aminosilano c) con el compuesto de carbonilo d) en una relación molar de 1 : 0,9 hasta 0,9 : 1,0, pero preferentemente en relación equimolar.

- Ha demostrado ser ventajoso que por mol del aminosilano c) usado se disponga de 0,7 a 0,9 mol (muy preferentemente aprox. 0,8 mol) del agua formada intermediariamente para la oligomerización, que consuma agua como componente de reacción, del componente de azometina silano monómero, Si-activable que se ha formado intermediariamente. Esto se hace en la práctica, normalmente, eliminando una cantidad parcial del agua formada intermediariamente en la transformación, y que no tiene que proveerse para la oligomerización, que consuma agua como componente de reacción, del compuesto de azometina silano monómero, Si-activable que se va formando intermediariamente, de tal forma que esta cantidad parcial no participe como componente de reacción en la oligomerización. Lo cual se alcanza, por ejemplo, adicionando una dosis correspondiente de específicos captadores de agua, tales como sales (p.ej. sulfato de magnesio), zeolitas (p.ej. tamices moleculares), etc. Suplementariamente o alternativamente se puede destilar el agua excesiva en forma azeotrópica de la mezcla de reacción. Grados de oligomerización (medio numérico) preferidos, que presenta el componente de azometina silano oligómero, Si-activable A), son aprox. 2 a 20 unidades de Si (p.ej. cadenas y/o anillos).
- La transformación del aminosilano c) con el compuesto de carbonilo d) tiene lugar, por regla general, calentando a 10 hasta 200°C, preferentemente a 80 hasta 150°C.

El aditivo fluido de acuerdo con la invención puede ser preparado reuniendo los componentes individuales, a saber, el componente de azometina silano

oligómero, Si-activable A) y el componente de azometina B), opcionalmente adicionalmente el componente de azometina silano monómero, Si-inerte, E), habiendo preparado estos componentes individuales previamente en forma separada. Pero es preferido preparar el componente de azometina silano oligómero, Si-activable A) y el componente de azometina B) conjuntamente en un reactor, presentando como carga inicial el aminosilano c) y un componente de amina (que está presente p.ej. como compuesto de la fórmula $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$) de la fórmula general

10 (V) Z-NH_2

en la que Z = grupo n-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ (especialmente n-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, p.ej. n-hexilo), grupo cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_8$ (especialmente ciclohexilo o grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ramificado (preferentemente un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, p.ej. un grupo isopropilo), un grupo n-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, que presenta O y/o N como heteroátomos (especialmente $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_3$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$), un grupo cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_8$ que presenta O y/o N como heteroátomos (especialmente un radical pirrolidina, un radical piperidina) o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ramificado que presenta O y/o N como heteroátomos (preferentemente $-\text{CH}_2\text{-NH-CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{-O-CH}(\text{CH}_3)_2$) con cada vez 0 a 3 grupos amino primarios;

y transformando esta carga inicial con el compuesto de carbonilo d).

Es igualmente posible usar a la vez diferentes especies del componente de amina de la fórmula general (V). Opcionalmente, se puede preparar también el

componente de azometina silano monómero, Si-inerte, E), siempre que este ha de estar contenido en el aditivo fluido de acuerdo con la invención, de manera correspondiente conjuntamente con los dos componentes A) y B) antes mencionados. Esto se alcanza presentando al comienzo como carga inicial el

5 correspondiente producto de partida de aminosilano (todavía) no bloqueado del componente de azometina silano monómero, Si-inerte E) conjuntamente con las mencionadas sustancias de partida de los componentes A) y B) que contienen grupos amina (todavía) no bloqueados, y transformando, luego, estas sustancias de partida A), B) y C) que contienen grupos amina ("libres")

10 conjuntamente en forma correspondiente con el compuesto de carbonilo d).

Si el componente de azometina silano oligómero, Si-activable A) y el componente de azometina B), así como, opcionalmente, el componente de azometina silano monómero, Si-inerte, E) se preparan conjuntamente en un

15 reactor, valen prácticamente los mismos principios y condiciones de proceso técnicos (especialmente en cuanto a las temperaturas y la eliminación controlada del agua) que se detallaron arriba para la preparación aislada del componente de azometina silano oligómero, Si-activable A).

20 Como componente adicional, el aditivo fluido de acuerdo con la invención puede contener todavía alquilsilanos o arilsilanos Si-activables F) que corresponden a la fórmula general (VI) (por ejemplo n-propiltrimetoxisilano):



25

en la que

R^{51} y R^{52} significan cada vez independientemente entre si = Cl, OR^{55} ,
n-alquilo C_1-C_{18} (especialmente metilo, etilo), cicloalquilo C_5-C_8
(especialmente ciclohexilo o alquilo C_1-C_{18} ramificado (especialmente
5 iso-propilo);

$R^{53} = Cl$ o OR^{55} ;

$R^{55} =$ n-alquilo C_1-C_6 (especialmente metilo, etilo), alquilo C_1-C_6
ramificado (especialmente iso-propilo) o fenilo;

$R^{54} =$ n-alquilo C_1-C_{30} (preferentemente n-alquilo C_1-C_{10} - especialmente
10 metilo, etilo, n-propilo), alquilo C_1-C_{30} ramificado (preferentemente alquilo
 C_1-C_{10} ramificado - especialmente iso-propilo), cicloalquilo C_5-C_8
(especialmente ciclohexilo, arilo C_6-C_{18} (especialmente fenilo) o alquil-
 C_1-C_{30} -arilo (preferentemente alquil- C_1-C_{10} -arilo - especialmente toluilo).

15 Estos alquilsilanos o arilsilanos Si-activables F) actúan prácticamente como
captadores de agua, en el sentido que estos se oligomerizan en presencia de
agua de acuerdo con el principio de reacción arriba descrito ("Paso 2 –
Oligomerización"). Por lo que estos alquilsilanos o arilsilanos Si-activables F)
están presentes (igual que el componente de azometina silano oligómero, Si-
20 activable A)) en el aditivo de acuerdo con la invención en forma de oligómeros
– o bien como homooligómeros o, preferentemente, como cooligómeros, que
presentan tanto unidades estructurales del componente de azometina silano
oligómero, Si-activable A) como también unidades estructurales de los
alquilsilanos o arilsilanos Si-activables F). Estos alquilsilanos o arilsilanos Si-

activables tienen un precio moderado y mejoran, por tanto, la economía del aditivo.

El aditivo fluido inventivo arriba descrito se presta como agente adherente y
5 reticulante en adhesivos e impermeabilizantes, para la modificación y reticulación de resinas orgánicas, como vehículo en pinturas y lacas, para el recubrimiento de fibras de vidrio y fibras de carbono, como agentes adherentes en materiales compuestos termoplásticos con relleno, para el tratamiento de superficies minerales, orgánicas y metálicas, para la hidrofobación de
10 superficies, para la modificación de las superficies de sustancias pulverulentas, así como para la silanización de cargas y pigmentos.

En lo sucesivo se ilustra la invención en detalle con la ayuda de ejemplos.

15 Ejemplo comparativo 1 (falta el componente de azometina B)):

En un reactor de agitación de 1 litro de vidrio compuesto de dispositivos de vacío, de dosificación y de destilación se introducen en gotas 221 g de 3-aminopropiltrietoxisilano (Dynasylan® AMEO – Degussa AG) dentro de 20
20 minutos en 200 g 4-metil-2-pentanona (metilisobutilcetona) mezclada con 24 g de sulfato de magnesio anhidro y luego se calientan bajo reflujo y gas protector (nitrógeno) durante 180 minutos a 120°C hasta ebullición. Después del enfriamiento se filtra y se eliminan los componentes de bajo punto de ebullición.

Ejemplo comparativo 2 (falta el componente de azometina B)):

En un reactor de agitación de vidrio de 1 litro compuesto de dispositivos de vacío, de dosificación y de destilación se alimentan en gotas 179 g de 3-aminopropiltrimetoxisilano (Silquest® A-1110 – GE) y 15,2 g de n-propiltrimetoxisilano (Dynasylan® PTMO – Degussa AG) dentro de 20 minutos en 200 g 4-metil-2-pentanona (metilisobutilcetona) y luego se calientan bajo reflujo y gas protector (nitrógeno) durante 180 minutos a 120°C hasta ebullición. Después del enfriamiento se filtra y se eliminan los componentes de bajo punto de ebullición.

Ejemplo 1 (según la invención):

En un reactor de agitación de vidrio de 1 litro compuesto de dispositivos de vacío, de dosificación y de destilación se alimentan en gotas 221 g de 3-aminopropiltriethoxisilano (Dynasylan® AMEO – Degussa AG) y 3 g de etilendiamina (Aldrich) dentro de 20 minutos en 205 g 4-metil-2-pentanona (metilisobutilcetona) mezclada con 26 g de sulfato de magnesio anhidro y luego se calientan bajo reflujo y gas protector (nitrógeno) durante 180 minutos a 120°C hasta ebullición. Después del enfriamiento se filtra y se eliminan los componentes de bajo punto de ebullición.

Ejemplo de aplicación 1:

10 g de D.E.R. 331 (una resina epoxídica líquida de bisfenol A de la Cía. Dow Chemical), 90 g de ST-67 (Hanse-Chemie), un poliuretano silado líquido, y 5 g de Heloxy® Modifier 8 (Hexion), un éter monoglidilílico alifático, líquido, se mezclan a temperatura ambiente en un mezclador Speedmixer® de la Cía. Hausschild durante aprox. 30 segundos y esta mezcla se mezcla con sendos 10 g de los aditivos de los ejemplos comparativos 1 y 2 y del ejemplo 1 bajo exclusión de humedad. Luego se mezcla otra vez durante aprox. 30 segundos.

10

La correspondiente mezcla es aplicada con rasqueta en una película de 200 µm de grosor sobre una plancha de vidrio y la película es reticulada a 23 °C/ 50% de humedad relativa.

15 Todas las tres películas se reticulan – pero la película de acuerdo con el ejemplo 1 más rápidamente que cada una de las películas de acuerdo con los ejemplos comparativos 1 y 2. Las superficies son en cada caso prácticamente no pegajosas.

20 Ejemplo de aplicación 2:

5% en peso de D.E.R. 331 (Dow Chemical), 1% en peso de Polypox R 24 (UPPC AG) y 20% en peso de ST-67 (Hanse-Chemie) se mezclan con 10% en peso de PPG 3000 (polipropilenglicol de Dow Chemical) y 0,7% en peso de metilisobutilcetona bajo vacío durante 30 minutos en un mezclador de planeta.

A continuación, se dispersan 20% en peso de Socal U1S2 (tiza precipitada de la Cía. Solvay Chemicals GmbH), 31,95% en peso de Omyacarb 2T- AV (tiza molida de la Cía. Omya International AG) y 0,8% de Dynasylan VTMO (viniltrimetoxisilano de la Cía. Degussa AG) en el curso de 120 min. bajo vacío.

- 5 Finalmente, se agregan sendos 9,25% en peso de los aditivos de los ejemplos comparativos 1 y 2 y del ejemplo 1 bajo exclusión de humedad, 0,8% en peso de Dynasylan® GLYMO (3-glicidilpropiltrimetoxisilano de la Cía. Degussa AG) y 0,5% en peso de BNT-CAT 440 (dibutil-estaño-dicetonato de la Cía. BNT Chemicals GmbH) y se dispersan durante 30 min bajo vacío.

10

De las mezclas preparadas se cueban sendas capas de adhesivo de aprox. 4 mm de grosor en un molde de Teflón y se curan las capas bajo clima normal de 23 °C/ 50 % de humedad relativa.

- 15 Se aplican con rasqueta sendas películas de 0,2 mm de grosor.

Todas las tres películas se reticulan – pero la película de acuerdo con el ejemplo 1 más rápidamente que cada una de las películas de acuerdo con los ejemplos comparativos 1 y 2. Las superficies son en cada caso prácticamente

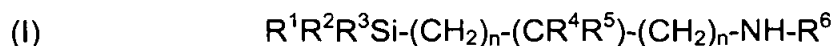
- 20 no pegajosas.

Reivindicaciones

1. Aditivo fluido que contiene un componente de azometina silano oligómero, Si-activable A) y un componente de azometina B) en una
5 relación molar de 100 : 0,1 hasta 1 : 1 con una proporción de, en total ,> 5% en peso, pudiendo prepararse

el componente de azometina silano oligómero, Si-activable A) transformando un aminosilano c) de la fórmula general

10



en la que

$n = 0$ ó 1 ;

15

R^4 y R^5 significan cada vez independientemente entre si = H o n-alquilo C_1-C_4 ;

R^1 y R^2 significan cada vez independientemente entre si = Cl, OR^7 , n-alquilo C_1-C_{18} , cicloalquilo C_5-C_8 o alquilo C_1-C_{18} ramificado I;

$R^3 = Cl$ o OR^7 ;

20

$R^7 =$ n-alquilo C_1-C_6 , alquilo C_1-C_6 ramificado o fenilo;

$R^6 = H$, $CH_2-CH_2-NH_2$ o $CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$

bajo formación intermediaria de agua y un componente de azometina silano monómero, Si-activable, con un compuesto de carbonilo d) de la
25 fórmula general



en la que

5 R^{11} = n-alquilo $C_1\text{-}C_{30}$, alquilo $C_1\text{-}C_{30}$ ramificado, cicloalquilo $C_5\text{-}C_8$, arilo $C_6\text{-}C_{18}$, alquil- $C_1\text{-}C_{30}$ -arilo o H;

R^{12} = n-alquilo $C_1\text{-}C_{30}$, alquilo $C_1\text{-}C_{30}$ ramificado, cicloalquilo $C_5\text{-}C_8$, arilo $C_6\text{-}C_{18}$ o alquil- $C_1\text{-}C_{30}$ -arilo;

10 o un grupo alquilo $C_5\text{-}C_8$ cíclico formado conjuntamente por R^{11} y R^{12} junto con el átomo de carbono que une R^{11} y R^{12}

siendo preciso, que por mol del aminosilano c) usado se disponga de 0,6 a 1,2 mol del agua formada intermediariamente para la oligomerización, que consuma agua como componente de reacción, del componente de
15 azometina silano Si-activable que se ha formado intermediariamente, y

correspondiendo el componente de azometina B) a la siguiente fórmula general

20



en la que

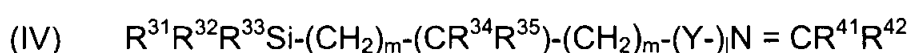
R^{21} = n-alquilo $C_1\text{-}C_{30}$, alquilo $C_1\text{-}C_{30}$ ramificado, cicloalquilo $C_5\text{-}C_8$, arilo
25 $C_6\text{-}C_{18}$, alquil- $C_1\text{-}C_{30}$ -arilo o H;

$R^{22} = C_1-C_{30}$ n-alquilo, C_1-C_{30} alquilo ramificado, cicloalquilo C_5-C_8 , arilo C_6-C_{18} o alquil- C_1-C_{30} -arilo;

o un grupo alquilo C_5-C_8 cíclico formado conjuntamente por R^{21} y R^{22} junto con el átomo de carbono que une R^{21} y R^{22} ;

- 5 X = un grupo n-alquilo C_1-C_{18} , un grupo cicloalquilo C_5-C_8 , o un grupo alquilo C_1-C_{18} ramificado, un grupo n-alquilo C_1-C_{18} que presenta O y/o N como heteroátomos, un grupo cicloalquilo C_5-C_8 que presenta O y/o N como heteroátomos, o un grupo alquilo C_1-C_{18} ramificado que presenta O y/o N como heteroátomos con cada vez 0 a 3 sustituyentes $-N=CR^{21}R^{22}$
- 10 iguales o diferentes.

2. Aditivo fluido de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene un componente de azometina silano monómero, Si-inerte E) en una relación molar con respecto al componente de azometina silano oligómero, Si-activable A) de 1 : 99 hasta 1 : 3, correspondiendo el componente de
- 15 azometina silano monómero, Si-inerte E) a la siguiente fórmula general



20 en la que

$m = 0$ ó 1

R^{34} y R^{35} significan cada vez independientemente entre si = H o n-alquilo C_1-C_4 ;

R^{31} , R^{32} y R^{33} significan cada vez independientemente entre si = n-alquilo

25 C_1-C_{18} , cicloalquilo C_5-C_8 o alquilo C_1-C_{18} ramificado;

$l = 0$ a 2 ;

$Y = \text{NH-CH}_2\text{-CH}_2$;

$R^{41} = n\text{-alquilo } C_1\text{-}C_{30}$, alquilo $C_1\text{-}C_{30}$ ramificado, cicloalquilo $C_5\text{-}C_8$, arilo $C_6\text{-}C_{18}$, alquil- $C_1\text{-}C_{30}$ -arilo o H;

- 5 $R^{42} = n\text{-alquilo } C_1\text{-}C_{30}$, alquilo $C_1\text{-}C_{30}$ ramificado, cicloalquilo $C_5\text{-}C_8$, arilo $C_6\text{-}C_{18}$ o alquil- $C_1\text{-}C_{30}$ -arilo;
- o un grupo alquilo $C_5\text{-}C_8$ cíclico formado conjuntamente por R^{41} y R^{42} junto con el átomo de carbono que une R^{41} y R^{42} .

- 10 3. Aditivo fluido de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el aminosilano c) se transforma con el compuesto de carbonilo d) en una relación molar de $1 : 0,9$ hasta $0,9 : 1$, preferentemente en relación equimolar.

- 15 4. Aditivo fluido de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el componente de azometina silano oligómero, Si-activable A) y el componente de azometina B) están presentes en una relación molar de $20 : 1$ hasta $4 : 1$.

- 20 5. Aditivo fluido de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el componente de azometina silano oligómero, Si-activable A) y el componente de azometina B) están presentes en una proporción de, en total, $> 70 \%$ en peso.

6. Aditivo fluido de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque por aminosilano c) usado está disponible 0,7 a 0,9 mol del agua formada intermediariamente para la oligomerización, que consume agua como componente de reacción, del componente de azometina silano monómero, Si-activable que se ha formado intermediariamente.
7. Procedimiento para la obtención de un aditivo fluido de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el componente de azometina silano oligómero, Si-activable A) y el componente de azometina B) se preparan conjuntamente en un reactor, presentando como carga inicial el aminosilano c) y un componente de amina de la fórmula general



en la que Z = un grupo n-alquilo C_1-C_{18} , un grupo cicloalquilo C_5-C_8 , o un grupo alquilo C_1-C_{18} ramificado, un grupo n-alquilo C_1-C_{18} que presenta O y/o N como heteroátomos, un grupo cicloalquilo C_5-C_8 que presenta O y/o N como heteroátomos, o un grupo alquilo C_1-C_{18} ramificado que presenta O y/o N como heteroátomos que están sustituidos con cada vez 0 a 3 grupos amino primarios;

y se transforma esta carga inicial con el compuesto de carbonilo d).

8. Procedimiento se acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la transformación se lleva a cabo bajo calentamiento a 10 hasta 200 °C, preferentemente, 80 – 150 °C.
- 5 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 ó 8, caracterizado porque se elimina una cantidad parcial del agua formada intermediariamente en la transformación, y que no tiene que proveerse para la oligomerización, que consume agua como componente de reacción, del compuesto de azometina silano monómero, Si-activable que
- 10 se va formando intermediariamente, de tal forma que esta cantidad parcial no participe como componente de reacción en la oligomerización.
10. Uso de un aditivo fluido de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, como agente adherente y reticulante en adhesivos e impermeabilizantes,
- 15 para la modificación y reticulación de resinas orgánicas, como vehículo en pinturas y lacas, para el recubrimiento de fibras de vidrio y fibras de carbono, como agentes adherentes en materiales compuestos termoplásticos con relleno, para el tratamiento de superficies minerales, orgánicas y metálicas, para la hidrofobación de superficies, para la
- 20 modificación de las superficies de sustancias pulverulentas, así como para la silanización de cargas y pigmentos

Resumen:

La presente invención se refiere a una mezcla de un aminosilano oligómero, bloqueado (estructura de azometina) y una amina primaria, monómera, 5 bloqueada (estructura de azometina). Esta mezcla es apropiada, especialmente, como endurecedor, reticulante y agente adherente.

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 11 April 2008 (11.04.2008)	
Applicant's or agent's file reference COT-0579/PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2007/001304	International filing date (day/month/year) 15 February 2007 (15.02.2007)
International publication date (day/month/year) 27 September 2007 (27.09.2007)	Priority date (day/month/year) 17 March 2006 (17.03.2006)
Applicant CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. (If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
17 March 2006 (17.03.2006)	10 2006 012 774.9	DE	26 June 2007 (26.06.2007)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Yolaine Cussac

Facsimile No. +41 22 338 82 70

e-mail PT05.PCT@WIPO.INT

Telephone No. +41 22 338 74 05

Form PCT/IB/304 (October 2005)

1/DL97OQRF0



No. 08-095495- -00000-0000

Fecha: 2008-09-10 15:17:29 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 64

SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Edgar Navarro

Firma Responsable

Fecha 10-09-08

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

66

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
RODRIGUEZ D^a ALEMAN DILIA MARIA
Apoderado(a) y/o Representante de
CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH

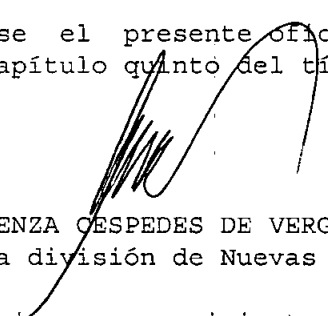
REFERENCIA	Radicación No.	8 95495
	Solicitud internacional	PCT/EP2007/001304
	Fecha inicio fase nacional	17/10/2008
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	Nº 1 3 7 2 6

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA OESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 31 OCT. 2008.
jfernand