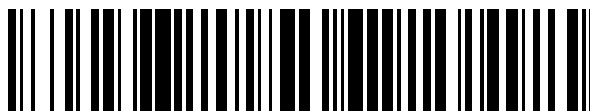


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 598**

51 Int. Cl.:

C08G 77/08 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C08L 83/06 (2006.01)

C08L 83/08 (2006.01)

C09J 183/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2015** **E 15200907 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018** **EP 3181613**

54 Título: **Complejos de titanio como catalizadores de vulcanización**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.09.2018

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

GUTACKER, ANDREA;
MEJIA, ESTEBAN;
KRAGL, UDO;
KLEIN, JOHANN y
HÖHNE, MARTHA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 682 598 T3

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

DESCRIPCIÓN

Complejos de titanio como catalizadores de vulcanización

5 La invención se refiere a compuestos de titanio que son útiles como catalizadores para la vulcanización de polímeros y mezclas de polímeros que contienen silicio, y que pueden sustituir a los compuestos de estaño conocidos que son tóxicos. Los compuestos de titanio descritos se caracterizan por una actividad catalítica y una estabilidad buenas, incluso en presencia de promotores de la adhesión basados en silano. Además, se describen usos adecuados para tales compuestos y composiciones y preparaciones que contienen estos catalizadores.

10 Los polímeros de silicona, en particular polisiloxanos tales como poldimetilsiloxano (PDMS), son de gran importancia en adhesivos, sellantes y materiales aislantes. Entre estos materiales, aquellos que se vulcanizan a temperaturas bajas y en condiciones ambientales constituyen una cuota de mercado considerable. Las formulaciones normales contienen un polímero PDMS reactivo, un agente de reticulación, y un catalizador de condensación. Aunque los compuestos de organoestaño se han venido usando con éxito como catalizadores durante muchos años y aunque producen excelentes resultados en cuanto a la estabilidad de almacenamiento, el tiempo de curado y la selectividad, actualmente están siendo sometidos a críticas debido a preocupaciones toxicológicas y por razones de protección medioambiental.

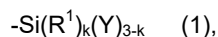
15 Aunque se han propuesto varios catalizadores basados en metales como sustitutos de los muy conocidos compuestos de estaño, las alternativas conocidas presentan frecuentemente desventajas con respecto a la estabilidad, la actividad catalítica o la compatibilidad. Los compuestos de Ti conocidos como sustitutos presentan el inconveniente común de que no son compatibles con los aminosilanos usados frecuentemente como promotores de la adhesión.

20 Las composiciones curables de silicona que contienen polímeros de siloxano con grupos terminales hidrolizables, catalizadores de hidrólisis basados en titanio y, opcionalmente, aminosiloxanos son conocidas a partir de los documentos US 4 530 882 A, US 5 948 854 A y US 5 28 766 A. Los catalizadores de hidrólisis basados en titanio son alcóxidos de titanio, preferentemente titanatos de tetraalcoxi, más en particular preferentemente titanatos de tetraisopropoxi. El rendimiento de estos catalizadores tampoco es completamente satisfactorio con respecto a su actividad catalítica. Además, la estabilidad de almacenamiento de las composiciones curables correspondientes no es óptima, y los productos curados obtenibles a partir de las mismas tienen una dureza comparativamente baja. El documento US2008033087 divulga un catalizador basado en titanio con un ligando bidentado que se usa para catalizar la vulcanización de composiciones de polímeros con funciones sililo. Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar alternativas a los compuestos de Ti conocidos como catalizadores de condensación que superen las desventajas conocidas.

25 La presente invención consigue el objeto de proporcionar catalizadores de condensación mejorados basados en titanio para su uso en el curado de polímeros que contienen grupos de silicio reactivos, que cumplen los requerimientos anteriormente mencionados, es decir, que tienen suficiente actividad catalítica y estabilidad y que son compatibles con los aminosilanos usados habitualmente como promotores de la adhesión.

En un primer aspecto, la invención, por tanto, se refiere a una composición curable que comprende

45 a) al menos un polímero con al menos un grupo que contiene silicio de fórmula (1)



en la que

50 R^1 se selecciona entre un radical hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de C o un grupo triorganosiloxano de fórmula $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$, en la que cada R^2 se selecciona independientemente entre un radical hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de C; cada Y se selecciona independientemente entre un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, preferentemente un grupo oxima, un grupo alcoxi, un grupo acetoxi o un grupo lactato; y

55 k es 0, 1 o 2;

b) al menos un complejo de titanio de fórmula (2)



en la que

65 cada R^3 se selecciona independientemente entre un alquilo C_{1-20} o un arilo que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos, seleccionados preferentemente entre átomos de silicio, azufre, nitrógeno u oxígeno, en la que preferentemente R^3 se selecciona entre *n*-butilo o isopropilo;

L es un ligando tridentado desprotonado; y

5 c) opcionalmente, al menos un compuesto con un grupo hidrolizable que contiene silicio y un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 100 a 1000 g/mol medido mediante GPC de acuerdo con la norma DIN 55672-1:2007-08, siendo preferentemente el compuesto un aminosilano.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a una preparación que contiene una composición curable tal como se ha descrito anteriormente.

10 La invención se refiere además al uso de una composición o una preparación tal como se han definido anteriormente como adhesivo o sellante.

Otro aspecto adicional se refiere a complejos de titanio de fórmula (2)

15
$$\text{TiL}(\text{OR}^3)_2 \quad (2),$$

20 en la que cada R^3 se selecciona independientemente entre un alquilo C_{1-20} o un arilo que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos, seleccionados preferentemente entre átomos de silicio, azufre, nitrógeno u oxígeno, en la que preferentemente R^3 se selecciona entre *n*-butilo o isopropilo; y L es un ligando tridentado desprotonado.

25 Por último, la invención se refiere adicionalmente al uso de los complejos de titanio descritos anteriormente como catalizadores, en particular para el curado de un polímero que contiene silicio mediante la formación de enlaces siloxano.

30 Cuando se hace referencia en el presente documento a pesos moleculares, a menos que se indique lo contrario, la referencia es al peso molecular promedio en número, es decir, al valor M_n , y no al peso molecular promedio en peso. El peso molecular se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) con tetrahidrofurano (THF) como eluyente de acuerdo con la norma DIN 55672-1:2007-08, preferentemente a 35 °C.

35 La expresión "al menos uno", tal como se usa en el presente documento, significa 1 o más, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, o más. Con referencia a un ingrediente, la indicación se refiere al tipo de ingrediente y no al número absoluto de moléculas. Así, la expresión "al menos un polímero", por ejemplo, significa al menos un tipo de polímero, es decir, que se puede usar un tipo de polímero o una mezcla de varios polímeros diferentes. Junto con la indicación del peso, la indicación se refiere a todos los compuestos del tipo indicado que están contenidos en la composición/mezcla, es decir, que la composición no contiene más compuestos de este tipo además de la cantidad indicada de los compuestos en cuestión.

40 El término "aproximadamente", tal como se usa en el presente documento con relación a un valor numérico, se refiere a una diferencia de \pm un 20 %, preferentemente de \pm un 10 % del valor respectivo.

45 A menos que se indique explícitamente lo contrario, todos los valores de tanto por ciento proporcionados junto con las composiciones descritas en el presente documento se refieren al % en peso, basados en cada caso en la mezcla en cuestión.

50 No hay limitaciones especiales en cuanto a la estructura principal del al menos un polímero a), y se pueden usar todos los polímeros conocidos que tienen varios tipos de estructuras de cadena principal. En diversas realizaciones, por tanto, el polímero a) se selecciona entre el grupo que consiste en resinas alquídicas, (met)acrilatos y (met)acrilamidas y las sales de los mismos, resinas fenólicas, polialquilenos, poliamidas, policarbonatos, poliéteres, poliésteres, poliuretanos, polímeros vinílicos, polisiloxanos y combinaciones de al menos dos de los polímeros mencionados anteriormente.

55 Se usan particularmente de modo preferente polioles/poliéteres, en particular, óxido de polialquileno, preferentemente óxido de polietileno y/u óxido de polipropileno, o polisiloxanos.

60 De acuerdo con otra realización preferente de la composición de acuerdo con la invención, el peso molecular M_n de la cadena principal del polímero está entre 500 y 100 000 g/mol determinado mediante GPC de acuerdo con la norma DIN 55672-1:2007-08 a 35 °C. Los intervalos de pesos moleculares de 5000 a 25 000 g/mol son particularmente preferentes, y de 8000 a 20 000 g/mol son muy particularmente preferentes. Estos pesos moleculares son particularmente ventajosos, ya que las composiciones con estos pesos moleculares tienen viscosidades que facilitan el procesamiento. En cada caso, los polímeros pueden ser de cadena lineal o de cadena ramificada.

65 El grupo que contiene silicio en el polímero es un grupo reactivo en el que un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable está unido al átomo de silicio, y que es capaz de reticularse mediante la formación de un enlace siloxano. La

reacción de reticulación puede ser acelerada por un catalizador de condensación del silanol, tal como los compuestos de titanio descritos en el presente documento.

El grupo reactivo tiene la fórmula $-\text{Si}(\text{R}^1)_k(\text{Y})_{3-k}$, en la que R^1 se selecciona entre un radical hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de C o un grupo triorganosiloxano de fórmula $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$, en la que cada R^2 se selecciona independientemente entre un radical hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de C, cada Y se selecciona independientemente entre un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, preferentemente un grupo oxima, un grupo alcoxi, un grupo acetoxi o un grupo lactato, y k es 0, 1 o 2. En varias realizaciones, R^1 se selecciona entre un grupo alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de C, un grupo arilo que contiene de 6 a 20 átomos de C, un grupo aralquilo que contiene de 7 a 20 átomos de C, o un grupo triorganosiloxano de fórmula $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ tal como se ha definido anteriormente. Si contiene múltiples radicales Y, estos pueden ser iguales o diferentes.

Ejemplos de grupos hidrolizables incluyen, si bien no se limitan a los mismos, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo aciloxi, un grupo oxima, un grupo acetoxi, un grupo lactato, un grupo amino, un grupo amida, un grupo amida de ácido, un grupo aminoxi, un grupo mercapto, un grupo, alqueniloxi, y similares. Los grupos alcoxi, en particular los grupos metoxi y etoxi, y los grupos oxima son particularmente preferentes. La expresión "grupos oxima" tal como se usa en el presente documento incluye cetoximas y aldoximas, y se refiere en general a grupos que contienen el grupo funcional $\text{R}'_2\text{C}=\text{N}-\text{O}-$, en el que el átomo de oxígeno está unido al átomo de silicio, y R' puede ser H u otro grupo, preferentemente un grupo alquilo.

Ejemplos de R^1 en la fórmula general (1) descrita anteriormente incluyen grupos alquilo tales como un grupo metilo y un grupo etilo, grupos cicloalquilo tales como un grupo ciclohexilo, grupos arilo tal como un grupo fenilo, grupos aralquilo tales como un grupo bencilo, y un grupo trimetilsiloxi.

Ejemplos específicos de grupos reactivos que contienen silicio incluyen grupos dimetoximetilsililo, dietoximetilsililo y diisopropoximetilsililo.

En varias realizaciones, una molécula de polímero contiene en cada caso dos o más de los grupos reactivos anteriormente descritos.

Los métodos para insertar grupos reactivos que contienen silicio, preferentemente grupos terminales, en polímeros son bien conocidos en la técnica anterior.

El grupo reactivo que contiene silicio puede estar situado en uno o en ambos extremos de la cadena principal, dentro de la cadena principal, o dentro o en el extremo de una o más cadenas laterales.

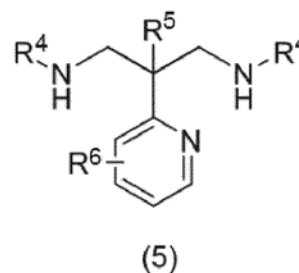
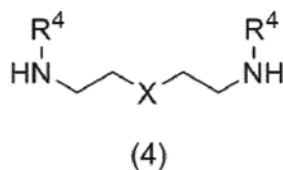
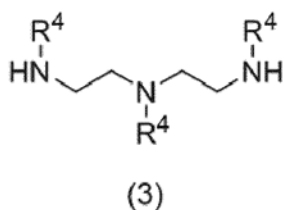
Como componente polimérico a), los polímeros anteriormente descritos se pueden usar en cada caso bien solos o bien en combinaciones con dos o más de los mismos. Si se usan combinaciones de dos o más polímeros, los polímeros que se emplean pueden diferir en su composición de monómeros y/o su peso molecular.

Las composiciones curables descritas en el presente documento contienen al menos un complejo de titanio de fórmula (2)



en la que cada R^3 se selecciona independientemente entre un alquilo C_{1-20} o un arilo que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos, seleccionados preferentemente entre átomos de silicio, azufre, nitrógeno u oxígeno, en la que preferentemente R^3 se selecciona entre *n*-butilo o isopropilo; y L es un ligando tridentado desprotonado.

En realizaciones preferentes, L es un ligando podando tridentado desprotonado. En realizaciones más preferentes, L se selecciona entre el grupo que consiste en una diamidoamina de fórmula (3), un diamidocalcogenuro de fórmula (4) y una diamidopiridina de fórmula (5) en forma desprotonada,



en las que R^4 se selecciona independientemente entre un grupo sililo de fórmula $-\text{Si}(\text{R}^7)_3$, en la que cada R^7 se selecciona independientemente entre un radical hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de C, o un alquilo C_{1-20}

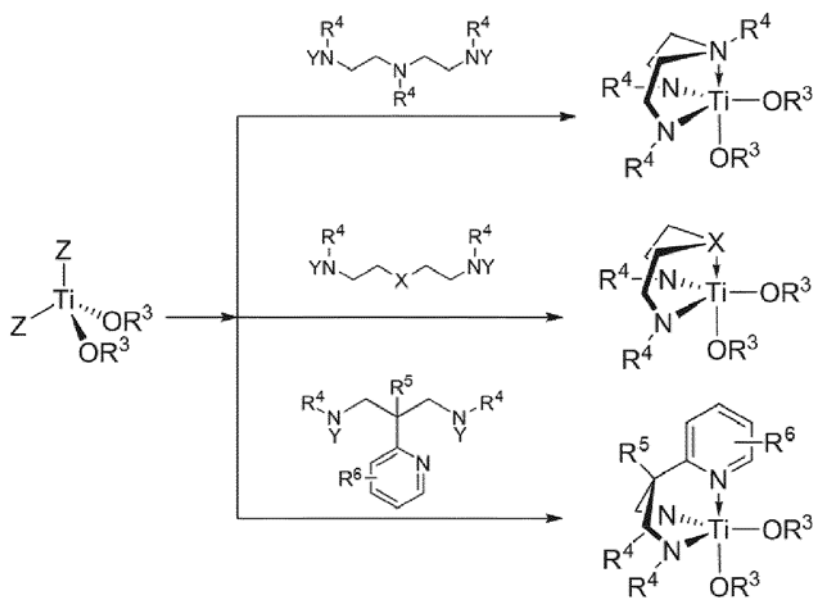
o un arilo que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos, seleccionados preferentemente entre átomos de silicio, azufre, nitrógeno u oxígeno, R^5 y R^6 se seleccionan independientemente entre un alquilo C_{1-20} o un arilo que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos, seleccionados preferentemente entre átomos de silicio, azufre, nitrógeno u oxígeno, en las que preferentemente R^4 se selecciona independientemente entre un grupo metilo, fenilo, $-Si(CH_3)_3$ o p -toluenosulfonilo, R^5 y R^6 se seleccionan independientemente entre metilo o fenilo, X es un átomo de azufre o un átomo de oxígeno, y R^6 está situado en posición *orto*, *meta* o *para* con respecto al nitrógeno. La diamidoamina de fórmula (3) es el ligando de mayor preferencia.

En realizaciones preferentes, R^4 se selecciona independientemente entre metilo, fenilo, $-Si(CH_3)_3$ o p -toluenosulfonilo, más preferentemente $-Si(CH_3)_3$ o p -toluenosulfonilo, siendo lo más preferente p -toluenosulfonilo, y/o R^5 y R^6 se seleccionan independientemente entre metilo o fenilo.

Los complejos de titanio se preparan fácilmente a partir de clorotitanatos o amidotitanatos y un ligando quelante adecuado. El ligando preferente es un ligando podando. El ligando más preferente es amidoaminas tridentadas, amidocalcogenuro, diamidopiridina, o sales alcalinas de los mismos. Los ligandos se deben desprotonar primero mediante la reacción con dos equivalentes de una base, preferentemente butil litio.

En realizaciones preferentes, el complejo de titanio de fórmula (2) se prepara mediante coordinación del ligando tridentado de fórmula (3), (4), o (5) tras su mezcla con un titanato adecuado de fórmula general (6): $Ti(OR^3)_2Z_2$ en la que R^3 se selecciona independientemente entre un alquilo C_{1-20} o un arilo que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos, seleccionados preferentemente entre átomos de silicio, azufre, nitrógeno u oxígeno, y Z es independientemente $N(R^7)_2$ en el que R^7 se selecciona independientemente entre un alquilo C_{1-6} , preferentemente metilo o etilo, o un haluro, preferentemente Cl. En realizaciones preferentes, R^3 se selecciona independientemente entre *n*-butilo o isopropilo.

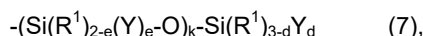
La reacción procede de acuerdo con el siguiente esquema:



en el que Y es un metal alcalino tal como Na, K, Li, o un metal alcalino-térreo tal como Mg (en cuyo caso Y es MgX , en el que X es Cl, Br o I), preferentemente Li.

En realizaciones preferentes, la composición contiene también al menos un compuesto c) que tiene un grupo hidrolizable que contiene silicio y un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 100 a 1000 g/mol medido mediante GPC de acuerdo con la norma DIN 55672-1:2007-08. Este compuesto se usa como agente de reticulación y, además del grupo hidrolizable que contiene silicio, puede contener otros grupos funcionales. El compuesto puede ser un agente de acoplamiento de silano.

Este tipo de agente de acoplamiento se puede usar como pegamento, como agente que influye en las propiedades físicas, como agente desecante, como adyuvante de dispersión o como carga o similares. En particular, tal agente de acoplamiento de silano puede actuar como promotor de la adhesión y aumentar la adhesión a diversas superficies, por ejemplo, vidrio, aluminio, acero inoxidable, zinc, cobre, mortero, PVC, resinas acrílicas, poliéster, polietileno, polipropileno y policarbonato. Tal agente de acoplamiento de silano puede incluir grupos reactivos que contienen silicio, los cuales se pueden definir de forma análoga a los grupos descritos anteriormente junto con el componente polimérico a). Como alternativa, los grupos pueden ser también grupos de fórmula (7):



en la que R^1 e Y se definen cada uno independientemente tal como se ha indicado anteriormente para la fórmula (1), y e es 0, 1, o 2, y d es 0, 1, 2, o 3, en la que d y e no son ambos 0, y K es 0 o un número entero de 1 a 19, en la que d no es 0 cuando k es 0.

El compuesto c) puede contener grupos funcionales adicionales que incluyen, si bien no se limitan a los mismos, grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos mercapto, grupos epoxi, grupos carboxilo, grupos vinilo, grupos isocianato, grupos isocianurato, halógenos y similares.

Ejemplos específicos de estos agentes de acoplamiento incluyen, si bien no se limitan a los mismos, silanos que contienen grupos isocianato, tales como gamma-isocianato propiltrimetoxisilano, gamma-isocianato propiltriethoxisilano, gamma-isocianato propilmetildietoxisilano, gamma-isocianato propilmetildimetoxisilano, (isocianato metil)trimetoxisilano, (isocianato metil)metildimetoxisilano, (isocianato metil)triethoxisilano, e (isocianato metil)dietoximetilsilano; silanos que contienen grupos amino, tales como gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, gamma-aminopropiltriisopropoxisilano, gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, gamma-aminopropilmetildietoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltrimetoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropilmetildimetoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltriethoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropilmetildietoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltriisopropoxisilano, gamma-(6-aminoetil)aminopropiltrimetoxisilano, 3-(N-etilamino)-2-metilpropiltrimetoxisilano, gamma-ureidopropiltrimetoxisilano, gamma-ureidopropiltriethoxisilano, N-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-bencil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-vinilbencil-gamma-aminopropiltriethoxisilano, N-ciclohexilaminometiltriethoxisilano, N-ciclohexilaminometildietoximetilsilano, N-fenilaminometiltrimetoxisilano, (2-aminoetil)aminometiltrimetoxisilano, y N,N-bis[3-(trimetoxisilil)-propil]etilenodiamina; silanos del tipo cetimina, tales como N-(1,3-dimetilbutilideno)-3-(triethoxisilil)-1-propanamina; silanos que contienen grupos mercapto, tales como gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano, gamma-mercaptopropiltriethoxisilano, gamma-mercaptopropilmetildimetoxisilano, gamma-mercaptopropilmetildietoxisilano, mercaptometiltrimetoxisilano, y mercaptometiltriethoxisilano; silanos que contienen grupos epoxi tales como gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltriethoxisilano, gamma-glicidoxipropilmetildimetoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, y beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriethoxisilano; carboxisilanos, tales como beta-carboxietiltriethoxisilano, beta-carboxietilfenil-bis(2-metoxietoxi)silano, y N-beta-(carboximetil)aminoetil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano; silanos que contienen grupos insaturados de tipo vinílico, tal como viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, gamma-metacriloloxipropilmetildimetoxisilano, gamma-acriloloxipropiltriethoxisilano, y metacriloloximetiltrimetoxisilano; silanos que contienen halógeno, tales como gamma-cloropropiltrimetoxisilano; e isocianurato silanos, tales como tris(3-trimethoxisililpropil)isocianurato. Además, se pueden usar productos parcialmente condensados o productos de reacción de los silanos anteriormente mencionados. Aminosilanos seleccionados entre el grupo que consiste en bis(trimetoxisilil)amina, aminopropiltriethoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, bis(3-triethoxisilil)propil]amina, bis(3-trimethoxisilil)propil]amina, aminopropilmetildietoxisilano, aminoetilaminopropiltrimetoxisilano, aminoetilaminopropiltriethoxisilano, 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propiltrimetoxisilano, fenilaminometiltrimetoxisilano, aminoetilaminopropilmetildimetoxisilano, 3-(N-fenilamino)propiltrimetoxisilano, 3-piperazinilpropilmetildimetoxisilano, 3-(N,N-dimetilaminopropil)aminopropilmetildimetoxisilano, y combinaciones de dos o más de los compuestos mencionados anteriormente, son particularmente preferentes dentro del alcance de la presente invención.

Ejemplos de compuestos c) que no contienen grupos funcionales adicionales incluyen tetraalcoxisilanos (tetraalquilsilicatos), tales como tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, etoxitriethoxisilano, dimetoxidietoxisilano, metoxitriethoxisilano, tetra-n-propoxisilano, tetra-isopropoxisilano, tetra-n-butoxisilano, tetra-isobutoxisilano, y tetra-t-butoxisilano; trialcoxisilanos, tales como metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, metiltriisopropoxisilano, metiltrifenoisilano, etiltrimetoxisilano, butiltrimetoxisilano, y feniltrimetoxisilano; dialcoxisilanos, tales como dimetildimetoxisilano, dietildimetoxisilano, y difenildimetoxisilano; monoalcoxisilanos, tales como trimetilmethoxisilano y trifenilmethoxisilano; alquilsisopropenoxisilanos, tales como dimetildiisopropenoxisilano y metiltriisopropenoxisilano; y condensados parcialmente hidrolizados de estos silanos.

Una materia objeto adicional de la presente invención es una preparación que contiene la composición curable de acuerdo con la invención. De acuerdo con otra realización preferente de la preparación de acuerdo con la invención, la preparación contiene también al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en plastificantes, estabilizantes, antioxidantes, cargas, diluyentes reactivos, agentes desecantes, promotores de la adhesión, estabilizadores UV, adyuvantes reológicos y/o disolventes. El catalizador de titanio descrito anteriormente o mezclas de diversos catalizadores de titanio, es decir, el complejo de titanio c), se pueden usar en la preparación en una cantidad de un 0,001 a un 5 % en peso, preferentemente de un 0,001 a un 1,5 % en peso, más preferentemente de un 0,001 a un 1 % en peso, siendo lo más preferente de un 0,01 a un 0,5 % en peso, basado en el peso total de la preparación.

La cantidad de polímero reactivo a) en las preparaciones descritas en el presente documento puede ser de un 30 a un 90 % en peso, más preferentemente de un 35 a un 80 % en peso, siendo lo más preferente de un 40 a un 70 % en peso, basado en el peso total de la preparación. La cantidad de agente de reticulación c) puede ser de un 2,5 a un 7 % en peso, más preferentemente de un 2,7 a un 6,5 % en peso, siendo lo más preferente de un 3 a un 6 % en

peso, basado en el peso total de la preparación. Los promotores de la adhesión se pueden usar en cantidades del 0 al 5 % en peso, más preferentemente de un 0,2 a un 4 % en peso, basado en el peso total de la preparación.

5 Las composiciones curables y preparaciones descritas en el presente documento se pueden usar como adhesivos y sellantes. Este tipo de uso es igualmente parte de la invención.

10 Es posible que la viscosidad del adhesivo o el sellante de acuerdo con la invención pueda ser demasiado elevada para determinadas aplicaciones. La viscosidad por lo general se puede reducir o ajustar fácil y adecuadamente mediante el uso de un diluyente reactivo, sin dar como resultado efectos de segregación (por ejemplo, migración del plastificante) en el compuesto curado.

15 El diluyente reactivo preferentemente tiene al menos un grupo funcional que reacciona con la humedad o el oxígeno atmosférico, por ejemplo, tras su aplicación. Ejemplos de tales grupos son grupos sililo, grupos isocianato, grupos vinílicamente insaturados y sistemas múltiplemente insaturados.

Todos los compuestos que son miscibles con el adhesivo o el sellante con reducción de la viscosidad y que tienen al menos un grupo que es reactivo con el aglutinante se pueden usar como diluyente reactivo.

20 La viscosidad del diluyente reactivo es preferentemente inferior a 20 000 mPa.s, en particular preferentemente de aproximadamente 0,1 a 6000 mPa.s, más en particular preferentemente de 1 a 1000 mPa.s (Brookfield RVT, 23 °C, husillo 7, 10 r.p.m.).

25 Se pueden usar los siguientes materiales, por ejemplo, como diluyente reactivo: polialquilenglicoles reaccionados con isocianatosilanos (por ejemplo, Synalox 100-50B, DOW), carbamatopropiltrimetoxisilano, alquiltrimetoxisilanos y alquiltrietoxisilanos tales como metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano y viniltrimetoxisilano (XL 10, Wacker), viniltrietoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, octiltrimetoxisilano, tetraetoxisilano, vinildimetoximetilsilano (XL12, Wacker), viniltrietoxisilano (GF56, Wacker), viniltriacetoxisilano (GF62, Wacker), isoociltrimetoxisilano (10 Trimethoxy), isoociltrietoxisilano (10 Triethoxy, Wacker), N-trimetoxisililmetil-O-metilcarbamato (XL63, Wacker), N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metil-carbamato (XL65, Wacker), hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoiltio-1-propiltrietsilano e hidrolizados parciales de estos compuestos.

Los polímeros siguientes de Kaneka Corp. se pueden usar igualmente como diluyentes reactivos: MS S203H, MS S303H, MS SAT 010, y MS SAX 350.

35 Se pueden emplear asimismo poliéteres modificados con silano que proceden, por ejemplo, de la reacción de un isocianatosilano con tipos de Synalox.

40 Como diluyentes reactivos también se pueden emplear polímeros que se pueden producir a partir de una cadena principal orgánica mediante injerto con un vinilsilano o bien mediante reacción de un polioli, un poliisocianato y un alcoxisilano.

Por "polioli" se entiende un compuesto que puede contener uno o más grupos hidroxilo (OH) en la molécula. Los grupos OH pueden ser primarios así como secundarios.

45 Ejemplos de alcoholes alifáticos adecuados incluyen etilenglicol, propilenglicol y glicoles superiores, así como otros alcoholes polifuncionales. Los polioles pueden contener adicionalmente otros grupos funcionales tales como ésteres, carbonatos y amidas.

50 Para la producción de los diluyentes reactivos preferentes de acuerdo con la invención, el componente de polioli correspondiente en cada caso se hace reaccionar con al menos un isocianato difuncional. Como el al menos un isocianato difuncional, es adecuado en principio cualquier isocianato que tenga al menos dos grupos isocianato; no obstante, dentro del alcance de la presente invención, son preferentes en general los compuestos que tienen de dos a cuatro grupos isocianato, en particular dos grupos isocianato.

55 El compuesto que está presente como diluyente reactivo dentro del alcance de la presente invención preferentemente tiene al menos un grupo alcoxisililo, siendo preferentes los grupos di- y trialcoxisililo entre los grupos alcoxisililo.

60 Poliisocianatos adecuados para la producción de un diluyente reactivo son, por ejemplo, el diisocianato de etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,4-tetrametoxibutano, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 1,3-diisocianato de ciclobutano, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, bis(2-isocianato-etil)fumarato, y mezclas de dos o más de los mismos, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI) diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotoluileno, diisocianato de hexahidro-1,3 o 1,4-fenileno, diisocianato de bencidina, 1,5-diisocianato de naftaleno, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4 o 2,6-toluileno (TDI), diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano o

5 diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) o los derivados de cicloalquilo parcial o totalmente hidrogenados de los mismos, por ejemplo, MDI totalmente hidrogenado (H12-MDI), diisocianatos de difenilmetano sustituido con alquilo, por ejemplo, diisocianato de mono-, di-, tri- o tetraalquildifenilmetano y derivados de cicloalquilo parcial o totalmente hidrogenados de los mismos, 4,4'-diisocianatofenilperfluoroetano, éster bis-isocianatoéfilico de ácido ftálico, 2,4- o 2,6-diisocianato de 1-clorometilfenilo, 2,4- o 2,6-diisocianato de 1-bromometilfenilo, diisocianato de 3,3-bis-clorometiléter-4,4'-difenilo, diisocianatos que contienen azufre que se pueden obtener mediante reacción de 2 moles de diisocianato con 1 mol de tiodiglicol o sulfuro de dihidroxidihexilo, los di- y triisocianatos de ácidos grasos dímeros y trímeros o mezclas de dos o más de los diisocianatos mencionados.

10 Asimismo, como poliisocianatos se pueden usar igualmente isocianatos trivalentes o polivalentes que se pueden obtener, por ejemplo, mediante oligomerización de diisocianatos, en particular mediante oligomerización de los isocianatos anteriormente mencionados. Ejemplos de tales poliisocianatos trivalentes y polivalentes son los triisocianuratos de HDI o IPDI o mezclas de los mismos, o triisocianuratos mixtos de los mismos, y poliisocianato de polifenilmetileno, el cual se puede obtener mediante fosgenación de los productos de condensación de anilina-formaldehído.

15 Para la reducción de la viscosidad de la preparación de acuerdo con la invención, se pueden usar disolventes y/o plastificantes además o en lugar de un diluyente reactivo.

20 Son adecuados como disolvente los hidrocarburos alifáticos o aromáticos, hidrocarburos halogenados, cetonas, éteres, ésteres, alcoholes de éster, cetoalcoholes, cetoésteres, cetoéteres y ésteres de éter.

25 La preparación de acuerdo con la invención puede contener también plastificantes hidrófilos. Estos se usan para mejorar la absorción de humedad y, por tanto, para potenciar la reactividad a bajas temperaturas. Como plastificantes son adecuados, por ejemplo, los ésteres de ácido abiético, ésteres de ácido adípico, ésteres de ácido azelaico, ésteres de ácido benzoico, ésteres de ácido butírico, ésteres de ácido acético, ésteres de ácidos grasos superiores que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 44 átomos de C, ésteres de ácidos grasos epoxidados, ésteres de ácidos grasos y grasas, ésteres de ácido glicólico, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido ftálico, ésteres de alcoholes lineales o ramificados que contienen 1 a 12 átomos de C, ésteres de ácido propiónico, ésteres de ácido sebáico, ésteres de ácido sulfónico, ésteres de ácido tiobutírico, ésteres de ácido trimelítico, ésteres de ácido cítrico, y ésteres a base de nitrocelulosa y poli(acetato de vinilo), y mezclas de dos o más de los mismos.

30 Entre los ésteres de ácido ftálico son adecuados, por ejemplo, el ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo, ftalato de diisoundecilo, o ftalato de butilbencilo y, entre los adipatos son adecuados el adipato de dioctilo, adipato de diisodecilo, succinato de diisodecilo, sebacato de dibutilo u oleato de butilo.

35 Igualmente, son adecuados como plastificantes los éteres puros o mixtos de alcoholes C₄₋₁₆ monofuncionales, lineales o ramificados, o mezclas de dos o más éteres diferentes de tales alcoholes, por ejemplo, el dioctil éter (obtenible como Cetiol OE, Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

40 Los polietilenglicoles que están cerrados por un grupo terminal son también adecuados como plastificantes. Ejemplos de los mismos son los polietilenglicol o polipropilenglicol dialquil C₁₋₄ éteres, en particular los éteres dimetilico o dietílico de dietilenglicol o dipropilenglicol, y mezclas de dos o más de los mismos.

45 Sin embargo, son particularmente preferentes como plastificantes los polietilenglicoles que están cerrados por un grupo terminal tal como los polietilenglicol dialquil éteres o los polipropilenglicol dialquil éteres, en los que el radical alquilo tiene de uno a cuatro átomos de C y, en particular, los éteres dimetilico y dietílico de dietilenglicol y dipropilenglicol. En particular, con el dimetil dietilenglicol se consigue un curado aceptable, incluso en condiciones de aplicación bastante desfavorables (baja humedad, baja temperatura). Se hace referencia a la literatura relevante sobre química técnica para más detalles sobre los plastificantes.

50 Igualmente adecuados como plastificantes dentro del alcance de la presente invención son los diuretanos, los cuales se pueden producir, por ejemplo, mediante reacción de dioles que tienen grupos terminales OH con isocianatos monofuncionales, seleccionado la estequiometría de forma que esencialmente todos los grupos OH libres reaccionan. Cualquier exceso de isocianato se puede eliminar posteriormente, por ejemplo, mediante destilación de la mezcla de reacción. Otro método para producir diuretanos consiste en la reacción de alcoholes monofuncionales con diisocianatos, en la que preferentemente todos los grupos NCO reaccionan.

55 La preparación de acuerdo con la invención puede contener también hasta aproximadamente un 20 % en peso de promotores de la adhesión habituales (pegamentos). Promotores de la adhesión adecuados son, por ejemplo, resinas, oligómeros de terpeno, resinas de cumarona/indeno, resinas alifáticas petroquímicas y resinas fenólicas modificadas. Son adecuadas dentro del alcance de la presente invención, por ejemplo, las resinas de hidrocarburos que se obtienen mediante polimerización de terpenos, principalmente de α - o β -pineno, dipenteno o limoneno. La polimerización de estos monómeros por lo general se lleva a cabo catiónicamente con iniciación mediante catalizadores de Friedel-Crafts. Las resinas de terpenos incluyen también, por ejemplo, copolímeros de terpenos y

- 5 otros monómeros, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, isopreno y similares. Las resinas mencionadas se usan, por ejemplo, como promotores de la adhesión para adhesivos de contacto y materiales de revestimiento. Asimismo son adecuadas las resinas fenólicas de terpeno que se producen mediante adición catalizada por ácidos de fenoles a terpenos o colofonia. Las resinas fenólicas de terpeno son solubles en la mayoría de disolventes orgánicos y aceites y son miscibles con otras resinas, ceras y caucho. Igualmente adecuadas como aditivos dentro del alcance de la presente invención son las resinas de colofonia y derivados de la misma, por ejemplo, ésteres de la misma.
- 10 Asimismo, la preparación de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente hasta aproximadamente un 7 % en peso, particularmente hasta aproximadamente un 5 % en peso, de antioxidantes.
- 15 La preparación de acuerdo con la invención puede contener hasta aproximadamente un 2 % en peso, preferentemente aproximadamente un 1 % en peso, de estabilizadores UV. Los denominados estabilizadores a la luz de amina con impedimento estérico ("hindered amine light stabilizers" o HALS) son particularmente adecuados como estabilizadores UV. Dentro del alcance de la presente invención, es preferente usar un estabilizador UV que lleve un grupo sililo y que se incorpore en el producto final durante la reticulación y el curado. Para tal fin son especialmente apropiados los productos Lowilite 75 y Lowilite 77 (Great Lakes, EE.UU). Asimismo, también se pueden añadir benzotriazoles, benzofenonas, benzoatos, cianoacrilatos, acrilatos, fenoles con impedimento estérico, fósforo y/o azufre.
- 20 Con frecuencia es conveniente estabilizar adicionalmente las preparaciones de acuerdo con la invención frente a la penetración de la humedad usando agentes desecantes, a fin de extender su vida útil.
- 25 Tal mejora de la vida útil se puede conseguir, por ejemplo, mediante el uso de agentes desecantes. Todos los compuestos que reaccionan con agua para formar un grupo que es inerte con respecto a los grupos reactivos presentes en la composición, y que en el proceso preferentemente apenas experimentan cambios en su peso molecular, son adecuados como agente desecante. Además, la reactividad de los agentes desecantes con respecto a la humedad que ha penetrado en la composición debe ser mayor que la reactividad de los grupos del polímero que contienen un grupo sililo de acuerdo con la invención presente en la preparación.
- 30 Los isocianatos, por ejemplo, son un agente desecante adecuado.
- 35 Se usan ventajosamente los silanos como agente desecante. Ejemplos de los mismos son vinilsilanos tales como el 3-vinilpropiltrióxosilano, oximosilanos tales como el metil-O,O',O"-butan-2-ona-trioximosilano o el O,O',O",O"'-butan-2-ona-tetraoximosilano (N.^{os} CAS 022984-54-9 y 034206-40-1) o benzamidosilanos tales como el bis(N-metilbenzamido)metiletoxosilano (N.^o CAS 16230-35-6) o carbamatosilanos tales como el carbamatometil-trimetoxosilano. Sin embargo, también es posible el uso de metil-, etil- o viniltrimetoxosilano, o tetrametil- o tetraetiletoxosilano. Son particularmente preferentes en este caso el viniltrimetoxosilano y el tetraetoxosilano con respecto a la eficacia y el coste.
- 40 Asimismo como agente desecante son adecuados los diluyentes reactivos anteriormente mencionados, siempre que tengan un peso molecular (M_n) inferior a aproximadamente 5000 g/mol y que tengan grupos terminales, cuya reactividad frente a la humedad que ha penetrado sea al menos igual, preferentemente superior, a la reactividad de los grupos reactivos del polímero que contiene un grupo sililo de acuerdo con la invención.
- 45 Finalmente, como agente desecante se pueden usar también ortoformiatos u ortoacetatos de alquilo, por ejemplo, ortoformiato de etilo o metilo, ortoacetato de metilo o etilo.
- 50 Los adhesivos y sellantes de acuerdo con la invención contienen generalmente de aproximadamente un 0 a aproximadamente un 6 % de agente desecante.
- 55 La preparación de acuerdo con la invención puede contener además cargas. Ejemplos adecuados en este caso son la creta, cal seca, ácido silícico precipitado y/o pirógeno, zeolitas, bentonitas, carbonato de magnesio, tierra de diatomeas, alúmina, arcilla, talco, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de zinc, arena, cuarzo, pedernal, mica, polvo de vidrio y otras sustancias minerales molidas. Asimismo, se pueden emplear también cargas orgánicas, en particular, negro de carbón, grafito, fibras de madera, harina de madera, serrín, celulosa, algodón, pulpa, trozos de madera, paja troceada y ahechaduras. Igualmente, se pueden añadir fibras cortas tales como fibras de vidrio, filamentos de vidrio, poliacrilonitrilo, fibras de carbono, fibras de Kevlar, o también fibras de polietileno. El polvo de aluminio también es una carga apropiada.
- 60 Los ácidos silícicos pirógenos y/o precipitados presentan ventajosamente un área superficial BET de 10 a 90 m²/g. Durante su uso no producen un aumento adicional de la viscosidad de la preparación de acuerdo con la invención, si bien contribuyen al refuerzo de la preparación curada.
- 65 Igualmente es posible usar como carga ácidos silícicos pirógenos y/o precipitados con un área superficial BET mayor, ventajosamente de 100-250 m²/g, en particular de 110-170 m²/g. Debido a la mayor área superficial BET, se puede lograr el mismo efecto, por ejemplo, el refuerzo de la preparación curada, para una fracción en peso inferior.

Por tanto, se pueden usar otras sustancias para mejorar la preparación de acuerdo con la invención con respecto a otros requerimientos.

5 Asimismo son apropiadas como cargas las esferas huecas que tienen una cubierta mineral o de plástico. Estas pueden ser, por ejemplo, esferas huecas de vidrio que están disponibles en el mercado con el nombre comercial Glass Bubbles®. Las esferas huecas a base de plástico, por ejemplo, Expancel® o Dualite®, se describen en el documento EP 0 520 426 B1, por ejemplo. Estas se componen de sustancias orgánicas o inorgánicas, cada una con un diámetro de 1 mm o inferior, preferentemente de 500 µm o inferior.

10 Para algunas aplicaciones, son preferentes las cargas que confieren tixotropía a las preparaciones. Dichas cargas se describen también como adyuvantes reológicos, por ejemplo, aceite de ricino hidrogenado, amidas de ácidos grasos o plásticos expandibles tales como el PVC. Para que se puedan extraer fácilmente mediante presión de un dispositivo de dosificación adecuado (un tubo, por ejemplo), tales preparaciones tienen una viscosidad de 3000 a 15 000 mPa.s, preferentemente de 40 000 a 80 000 mPas, o también de 50 000 a 60 000 mPas.

15 Las cargas se usan preferentemente en una cantidad de un 1 a un 80 % en peso, basado en el peso total de la preparación.

20 La preparación de acuerdo con la invención se produce de acuerdo con métodos conocidos mezclando bien los componentes en unidades de dispersión adecuadas, por ejemplo, una mezcladora de alta velocidad.

25 Otra materia objeto de la presente invención se refiere al uso de la composición de acuerdo con la invención, o de la preparación de acuerdo con la invención, como compuesto adhesivo, sellante o de carga, y para la producción de piezas moldeadas. Un campo de aplicación adicional de las composiciones de acuerdo con la invención es su uso como compuesto colmatante, relleno de agujeros o masilla.

30 Las composiciones y preparaciones de acuerdo con la invención, por tanto, son también adecuadas para el pegado de plásticos, metales, vidrio, cerámica, madera, materiales a base de madera, papel, materiales a base de papel, caucho y textiles, para el encolado de suelos, el sellado elementos de construcción, ventanas, revestimientos de suelos y paredes, y uniones en general. A este respecto, los materiales en cada caso se pueden pegar entre sí o con cualquier otro de los materiales indicados.

35 Por último, la invención se refiere además al uso del complejo de titanio como catalizador, en particular como catalizador de condensación, para el curado de un polímero que contiene silicio. Durante este curado, los grupos reactivos que contienen silicio se reticular para formar enlaces siloxano.

Los siguientes ejemplos se usan para ilustrar la invención; no obstante, la invención no se limita a los mismos.

40 Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación del complejo de titanio 1

45 A una suspensión agitada del ligando (fórmula (3), R⁴= *p*-toluenosulfonilo; 2,01 g, 3,54 mmol) en tolueno (30 ml), que se enfrió hasta 0 °C, se añadió lentamente una solución de Ti(NEt₂)₂(*n*-BuO)₂ en tolueno (1,12 ml, 3,54 mmol) a través de un embudo de adición. La mezcla de reacción se agitó durante dos horas a 0 °C antes de calentarla hasta temperatura ambiente. Tras agitar durante otras cinco horas a temperatura ambiente la mezcla de reacción se volvió naranja y se aclaró. El disolvente se evaporó a presión reducida. La recristalización en tolueno/*n*-hexano dio el complejo de titanio 1 en forma de un sólido naranja.

50 Rendimiento: 1,6 g (2,11 mmol, 65 %).
Calculado para C₃₃H₄₇N₃O₈S₃Ti (757,80 g·mol⁻¹): C 52,30, H 6,25, N 5,54, S 12,69.
Encontrado: C 52,18, H 6,32, N 5,98, S 12,36. RMN ¹H (500 MHz, tolueno-d₈, 298 K): δ 0,43-0,95 (m, 6H, CH₃), 0,96-1,53 (m, 8H, CH₂), 1,58-1,64 (m, 9H, Ts-CH₃), 2,96-3,64 (m, 8H, N-CH₂), 3,85-3,98 (m, 2H, O-CH₂), 6,30-6,79 (m, *m*-Ar-H), 7,05-7,17 (m, *o*-Ar-H), 7,26-7,45 (m, *o*-Ar-H), 7,00-8,00 (m, *o*-Ar-H). RMN ¹³C (126 MHz, tolueno-d₈, 298 K): δ 14,5 (CH₃), 14,5 (CH₃), 14,7 (CH₃), 19,9 (CH₂), 20,0 (CH₂), 21,3 (CH₃), 21,5 (CH₃), 21,6 (CH₃), 32,4 (CH₂), 35,8 (CH₂), 48,2 (N-CH₂), 51,7 (N-CH₂), 53,5 (N-CH₂), 54,2 (N-CH₂), 75,6 (O-CH₂), 76,6 (O-CH₂), 79,9 (O-CH₂), 125,8 (*m*-CH), 127,9 (*m*-CH), 130,0 (*o*-CH), 130,1 (*o*-CH), 135,7 (*p*-C), 135,9 (*p*-C), 143,2 (*i*-C), 143,4 (*i*-C), 143,7 (*i*-C). Cl-MS *m/z*: 758 [M]⁺, 684 [M - ⁿBuO]⁺. IR (puro, cm⁻¹, 297 K): ν = 2956 (m), 2930 (m), 2868 (m).

60 Ejemplo 2: Preparación del complejo de titanio 2

65 A una suspensión agitada del ligando (fórmula (3), R⁴= *p*-toluenosulfonilo; 3,44 g, 6,08 mmol) en THF (10 ml), que se enfrió hasta -60 °C, se añadieron lentamente 12,12 mmol de una solución de *n*-BuLi (4,85 ml de una solución 2,5 M en *n*-hexano) y 10 ml adicionales de tolueno. Tras agitar durante 12 horas a temperatura ambiente, el disolvente se eliminó al vacío y se aisló un sólido naranja. Este se suspendió en tolueno (10 ml) y se enfrió hasta -60 °C. Se añadió gota a gota una solución de TiCl₂(*i*-PrO)₂ (1,45 g, 6,01 mmol) en tolueno (10 ml). La mezcla de reacción se

calentó hasta temperatura ambiente y se agitó durante 4 horas. Eliminando el LiCl formado mediante filtración y evaporando el disolvente se obtuvo el complejo de titanio 2 en forma de un sólido ligeramente púrpura.

Rendimiento: 3,89 g (5,33 mmol, 89 %).

Calculado para $C_{31}H_{43}N_6O_8S_3Ti$ (729,75 g·mol⁻¹): C 51,02, H 5,94, N 5,76, S 13,18.

5 Encontrado: C 51,85, H 6,23, N 5,51, S 12,02. RMN ¹H (250 MHz, benceno-d₆, 298 K): δ 1,47 (d, ³J_{HH} 6,0 Hz, 12H, CH₃), 1,93 (s, 9H, CH₃), 2,89 (s a, 4H, NH₂), 3,72 (s a, 4H, N-CH₂), 5,30 (s a, 2H, O-CH), 6,78 (d, ³J_{HH} 8,0 Hz, 2H, m-Ar-H), 6,97 (d, ³J_{HH} 8,1 Hz, 4H, m-Ar-H), 7,48 (d, ³J_{HH} 8,2 Hz, 2H, o-Ar-H), 8,35 (d, ³J_{HH} 8,3 Hz, 4H, o-Ar-H). RMN ¹³C (63 MHz, benceno-d₆, 298 K): δ 21,2 (CH₃), 21,4 (CH₃), 25,7 (CH₃), 47,5 (CH₂), 51,1 (CH₂), 82,7 (CH), 125,7 (m-CH), 129,3 (m-CH), 129,6 (o-CH), 129,6 (o-CH), 135,5 (p-C), 138,9 (p-C), 142,7 (i-C), 143,3 (i-C). MS m/z (CI): 730 [M]⁺, 670 [M - 'PrO + 1]⁺, 628 [M - 2'PrO + 1]⁺, 574 [M - Ts]⁺. IR (puro, cm⁻¹, 297 K): ν = 2928 (m), 2925 (m), 2892 (m).

Ejemplo 3: Preparación del complejo de titanio 3

15 El ligando (fórmula (3), R⁴= trimetilsililo; 1,32 g, 4,11 mmol) se disolvió en tolueno (10 ml) y se enfrió hasta -55 °C con agitación. Se añadieron lentamente 8,22 mmol de n-BuLi (3,3 ml de una solución 2,5 M en n-hexano) y 7 ml adicionales de tolueno a la solución enfriada para dar un precipitado blanco. La suspensión se agitó durante 24 horas y después se enfrió hasta -40 °C. Se añadió gota a gota una solución incolora de TiCl₂(i-PrO)₂ (0,97 g, 4,11 mmol) en tolueno (3 ml). Tras agitar a temperatura ambiente durante 72 horas, el tolueno se eliminó al vacío. El residuo se disolvió en n-heptano. Eliminando el LiCl precipitado mediante filtración y evaporando el disolvente se

20 obtuvo el complejo de titanio 3 en forma de un líquido de color rojo intenso.

Rendimiento: 1,20 g (2,48 mmol, 60 %).

Calculado para $C_{19}H_{49}N_3O_2S_3Ti$ (483,73 g·mol⁻¹): C 47,18, H 10,21, N 8,69.

25 Encontrado: C 40,88, H 9,34, N 9,29. RMN ¹H (300 MHz, benceno-d₆, 298 K): δ 0,10-0,44 (m, 27H, 3·TMS), 1,20-1,39 (m, 12H, CH₃), 2,43-3,98 (m, 8H, N-CH₂), 2,48 (t, 2H, N-CH₂), 3,39 (t, 2H, N-CH₂), 4,50-4,69 (m, 1H, O-CH), 4,72-4,90 (m, 1H, O-CH). RMN ¹³C (75 MHz, benceno-d₆, 298 K): δ 0,8 (TMS), 1,6 (2·TMS), 27,2 (CH₃), 52,7 (CH₂), 56,1 (CH₂), 76,7 (CH). RMN ²⁹Si (59,6 MHz, benceno-d₆, 298 K): δ 0,33, 1,93, 5,20, 15,51. MS m/z (CI): 484 [M]⁺, 468 [M - CH₃]⁺, 424 [M - 'PrO]⁺, 382 [M - O'Pr + CH₃]⁺, 320 [2b]⁺. IR (puro, cm⁻¹, 297 K): ν = 2955 (m), 2896 (m), 2863 (m).

30 Ejemplo 4: Ensayo de rendimiento de curado

Los complejos de titanio sintetizados se ensayaron en la reacción de reticulación de una mezcla de siliconas que consistía en α,ω-di-dialcoxivinilsilil-polidimetilsiloxano con una viscosidad de aproximadamente 0,08 m²/s (80 000 cSt) (sintetizado de acuerdo con el documento US 5663269 A, 71 %), polidimetilsiloxano con una viscosidad

35 de aproximadamente 0,1 m²/s (100 000 cSt) (17 %), y sílice pirógena (Aerosil[®] R 104, Evonik, 11 %), 35 g de una masa de silicona no curada y 1,385 mmol del catalizador. Los componentes se mezclaron en un mezclador centrífugo asimétrico dual (SpeedMixer[®] DAC 150.1 FVZ-K) a 3000 r.p.m. durante 150 segundos. Se prepararon tiras de ensayo de la mezcla de siliconas y se dejaron curar en atmósfera normal.

40 Se midieron el tiempo de curado al tacto (SOT) y la profundidad de curado (DOC) al cabo de 24 h siguiendo las normas internacionales de calidad. El tiempo de curado al tacto (SOT) se define como el tiempo necesario para que el material forme una película sobre la superficie no pegajosa. La determinación del tiempo de curado al tacto se lleva a cabo de acuerdo con la norma DIN 50014 en condiciones climáticas normales (23 ± 2 °C, humedad relativa de 50 ± 5 %). La temperatura del sellante debe ser de 23 ± 2 °C, con el sellante almacenado durante al menos 24 h

45 de antelación en el laboratorio. El sellante se aplica a una hoja de papel y se extiende con una espátula hasta formar como una piel (espesor de aproximadamente 2 mm, anchura de aproximadamente 7 cm). El cronómetro se pone en marcha inmediatamente. A intervalos se toca ligeramente la superficie con la yema del dedo y se retira el dedo, con suficiente presión sobre la superficie de modo que quede una impresión sobre la superficie cuando se logra la formación de la piel. El tiempo de curado al tacto se alcanza cuando el compuesto sellante ya no se adhiere a la

50 yema de los dedos. El tiempo de curado al tacto se expresa en minutos.

La profundidad de curado (DOC) se mide como el espesor del material curado en una sonda de 1 cm de altura de acuerdo con la norma ISO 4049.

55 Tabla 1: Rendimiento de curado de diferentes complejos en cauchos de silicona.

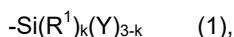
Complejo	SOT [min]	DOC [mm]
Complejo de titanio 1 de acuerdo con el Ejemplo 1	5-7	3,0
Complejo de titanio 2 de acuerdo con el Ejemplo 2	6	4,0
Complejo de titanio 3 de acuerdo con el Ejemplo 3	4-5	4,1
Ti(n-BuO) ₄ (Ejemplo comparativo 1)	8	2,7
DOTL* (Ejemplo comparativo 2)	10	3,6

*DOTL: laurato de dioctilestaño

REIVINDICACIONES

1. Composición curable que comprende

5 a) al menos un polímero con al menos un grupo que contiene silicio de fórmula (1)



en la que

10 R^1 se selecciona entre un radical hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de C o un grupo triorganosiloxano de fórmula $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$, en la que cada R^2 se selecciona independientemente entre un radical hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de C; cada Y se selecciona independientemente entre un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, preferentemente un grupo oxima, un grupo alcoxi, un grupo acetoxi o un grupo lactato; y

15 k es 0, 1 o 2;

b) al menos un complejo de titanio de fórmula (2)



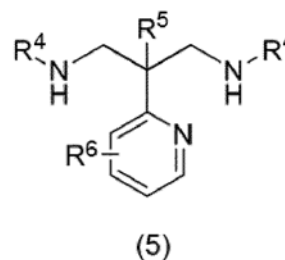
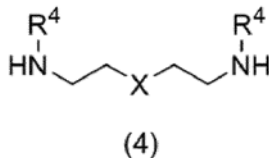
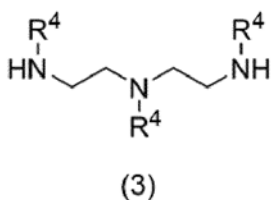
en la que

25 cada R^3 se selecciona independientemente entre un alquilo C_{1-20} o un arilo que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos, seleccionados preferentemente entre átomos de silicio, azufre, nitrógeno u oxígeno, en la que preferentemente R^3 se selecciona entre n-butilo o isopropilo; y L es un ligando tridentado desprotonado; y

30 c) opcionalmente, al menos un compuesto con un grupo hidrolizable que contiene silicio y un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 100 a 1000 g/mol medido mediante GPC de acuerdo con la norma DIN 55672-1:2007-08, siendo preferentemente el compuesto un aminosilano.

2. Composición curable de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que el polímero a) tiene una cadena principal del polímero que se selecciona entre el grupo que consiste en resinas alquídicas, (met)acrilatos y (met)acrilamidas y las sales de los mismos, resinas fenólicas, polialquilenos, poliamidas, policarbonatos, poliéteres, poliésteres, poliuretanos, polímeros vinílicos, siloxanos y combinaciones de al menos dos de los polímeros mencionados anteriormente.

3. Composición curable de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que L se selecciona entre el grupo que consiste en una diamidoamina de fórmula (3), un diamidocalcogenuro de fórmula (4) y una diamidopiridina de fórmula (5) en forma desprotonada,



45 en las que R^4 se selecciona independientemente entre un grupo sililo de fórmula $-\text{Si}(\text{R}^7)_3$, en la que cada R^7 se selecciona independientemente entre un radical hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de C, o un alquilo C_{1-20} o un arilo que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos, seleccionados preferentemente entre átomos de silicio, azufre, nitrógeno u oxígeno, R^5 y R^6 se seleccionan independientemente entre un alquilo C_{1-20} o un arilo que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos, seleccionados preferentemente entre átomos de silicio, azufre, nitrógeno u oxígeno, X es un átomo de azufre o un átomo de oxígeno, y R^6 está situado en posición *orto*, *meta* o *para* con respecto al nitrógeno.

50

4. Composición curable de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que R^4 se selecciona independientemente entre metilo, fenilo, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ o *p*-toluenosulfonilo.

55

5. Composición curable de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, caracterizada por que R^5 y R^6 se seleccionan independientemente entre metilo o fenilo.

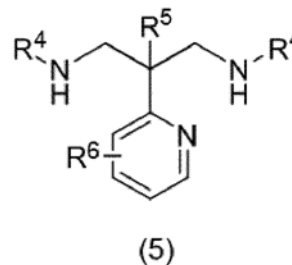
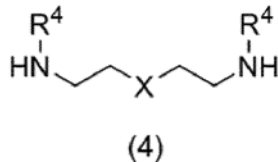
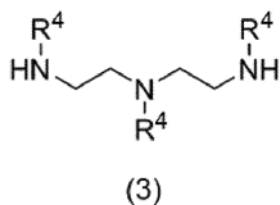
6. Composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la composición como compuesto c) contiene un aminosilano preferentemente seleccionado entre el grupo que consiste en bis(trimetilsilil)amina, aminopropiltrióxosilano, aminopropiltrimetoxisilano, bis[(3-trietoxisilil)propil]amina, bis[(3-trimetoxisilil)propil]amina, aminopropilmetildietoxisilano, aminoetilaminopropiltrimetoxisilano, aminoetilaminopropiltrióxosilano, 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propiltrimetoxisilano, fenilaminometiltrimetoxisilano, aminoetilaminopropilmetildimetoxisilano, 3-(*N*-fenilamino)propiltrimetoxisilano, 3-piperazinilpropilmetildimetoxisilano, 3-(*N,N*-dimetilaminopropil)aminopropilmetildimetoxisilano, y combinaciones de dos o más de los compuestos mencionados anteriormente.
7. Preparación que contiene una composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Preparación de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada por que la preparación contiene adicionalmente al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en plastificantes, estabilizantes, antioxidantes, cargas, diluyentes reactivos, agentes desecantes, promotores de la adhesión, estabilizadores UV, adyuvantes reológicos, disolventes, y mezclas de los mismos.
9. Uso de la composición de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 o la preparación de acuerdo con la reivindicación 7 u 8 como adhesivo o sellante.
10. Uso de un complejo de titanio de fórmula (2) como catalizador para el curado de un polímero que contiene silicio mediante la formación de enlaces siloxano:



en la que

cada R^3 se selecciona independientemente entre un alquilo C_{1-20} o un arilo que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos, seleccionados preferentemente entre átomos de silicio, azufre, nitrógeno u oxígeno, en la que preferentemente R^3 se selecciona entre *n*-butilo o isopropilo;

L es un ligando tridentado seleccionado entre el grupo que consiste en una diamidoamina de fórmula (3), un diamidocalcogenuro de fórmula (4) y una diamidopiridina de fórmula (5) en forma desprotonada,



en las que R^4 se selecciona independientemente entre un grupo sililo de fórmula $-\text{Si}(\text{R}^7)_3$, en la que cada R^7 se selecciona independientemente entre un radical hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de C, o un alquilo C_{1-20} o un arilo que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos, seleccionados preferentemente entre átomos de silicio, azufre, nitrógeno u oxígeno, R^5 y R^6 se seleccionan independientemente entre un alquilo C_{1-20} o un arilo que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos, seleccionados preferentemente entre átomos de silicio, azufre, nitrógeno u oxígeno, en las que preferentemente R^4 se selecciona independientemente entre un grupo metilo, fenilo, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ o *p*-toluenosulfonilo, R^5 y R^6 se seleccionan independientemente entre metilo o fenilo, X es un átomo de azufre o un átomo de oxígeno, y R^6 está situado en posición *orto*, *meta* o *para* con respecto al nitrógeno.