

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 567**

51 Int. Cl.:

C08K 5/549 (2006.01)

C08L 43/04 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.04.2014 PCT/EP2014/056504**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014 WO14173638**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2014 E 14713865 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2989155**

54 Título: **Composición que comprende polímeros sililados**

30 Prioridad:

25.04.2013 EP 13165285

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

05.02.2019

73 Titular/es:

**HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC (100.0%)
500 Huntsman Way
Salt Lake City, UT 84108, US**

72 Inventor/es:

**PHANOPOULOS, CHRISTOPHER;
HOLVOET, SERVAAS;
DESESQUELLES, FABRICE y
KLEIN, RENE, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 698 567 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).

COMPOSICIÓN QUE COMPRENDE POLÍMEROS SILILADOS**DESCRIPCIÓN****5 Campo de invención**

Esta invención se refiere a una composición que comprende poliuretanos sililados y a un procedimiento para preparar tales composiciones.

10 Antecedentes de la invención

Se conocen muchas composiciones comerciales que contienen polímeros sililados curables por humedad y tienen muchas aplicaciones comerciales. Por ejemplo, las resinas de poliuretano sililado son útiles como recubrimientos, adhesivos, sellantes y artículos elastoméricos industriales.

15 El curado de estas composiciones de polímero sililado curables por humedad requiere el uso de agentes de curado. Los compuestos de organoestaño (por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño (DBTDL)) han demostrado ser los compuestos más eficaces para catalizar el procedimiento de curado que comprende reacciones de hidrólisis/condensación de los polímeros sililados.

20 Sin embargo, estos compuestos de organoestaño se clasifican como tóxicos, y por tanto, su uso debe evitarse o limitarse en artículos para uso humano o animal.

25 Por tanto, existe la necesidad de un agente de curado libre de estaño, que pueda reemplazar a los compuestos de organoestaño y que presente niveles de rendimiento al menos similares en comparación con estos compuestos.

30 En el pasado, los problemas relacionados con la toxicidad del estaño se han abordado limitando las cantidades de estaño en el polímero final, reduciendo simplemente el nivel de estaño por debajo del 0,1% en peso. Alternativamente, se han examinado otros agentes de curado organometálicos basados, por ejemplo, en Zr, Bi, Ti, etc. Además, se han usado procedimientos de curado activados por pH usando aminas y/o ácidos como agentes de curado para los polímeros.

35 Sin embargo, estas alternativas no han demostrado ser satisfactorias, o bien los niveles de estaño son todavía demasiado altos desde el punto de vista de la toxicidad o bien los agentes de curado alternativos no rinden al mismo nivel que el estaño. Además, se sabe que algunos agentes de curado alternativos dan como resultado la fuerte decoloración del polímero, lo que no es una característica deseada.

Sumario de la invención

40 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición que comprende al menos un poliuretano sililado y al menos un metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño.

45 Según un segundo aspecto, la presente invención también engloba un procedimiento de curado de una composición según el primer aspecto de la invención, comprendiendo dicho procedimiento la etapa de: poner en contacto al menos un poliuretano sililado con al menos un metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño; obteniendo de ese modo una composición curada.

50 Ahora se ha encontrado sorprendentemente que el uso de compuestos de metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño (POMS) como agente de curado ha demostrado aumentar la tasa de condensación e hidrólisis de los grupos alcoxililo y/o silanol organofuncionales. Específicamente, en sistemas de polímero sililado y más específicamente en sistemas de poliuretano sililado, estos agentes de curado han presentado una actividad dos veces más alta en comparación con los compuestos de organoestaño en experimentos de curado de superficie.

55 En el contexto de la presente invención, libre de estaño significa un nivel de estaño por debajo del 0,001% en peso. Las reivindicaciones independientes y dependientes exponen características particulares y preferidas de la invención. Las características de las reivindicaciones dependientes pueden combinarse con características de las reivindicaciones independientes o de otras dependientes, según sea apropiado.

60 Las características, los rasgos distintivos y las ventajas, anteriores y otros, de la presente invención, resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, tomada conjuntamente con los dibujos adjuntos, que ilustran, a modo de ejemplo, los principios de la invención. Las figuras de referencia citadas a continuación se refieren a los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

65 La figura 1 representa un gráfico que muestra los tiempos de apertura inicial para resinas de poliuretano sililado

catalizadas en función del % en peso de catalizador.

Descripción detallada de la invención

- 5 Siempre que se usa el término “sustituido” en la presente invención, pretende indicar que uno o más hidrógenos en el átomo indicado en la expresión que usa “sustituido” está(n) reemplazado(s) con una selección del grupo indicado, siempre que no se supere la valencia normal del átomo indicado.
- 10 Cuando los grupos pueden estar opcionalmente sustituidos, tales grupos pueden estar sustituidos una vez o más, y preferiblemente una vez, dos veces o tres veces. Los sustituyentes pueden seleccionarse, pero no se limitan a, por ejemplo, del grupo que comprende grupos funcionales de alcohol, ácido carboxílico, éster, amino, amido, cetona, éter y haluro; tales como por ejemplo halógeno, hidroxilo, oxo, amido, carboxilo, amino, haloalcoxilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆.
- 15 Tal como se usa en el presente documento, los términos tales como “alquilo C₁₋₂₀ sustituido o no sustituido”, “cicloalquilo C₃₋₆ sustituido o no sustituido”, “alqueno C₂₋₂₀ sustituido o no sustituido” o “arilo C₆₋₁₀ sustituido o no sustituido” son sinónimos de “alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₆, alqueno C₂₋₂₀, arilo C₆₋₁₀, estando cada uno opcionalmente sustituido con...”.
- 20 Tal como se usa en el presente documento, los términos tales como “alquilo, alqueno, arilo o cicloalquilo, estando cada uno opcionalmente sustituido con...” o “alquilo, alqueno, arilo o cicloalquilo, opcionalmente sustituido con...” engloban “alquilo opcionalmente sustituido con...”, “alqueno opcionalmente sustituido con...”, “arilo opcionalmente sustituido con...” y “cicloalquilo opcionalmente sustituido con...”.
- 25 El término “alquilo C₁₋₂₄”, como grupo o parte de un grupo, se refiere a un radical hidrocarbilo de fórmula C_nH_{2n+1} en la que n es un número que oscila entre 1 y 24. Preferiblemente, el grupo alquilo comprende desde 1 hasta 20 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 4 átomos de carbono. Los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados y pueden estar sustituidos tal como se indica en el presente documento. Cuando se usa un subíndice en el presente documento tras un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono el grupo nombrado. Por tanto, por ejemplo, alquilo C₁₋₂₀ significa un alquilo de 1 a 20 átomos de carbono. Por tanto, por ejemplo, alquilo C₁₋₆ significa un alquilo de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de grupos alquilo son metilo, etilo, propilo, isopropilo (i-propilo), butilo, isobutilo (i-butilo), *sec*-butilo, *terc*-butilo, pentilo y sus isómeros de cadena, hexilo y sus isómeros de cadena. Cuando se usa el término “alquilo” como sufijo tras otro término, como en “hidroxialquilo”, se pretende que esto se refiera a un grupo alquilo, tal como se definió anteriormente, que está sustituido con uno o dos (preferiblemente uno) sustituyente(s) seleccionado(s) del otro grupo nombrado específicamente, también tal como se define en el presente documento. Por tanto, el término “hidroxialquilo” se refiere a un grupo -R^a-OH en el que R^a es alqueno tal como se define en el presente documento.
- 40 El término “cicloalquilo C₃₋₂₄” como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo alquilo cíclico, es decir, un grupo hidrocarbilo monovalente, saturado o insaturado que tiene 1 ó 2 estructuras cíclicas. Cicloalquilo incluye todos los grupos hidrocarbonados saturados que contienen de 1 a 2 anillos, incluyendo grupos monocíclicos o bicíclicos. Los grupos cicloalquilo pueden comprender 3 o más átomos de carbono en el anillo y generalmente, según esta invención comprenden desde 3 hasta 24, preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de grupos
- 45 “cicloalquilo C₃₋₆” incluyen pero no se limitan a ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo.
- El término “alqueno C₂₋₂₀” como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo hidrocarbilo insaturado, que puede ser lineal, o ramificado, que comprende uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Por tanto, los grupos alqueno preferidos comprenden entre 2 y 20 átomos de carbono, por ejemplo entre 2 y 10 átomos de carbono, por ejemplo entre 2 y 6 átomos de carbono. Los ejemplos no limitativos de grupos alqueno C₂₋₂₀ incluyen etenilo, 2-propenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 2-pentenilo y sus isómeros de cadena, 2-hexenilo y sus isómeros de cadena, 2,4-pentadienilo y similares.
- 50 El término “alqueno C₁₋₁₂”, como grupo o parte de un grupo, se refiere a grupos alqueno C₁₋₁₂ que son divalentes, es decir, con dos enlaces sencillos para unirse a otros dos grupos. Los grupos alqueno pueden ser lineales o ramificados y pueden estar sustituidos tal como se indica en el presente documento. Los ejemplos no limitativos de grupos alqueno incluyen metileno (-CH₂-), etileno (-CH₂-CH₂-), metilmetileno (-CH(CH₃)-), 1-metil-etileno (-CH(CH₃)-CH₂-), n-propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-), 2-metilpropileno (-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-), 3-metilpropileno (-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-), n-butileno (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 2-metilbutileno (-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH₂-), 4-metilbutileno (-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-).
- 60 El término “arilo”, como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo hidrocarbilo poliinsaturado, aromático que tiene un solo anillo (es decir fenilo) o múltiples anillos aromáticos condensados entre sí (por ejemplo, naftilo) o unidos covalentemente, que contienen normalmente de 6 a 24 átomos de carbono; preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono, en el que al menos un anillo es aromático. El anillo aromático puede incluir opcionalmente de uno a dos anillos adicionales condensados al mismo. Arilo también pretende incluir los derivados parcialmente
- 65

hidrogenados de los sistemas carbocíclicos enumerados en el presente documento. Los ejemplos no limitativos de arilo comprenden fenilo, bifenililo, bifenilenilo, 5- o 6-tetralinilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- o 8-azulenilo, naftalen-1- o -2-ilo, 4-, 5-, 6 ó 7-indenilo, 1- 2-, 3-, 4- o 5-acenaftenilo, 3-, 4- o 5-acenaftenilo, 1-, 2-, 3-, 4- o 10-fenantrilo, 1- o 2-pentalenilo, 4- o 5-indanilo, 5-, 6-, 7- u 8-tetrahidronaftilo, 1,2,3,4-tetrahidronaftilo, 1,4-dihidronaftilo, 1-, 2-, 3-, 4- o 5-pirenilo. "Ariilo C₆₋₁₀" se refiere a un arilo que contiene de 6 a 10 átomos; en el que al menos un anillo es aromático. Los ejemplos de arilo C₆₋₁₀ incluyen fenilo, naftilo, indanilo, o 1,2,3,4-tetrahidronaftilo.

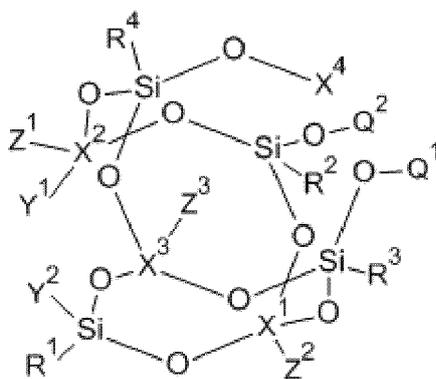
El término "alcoxilo" o "alquiloxilo" como grupo o parte de un grupo, se refiere a un radical que tiene la fórmula -OR^b en la que R^b es alquilo tal como se define en el presente documento. Preferiblemente, alcoxilo es alcoxilo C₁₋₆, más preferiblemente alcoxilo es alcoxilo C₁₋₄.

El término "heteroarilo" como grupo o parte de un grupo, se refiere pero no se limita a anillos aromáticos de 5 a 12 átomos de carbono o sistemas de anillos que contienen de 1 a 2 anillos que están condensados entre sí o unidos covalentemente, que contienen normalmente de 5 a 6 átomos; siendo al menos uno de los cuales aromático en que uno o más átomos de carbono en uno o más de estos anillos puede reemplazarse por átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre, donde los heteroátomos de nitrógeno y azufre pueden oxidarse opcionalmente y los heteroátomos de nitrógeno pueden cuaternizarse opcionalmente. Tales anillos pueden condensarse a un anillo de arilo, cicloalquilo, heteroarilo o heterociclilo. Los ejemplos no limitativos de tal heteroarilo incluyen: pirrolilo, furanilo, tiofenilo, pirazolilo, imidazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, triazolilo, oxadiazolilo, tiadiazolilo, tetrazolilo, oxatriazolilo, tiatriazolilo, piridinilo, pirimidilo, pirazinilo, piridazinilo, oxazinilo, dioxinilo, tiazinilo, triazinilo, imidazo[2,1-b][1,3]tiazolilo, tieno[3,2-b]furanilo, tieno[3,2-b]tiofenilo, tieno[2,3-d][1,3]tiazolilo, tieno[2,3-d]imidazolilo, tetrazolo[1,5-a]piridinilo, indolilo, indolizínilo, isoindolilo, benzofuranilo, isobenzofuranilo, benzotiofenilo, isobenzotiofenilo, indazolilo, bencimidazolilo, 1,3-benzoxazolilo, 1,2-bencisoxazolilo, 2,1-bencisoxazolilo, 1,3-benzotiazolilo, 1,2-benzoisotiazolilo, 2,1-benzoisotiazolilo, benzotriazolilo, 1,2,3-benzoxadiazolilo, 2,1,3-benzoxadiazolilo, 1,2,3-benzotiadiazolilo, 2,1,3-benzotiadiazolilo, tienopiridinilo, purinilo, imidazo[1,2-a]piridinilo, 6-oxo-piridazin-1(6H)-ilo, 2-oxopiridin-1(2H)-ilo, 6-oxo-piridazin-1(6H)-ilo, 2-oxopiridin-1(2H)-ilo, 1,3-benzodioxolilo, quinolinilo, isoquinolinilo, cinolinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo.

El término metaloide tal como se usa en el presente documento cubre los siguientes elementos: boro (B), carbono (C), aluminio (Al), silicio (Si), germanio (Ge), arsénico (As), selenio (Se), antimonio (Sb), telurio (Te), astato (At).

La presente invención se refiere a una composición que comprende un poliuretano sililado y un metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño (POMS).

En algunas realizaciones, el metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico es un compuesto de fórmula (I)



(I)

en la que X¹, X² y X³ se seleccionan cada uno independientemente de Si o M¹, en la que M¹ se selecciona del grupo que consiste en metales de los bloques s y p con la exclusión de estaño y metales de transición de los bloques d y f, metales lantánidos y actínidos, y metaloides; preferiblemente M¹ es un metal seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr y Hf;

Z¹, Z² y Z³ se seleccionan cada uno independientemente de L², R⁵, R⁶ o R⁷; en la que L² se selecciona de -OH u -O-alquilo C₁₋₁₀, por ejemplo L² puede seleccionarse de -OH u -O-alquilo C₁₋₈, por ejemplo L² puede seleccionarse de -OH u -O-alquilo C₁₋₆, preferiblemente L² puede seleccionarse del grupo que comprende -OH, -O-metilo, -O-etilo, -O-propilo, -O-butilo, -O-octilo, -O-i-propilo, -O-i-butilo;

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo C₁₋₂₀ sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₃₋₆ sustituido o no sustituido, alqueno C₂₋₂₀ sustituido o no sustituido o arilo C₆₋₁₀ sustituido o no sustituido;

Y¹ e Y² son cada uno independientemente -O-M²-L³; o Y¹ e Y² están unidos entre sí y forman -O-M²(L³)-O- u -O-; en la que L³ se selecciona de -OH u -O-alquilo C₁₋₁₀, por ejemplo L³ puede seleccionarse de -OH u -O-alquilo C₁₋₈, por ejemplo L³ puede seleccionarse de -OH o -O-alquilo C₁₋₆, preferiblemente L³ puede seleccionarse del grupo que comprende -OH, -O-metilo, -O-etilo, -O-propilo, -O-butilo, -O-octilo, -O-i-propilo, -O-i-butilo; y M² se selecciona del grupo que consiste en metales de los bloques s y p con la exclusión de estaño y metales de transición de los bloques d y f, metales lantánidos y actínidos, y metaloides; preferiblemente M² se selecciona del grupo que consiste en Ti, Zr y Hf;

y

X⁴ es -M³L¹, o M³, y Q¹ y Q² son cada uno un enlace sencillo unido a M³; en la que L¹ se selecciona de OH u -O-alquilo C₁₋₁₀, por ejemplo L¹ puede seleccionarse de -OH u -O-alquilo C₁₋₈, por ejemplo L¹ puede seleccionarse de -OH u -O-alquilo C₁₋₆ y M³ se selecciona del grupo que consiste en metales de los bloques s y p con la exclusión de estaño y metales de transición de los bloques d y f, metales lantánidos y actínidos, y metaloides; preferiblemente M³ se selecciona del grupo que consiste en Ti, Zr y Hf;

o

X⁴ es -M³L¹; y Q² es un enlace sencillo unido a M³; y Q¹ es -M⁴L⁴ o -SiR³⁸, en la que M⁴ se selecciona del grupo que consiste en metales de los bloques s y p con la exclusión de estaño y metales de transición de los bloques d y f, metales lantánidos y actínidos, y metaloides; preferiblemente M⁴ se selecciona del grupo que consiste en Ti, Zr y Hf; en la que L⁴ se selecciona de -OH u -O-alquilo C₁₋₁₀, por ejemplo L⁴ puede seleccionarse de -OH u -O-alquilo C₁₋₈, por ejemplo L⁴ puede seleccionarse de -OH u -O-alquilo C₁₋₆, preferiblemente L⁴ puede seleccionarse del grupo que comprende -OH, -O-metilo, -O-etilo, -O-propilo, -O-butilo, -O-octilo, -O-i-propilo, -O-i-butilo; y R³⁸ se selecciona de alquilo C₁₋₂₀ sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₃₋₆ sustituido o no sustituido, alqueno C₂₋₂₀ sustituido o no sustituido o arilo C₆₋₁₀ sustituido o no sustituido;

o

X⁴, Q¹ y Q² son cada uno independientemente -M³L¹;

o

X⁴ es -Si(R³⁸)-O-M³L¹; Q² es un enlace sencillo unido al Si de X⁴; y Q¹ es -M⁴L⁴;

o

X⁴ es -Si(R³⁸)-O-M³L¹; Q² es un enlace sencillo unido al Si de X⁴; y Q¹ es un enlace sencillo unido al M³ de X⁴.

En algunas realizaciones, M¹, M², M³ y M⁴ son cada uno independientemente un metal que proporciona un centro metálico de coordinación 6 y, en el que el metal puede seleccionarse del grupo que consiste en metales de los bloques s y p con la exclusión de estaño y metales de transición de los bloques d y f, metales lantánidos y actínidos. Preferiblemente M¹, M², M³ y M⁴ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en Ti, Zr y Hf. Por ejemplo M¹, M², M³ y M⁴ pueden ser cada uno independientemente Ti.

En algunas realizaciones, L¹, L², L³, L⁴ son ligandos seleccionados cada uno independientemente de -OH u -O-alquilo C₁₋₁₀; por ejemplo L¹, L², L³, L⁴ son cada uno independientemente -OH u -O-alquilo C₁₋₈, preferiblemente L¹, L², L³, L⁴ son cada uno independientemente -OH, u -O-alquilo C₁₋₆; por ejemplo L¹, L², L³, L⁴ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en -OH, -O-metilo, -O-etilo, -O-propilo, -O-butilo, -O-octilo, -O-i-propilo, -O-i-butilo. Cada ligando puede seleccionarse independientemente del grupo enumerado anteriormente. En una realización preferida, los ligandos son idénticos.

En algunas realizaciones, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R³⁸ pueden seleccionarse cada uno independientemente de grupos hidrocarbonados lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos que tienen desde 1 hasta 20 átomos de carbono. Por ejemplo, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R³⁸ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo C₁₋₂₀ sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₃₋₆ sustituido o no sustituido, alqueno C₂₋₂₀ sustituido o no sustituido o arilo C₆₋₁₀ sustituido o no sustituido; por ejemplo R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R³⁸ pueden ser cada uno independientemente un grupo seleccionado de alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₆, alqueno C₂₋₂₀, arilo C₆₋₁₀, estando cada grupo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que comprende grupos funcionales de alcohol, éster, amino, cetona, éter y haluro. Los ejemplos de grupos alquilo y cicloalquilo adecuados para los grupos R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R³⁸ incluyen pero no se limitan a grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, hexilo, heptilo, octilo y ciclohexilo. Los grupos R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R³⁸ también pueden incluir grupos alqueno tales como grupos vinilo, alilo, hexenilo, heptenilo y octenilo y grupos arilo tales como grupos fenilo.

En algunas realizaciones, el metalosilsequioxano oligomérico poliédrico libre de estaño es un compuesto de

fórmula (I), en la que

X^1, X^2, X^3 son cada uno independientemente Si;

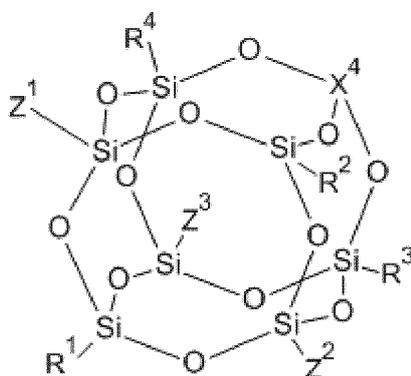
5 X^4 es $-M^3L^1$; y Q^1 y Q^2 son cada uno un enlace sencillo unido a M^3 ;

Z^1, Z^2 y Z^3 son cada uno independientemente alquilo C_{1-6} ;

10 R^1, R^2, R^3 y R^4 son cada uno independientemente C_{1-20} alquilo sustituido o no sustituido, por ejemplo alquilo C_{1-10} , preferiblemente alquilo C_{1-6} ;

Y^1 e Y^2 están unidos entre sí y forman $-O-$.

15 En algunas realizaciones, el metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño es un compuesto de fórmula (II), en la que



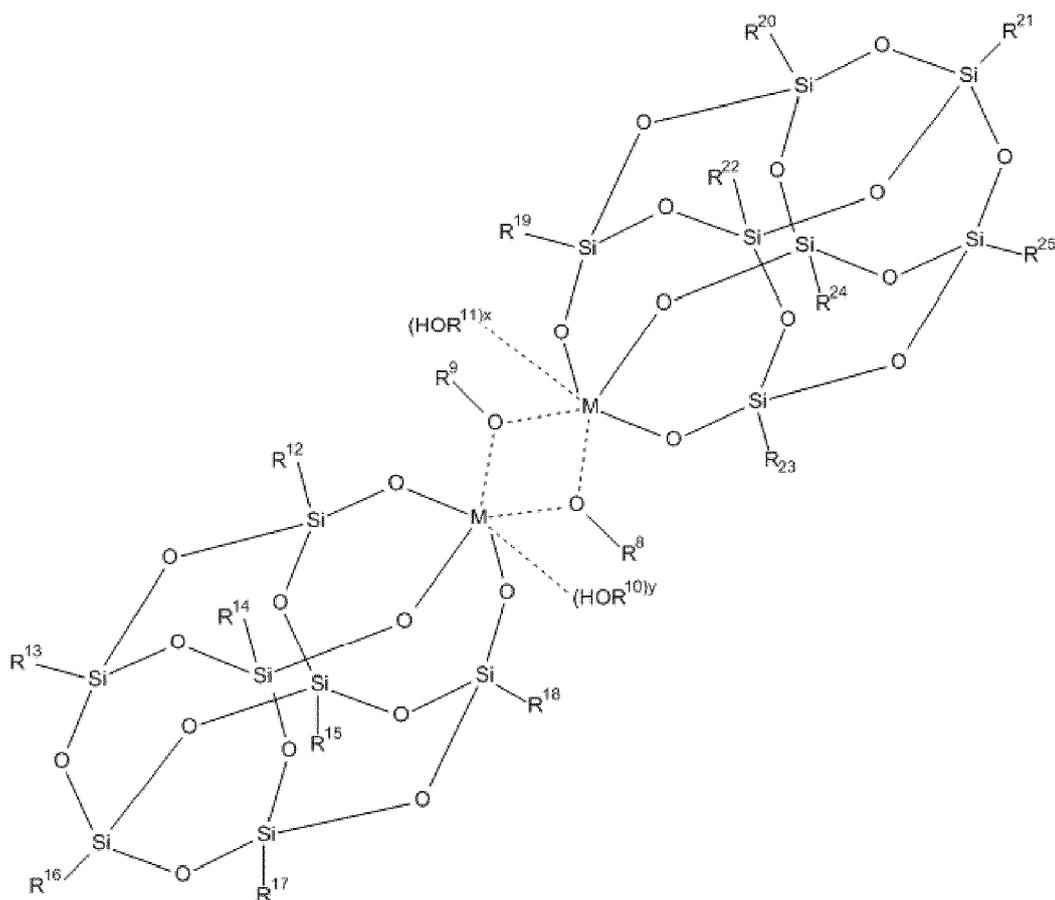
(II)

20 $X^4, R^1, R^2, R^3, R^4, Z^1, Z^2$ y Z^3 tienen el mismo significado que se definió anteriormente en el presente documento.

En algunas realizaciones preferidas, el metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño adecuado para su uso en la presente composición es un compuesto de fórmula (II), en la que,

25 Z^1, Z^2, Z^3 son cada uno i-butilo; R^1, R^2, R^3, R^4 son cada uno i-butilo; X^4 es $-M^3L^1$; M^3 es Ti; y L^1 es O-i-propilo.

En algunas realizaciones, el metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño es un compuesto de fórmula (III), en la que



(III)

M se selecciona del grupo que consiste en metales de los bloques s y p con la exclusión de estaño y metales de transición de los bloques d y f, metales lantánidos y actínidos, y metaloides; preferiblemente M es un metal seleccionado del grupo que comprende Ti, Zr y Hf; preferiblemente M es Ti;

x es un número entero seleccionado de 0 ó 1;

y es un número entero seleccionado de 0 ó 1;

R^8 y R^9 son cada uno independientemente alquilo C_{1-20} ; en algunas realizaciones, R^8 y R^9 son preferiblemente idénticos; en algunas realizaciones, cada uno de dicho R^8 o R^9 es alquilo C_{1-10} , por ejemplo alquilo C_{1-6} ; por ejemplo un grupo i- o n-butilo o un grupo i- o n-propilo;

R^{10} y R^{11} son cada uno independientemente alquilo C_{1-20} ; en algunas realizaciones, R^{10} y R^{11} son preferiblemente idénticos; en algunas realizaciones, cada uno de dicho R^{10} o R^{11} es alquilo C_{1-6} ; por ejemplo un grupo i- o n-butilo o un grupo i- o n-propilo;

R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} pueden seleccionarse cada uno independientemente de grupos hidrocarbonados lineales o ramificados, cíclicos, sustituidos o no sustituidos que tienen desde 1 hasta 20 átomos de carbono. Por ejemplo, R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} y R^{25} pueden seleccionarse cada uno independientemente de alquilo C_{1-20} sustituido o no sustituido, cicloalquilo C_{3-6} sustituido o no sustituido, alqueno C_{2-20} sustituido o no sustituido o arilo C_{6-10} sustituido o no sustituido. En algunas realizaciones, R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} pueden ser cada uno independientemente un grupo seleccionado de alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-6} , alqueno C_{2-20} , arilo C_{6-10} , estando cada grupo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de grupos funcionales de alcohol, éster, amino, cetona, éter y haluro como sustituyentes. Los ejemplos de grupos alquilo y cicloalquilo para los grupos R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} incluyen pero no se limitan a grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, hexilo, heptilo, octilo y ciclohexilo. Los grupos R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} también pueden incluir grupos alqueno tales como grupos vinilo, alilo, hexenilo, heptenilo y octenilo y grupos arilo tales como grupos fenilo. Lo más preferiblemente R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} se selecciona cada uno independientemente de grupo

i- o n-butilo o grupo i- o n-propilo.

Un grupo de este tipo, acoplado a un átomo de Si en la estructura de POMS (metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico), se denomina en el presente documento un ligando. De R^{12} a R^{25} pueden ser todos ellos diferentes, o algunos de los ligandos pueden ser idénticos entre sí, mientras que no todos esos ligandos son idénticos. Lo más preferiblemente, de R^{12} a R^{25} son idénticos.

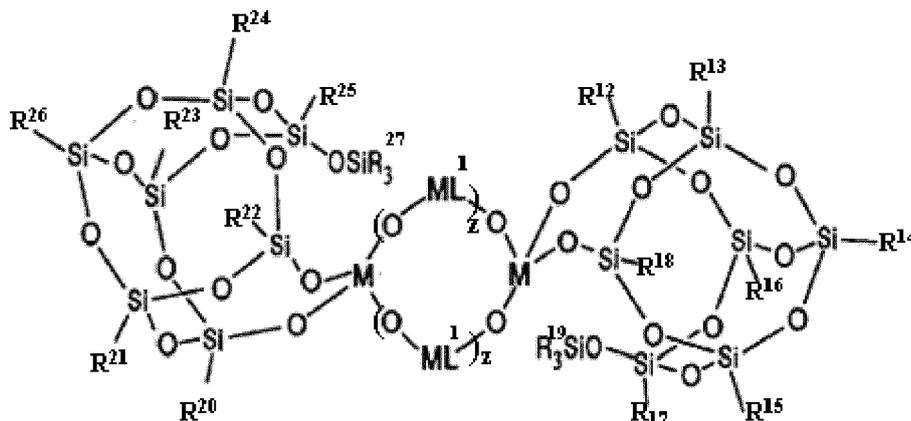
En algunas realizaciones preferidas, el metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño usado en la composición según el primer aspecto de la presente invención, es un compuesto de fórmula (III). En algunas realizaciones preferidas, el metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño adecuado para su uso en la presente composición es un compuesto de fórmula (III), en la que X e Y son cada uno O; M es Ti; R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} son cada uno independientemente alquilo C_{1-6} ; de R^{12} a R^{25} son cada uno independientemente alquilo C_{1-6} .

Por ejemplo, un compuesto de fórmula (III), que comprende dos metales de Ti, y en la que R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} son grupos i-butilo.

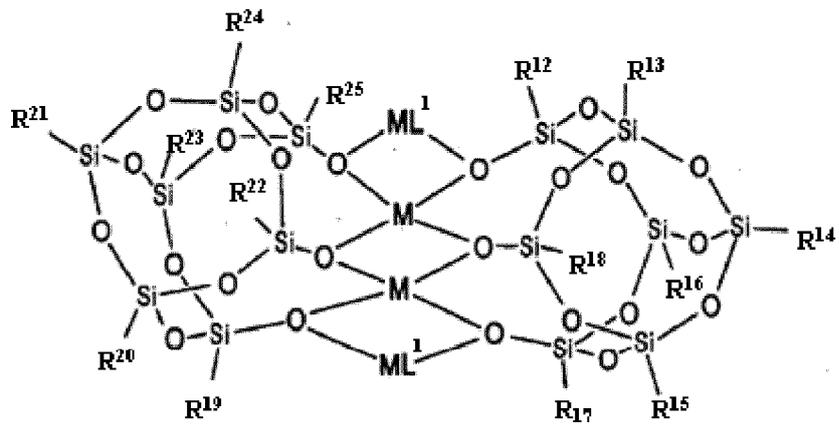
En algunas realizaciones preferidas, el metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño adecuado para su uso en la presente composición es un compuesto de fórmula (III), en la que X e Y son cada uno O; M es Ti; R^8 y R^9 son cada uno i-propilo; de R^{12} a R^{25} son cada uno i-butilo.

En algunas realizaciones preferidas, el metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño adecuado para su uso en la presente composición es un compuesto de fórmula (III), en la que X e Y son cada uno O; M es Ti; R^8 y R^9 son cada uno i-propilo; de R^{12} a R^{25} son cada uno i-octilo.

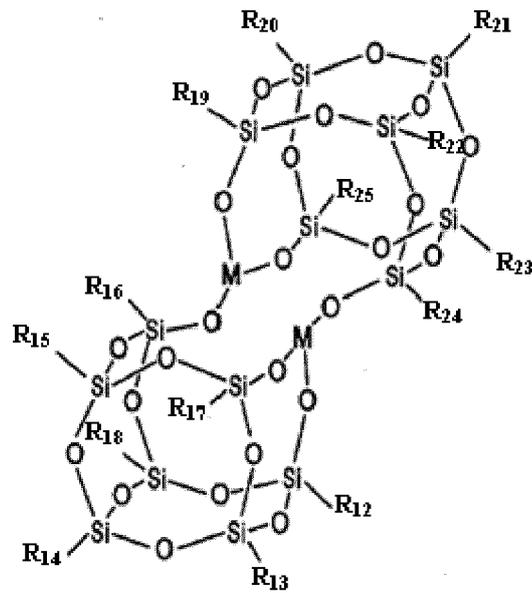
En algunas realizaciones, el metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico es un compuesto de fórmula (IV), (V), (VI), (VII) o (VIII) en las que



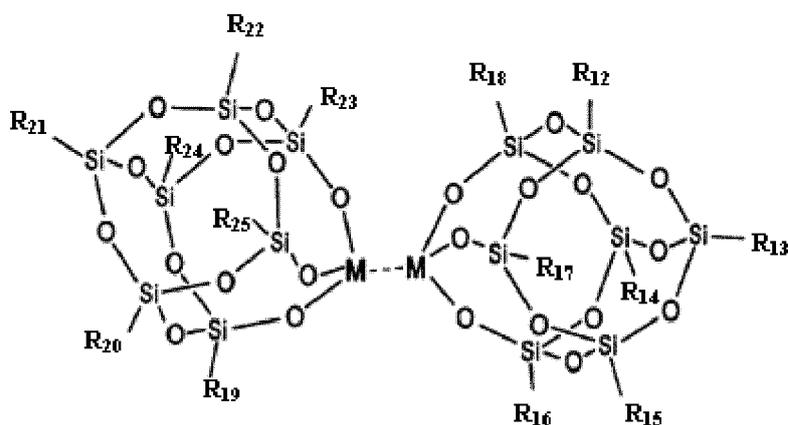
(IV)



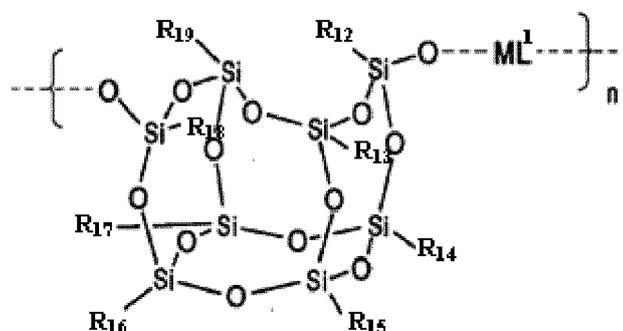
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

5 M se selecciona del grupo que consiste en metales de los bloques s y p con la exclusión de estaño (excluyendo Sn) y metales de transición de los bloques d y f, metales lantánidos y actínidos, y metaloides; preferiblemente M es un metal seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr y Hf; preferiblemente M es Ti;

10 L^1 se selecciona de OH u -O- alquilo C_{1-10} , por ejemplo L^1 puede seleccionarse de -OH u -O- alquilo C_{1-8} , por ejemplo L^1 puede seleccionarse de -OH u -O-alquilo C_{1-6} ,

z es un número entero seleccionado de 0, 1 ó 2;

15 n es un número entero seleccionado del intervalo de 1 a 100;

18 R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} pueden seleccionarse cada uno independientemente de grupos hidrocarbonados lineales o ramificados, cíclicos, sustituidos o no sustituidos que tienen desde 1 hasta 20 átomos de carbono. Por ejemplo, R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} y R^{27} pueden seleccionarse cada uno independientemente de alquilo C_{1-20} sustituido o no sustituido, cicloalquilo C_{3-6} sustituido o no sustituido, alqueno C_{2-20} sustituido o no sustituido o arilo C_{6-10} sustituido o no sustituido. En algunas realizaciones, R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} pueden ser cada uno independientemente un grupo seleccionado de alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-6} , alqueno C_{2-20} , arilo C_{6-10} , estando cada grupo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de grupos funcionales de alcohol, éster, amino, cetona, éter y haluro como sustituyentes. Los ejemplos de grupos alquilo y cicloalquilo para los grupos R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} incluyen pero no se limitan a grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, hexilo, heptilo, octilo y ciclohexilo. Los grupos R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} también pueden incluir grupos alqueno tales como grupos vinilo, alilo, hexenilo, heptenilo y octenilo y grupos arilo tales como grupos fenilo. Lo más preferiblemente, R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} se seleccionan cada uno independientemente del grupo de grupo i- o n-butilo o grupo i- o n-propilo.

Un grupo de este tipo, acoplado a un átomo de Si en la estructura de POMS (metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico), se denomina en el presente documento un ligando. De R^{12} a R^{27} pueden ser todos ellos diferentes, o

algunos de los ligandos pueden ser idénticos entre sí, mientras que no todos esos ligandos son idénticos. Lo más preferiblemente, de R^{12} a R^{27} son idénticos.

En algunas realizaciones, la cantidad de metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño (POMS) está en un intervalo del 0,001% en peso al 5% en peso, con una carga preferida del 0,01% en peso al 2% en peso y más preferida de entre el 0,1% en peso y el 2% en peso, basándose en el peso total de la composición.

Se ha encontrado sorprendentemente que se requieren niveles significativamente menores de dicho metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño para lograr un rendimiento de curado similar en comparación con los agentes de curado que contienen estaño. Algunos experimentos han mostrado que, por ejemplo, se requiere Ti a niveles 8 veces menores en comparación con el Sn (la comparación de carga se basa en el peso del metal). Por ejemplo, menos del 0,23% en peso de Ti-POMS en poliuretano sililado dio características de curado similares en comparación con el 0,47% en peso de dilaurato de dibutilestaño (DBTDL) en el mismo poliuretano sililado. Lo mismo expresado en contenido de metal, el 0,012% en peso de Ti dio un perfil de curado similar en comparación con el 0,087% en peso de Sn.

Se conocen poliuretanos sililados y están disponibles comercialmente. Los ejemplos no limitativos de poliuretanos sililados comercialmente disponibles incluyen materiales de SPUR de Momentive y/o Polymer ST de Evonik. En algunas realizaciones, los poliuretanos sililados pueden prepararse poniendo en contacto al menos un isocianato con uno o más compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos con isocianato y uno o más compuestos de alcoxisililo y/o silanol, en cualquier orden de adición posible.

Ejemplos no limitativos de procedimientos para preparar poliuretano sililado se describen en el documento WO 2011/161011 incorporado al presente documento como referencia. Por ejemplo, puede prepararse un poliuretano sililado poniendo en contacto un poliisocianato con un compuesto reactivo con isocianato (tal como un poliol, tal como un polialquilenglicol), y sililando posteriormente la mezcla con un alcoxisilano.

Isocianatos adecuados para su uso en la preparación de poliuretano sililado pueden ser poliisocianatos orgánicos aromáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos, aralifáticos o alifáticos. Los isocianatos adecuados incluyen también poliisocianatos.

Poliisocianatos adecuados para su uso en la preparación de los componentes de poliuretano sililado comprenden poliisocianatos del tipo $R^a-(NCO)_x$ siendo x al menos 1 y siendo R^a un grupo aromático o alifático, tal como difenilmetano, tolueno, dicitclohexilmetano, hexametileno o un poliisocianato similar.

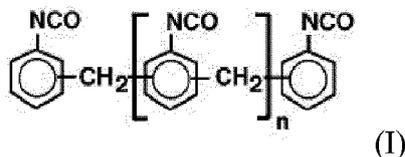
Ejemplos no limitativos de poliisocianatos adecuados que pueden usarse en la presente invención pueden ser cualquier compuesto de poliisocianato orgánico o mezcla de compuestos de poliisocianato orgánico, preferiblemente en los que dichos compuestos tienen al menos dos grupos isocianato. Los ejemplos no limitativos de poliisocianatos orgánicos incluyen diisocianatos, particularmente diisocianatos aromáticos, e isocianatos de funcionalidad superior. Los ejemplos no limitativos de poliisocianatos orgánicos que pueden usarse en la formulación de la presente invención incluyen isocianatos alifáticos tales como diisocianato de hexametileno; e isocianatos aromáticos tales como diisocianato de difenilmetano (MDI) en forma de sus isómeros 2,4'-, 2,2'- y 4,4'- y mezclas de los mismos (también denominado MDI puro), las mezclas de diisocianatos de difenilmetano (MDI) y oligómeros de los mismos (conocido en la técnica como MDI "bruto" o polimérico), diisocianato de m- y p-fenileno, 2,4-diisocianato de tolueno y 2,6-diisocianato de tolueno (también conocidos como diisocianato de tolueno, y denominado TDI, tal como 2,4-TDI y 2,6-TDI) en cualquier mezcla de isómeros adecuada, 2,4-diisocianato de clorofenileno, 1,5-diisocianato de naftileno, 4,4'-diisocianato de difenileno, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetil-difenilo, 4,4'-diisocianato de 3-metil-difenilmetano y diisocianato de difeniléter; y diisocianatos cicloalifáticos tales como 2,4-diisocianato de ciclohexano y -2,3-diisocianato de ciclohexano, 2,4-diisocianato de 1-metilciclohexilo y 2,6-diisocianato de 1-metilciclohexilo y mezclas de los mismos y bis-(isocianatociclohexil)metano (por ejemplo 4,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano (H12MDI)), triisocianatos tales como 2,4,6-triisocianato de tolueno y 2,4,4-triisocianato de difeniléter, diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de butileno, diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato de isocianatometil-1,8-octano, diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI), 1,4-diisocianato de ciclohexano (CDI) y diisocianato de tolidina (TODI); cualquier mezcla adecuada de estos poliisocianatos, y cualquier mezcla adecuada de uno o más de estos poliisocianatos con MDI en forma de sus isómeros 2,4', 2,2' y 4,4' y mezclas de los mismos (también denominados MDI puro), las mezclas de diisocianatos de difenilmetano (MDI) y oligómeros de los mismos (conocido en la técnica como MDI "bruto" o polimérico), y productos de reacción de poliisocianatos (por ejemplo poliisocianatos tal como se expuso anteriormente, y preferiblemente poliisocianatos basados en MDI), con componentes que contienen átomos de hidrógeno reactivos con isocianato y compuesto de alcoxisilano tales como aminoalcoxisilanos para formar poliisocianatos sililados poliméricos o los denominados prepolímeros sililados. Preferiblemente se usan isocianatos de tipo diisocianatos de tolueno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), y prepolímeros de estos isocianatos.

Preferiblemente, el isocianato comprende un diisocianato de un difenildiisocianato de metileno polimérico. En una realización preferida, el isocianato tiene una funcionalidad de al menos 1,0, preferiblemente de al menos 2,0. Tal como se usa en el presente documento, el término "funcionalidad" se refiere al número promedio de grupos isocianato por molécula, promediados sobre un número estadísticamente relevante de moléculas presentes en el

isocianato.

El difenildiisocianato de metileno polimérico puede ser cualquier mezcla de MDI puro (2,4'-, 2,2'- y 4,4'- difenildiisocianato de metileno) y homólogos superiores de fórmula (I):

5



en la que n es un número entero que puede ser desde 1 hasta 10, preferiblemente desde 1 hasta 5.

10 Los poliisocianatos prepoliméricos para su uso en la preparación del poliuretano sililado pueden tener valores de isocianato de desde el 0,5% en peso hasta el 33% en peso por peso del prepolímero, preferiblemente desde el 0,5% en peso hasta el 12% en peso, más preferiblemente desde el 0,5% en peso hasta el 6% en peso y lo más preferiblemente desde el 1% en peso hasta el 6% en peso.

15 El compuesto reactivo con isocianato pueden ser alcoholes, por ejemplo polioles tales como glicoles o incluso poliéter-polioles y poliéster-polioles de peso molecular relativamente alto, mercaptanos, ácidos carboxílicos tales como ácidos polibásicos, aminas, poliaminas, componentes que comprenden al menos un grupo alcohol y al menos un grupo amina, tal como poliamina-polioles, urea y amidas.

20 En alguna realización preferida, los compuestos reactivos con isocianato normalmente son componentes que contienen átomos de hidrógeno reactivos con isocianato que incluyen polioles tales como glicoles; poliéster terminado en hidroxilo (poliéster-polioles); un poliéter terminado en hidroxilo (poliéter-polioles); un policarbonato terminado en hidroxilo o mezcla de los mismos, con uno o más extendedores de cadena, que son todos ellos bien conocidos por los expertos en la técnica.

25 El poliéster terminado en hidroxilo (poliéster-polioles) puede ser generalmente un poliéster que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 10000, de manera deseable desde aproximadamente 700 hasta aproximadamente 5000, y preferiblemente desde aproximadamente 700 hasta aproximadamente 4000, un índice de acidez generalmente menor de 1,3 y preferiblemente menor de 0,8.

30 El peso molecular se determina sometiendo a ensayo los grupos funcionales terminales y se refiere al peso molecular promedio en número. El poliéster terminado en hidroxilo puede producirse mediante (1) una reacción de esterificación de uno o más glicoles con uno o más anhídridos o ácidos dicarboxílicos o (2) mediante reacción de transesterificación, es decir la reacción de uno o más glicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Se prefieren razones molares generalmente en exceso de más de un mol de glicol con respecto a ácido para obtener cadenas lineales que tienen una preponderancia de grupos hidroxilo terminales. Los poliésteres adecuados también incluyen diversas lactonas tales como policaprolactona normalmente compuesta por caprolactona y un iniciador bifuncional tal como dietilenglicol. Los ácidos dicarboxílicos del poliéster deseado pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, o combinaciones de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos adecuados que pueden usarse solos o en mezclas tienen generalmente un total de desde 4 hasta 15 átomos de carbono e incluyen: succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, ciclohexanodicarboxílico y similares. También pueden usarse anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores tales como anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico o similares. El ácido adípico es el ácido preferido. Los glicoles que se hacen reaccionar para formar un producto intermedio de poliéster deseable pueden ser alifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos, y tienen un total de desde 2 hasta 12 átomos de carbono, e incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, decametilenglicol, dodecametilenglicol y similares. El 1,4-butanodiol es el glicol preferido.

Los poliésteres terminados en hidroxilo son preferiblemente poliéter-polioles derivados de un diol o poliol que tiene un total de desde 2 hasta 15 átomos de carbono, preferiblemente un alquidol o glicol que se hace reaccionar con un éter que comprende un óxido de alquileno que tiene desde 2 hasta 6 átomos de carbono, normalmente óxido de etileno u óxido de propileno o mezclas de los mismos. Por ejemplo, puede producirse poliéter con funcionalidad hidroxilo haciendo reaccionar en primer lugar propilenglicol con óxido de propileno seguido por reacción posterior con óxido de etileno. Los grupos hidroxilo primarios que resultan del óxido de etileno son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios y por tanto se prefieren. Los poliéter-polioles comerciales útiles incluyen poli(etilenglicol) que comprende óxido de etileno que ha reaccionado con etilenglicol, poli(propilenglicol) que comprende óxido de propileno que ha reaccionado con propilenglicol, poli(tetrametilglicol) (PTMG) que comprende agua que ha reaccionado con tetrahidrofurano (THF). Los poliéter-polioles incluyen además aductos de poliamida de un óxido de alquileno y pueden incluir, por ejemplo, aducto de etilendiamina que comprende el producto de reacción de etilendiamina y óxido de propileno, aducto de dietilentriamina que comprende el producto de reacción de dietilentriamina con óxido de propileno, y poliéter-polioles de tipo poliamida similares. También pueden utilizarse copoliésteres en la presente invención. Los copoliésteres típicos incluyen el producto de reacción de glicerol y óxido de

60

etileno o glicerol y óxido de propileno. Los diversos poliéteres pueden tener un peso molecular promedio en número (Mn), tal como se determina sometiendo a ensayo los grupos funcionales terminales, que es un peso molecular promedio de desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 10000, de manera deseable desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 5000, y preferiblemente desde aproximadamente 700 hasta aproximadamente 3000.

El policarbonato terminado en hidroxilo puede prepararse haciendo reaccionar un glicol con un carbonato. El documento US 4131731 se incorpora al presente documento como referencia por su divulgación de policarbonatos terminados en hidroxilo y su preparación. Tales policarbonatos son preferiblemente lineales y tienen grupos hidroxilo terminales con exclusión esencial de otros grupos terminales. Los reactantes son glicoles y carbonatos. Los glicoles adecuados se seleccionan de dioles cicloalifáticos y alifáticos que contienen de 4 a 40, y preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, y de polioxilalquilenglicoles que contienen de 2 a 20 grupos alcoxilo por molécula conteniendo cada grupo alcoxilo de 2 a 4 átomos de carbono. Los dioles adecuados incluyen pero no se limitan a dioles alifáticos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono tales como 1,4-butanodiol, 1,4-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiona, 1,10-decanodiol, dilinoleilglicol hidrogenado, dioleilglicol hidrogenado; y dioles cicloalifáticos tales como 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-dimetilolciclohexano, 1,4-ciclohexanodiol, 1,3-dimetilolciclohexano, 1,4-endometilen-2-hidroxi-5-hidroximetilciclohexano y polialquilenglicoles. Los dioles usados en la reacción pueden ser un diol individual o una mezcla de dioles dependiendo de las propiedades deseadas en el producto terminado. Los ejemplos no limitativos de carbonatos adecuados incluyen carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato, de tetrametileno, carbonato de 1,2-propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-etileno, carbonato de 1,3-pentileno, carbonato 1,4-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno y carbonato de 2,4-pentileno. También son adecuados carbonatos de dialquilo, carbonatos cicloalifáticos, y carbonatos de diarilo. Los carbonatos de dialquilo pueden contener de 2 a 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo y ejemplos específicos de los mismos son carbonato de dietilo y carbonato de dipropilo. Los carbonatos cicloalifáticos, especialmente carbonatos diciticloalifáticos, pueden contener de 4 a 7 átomos de carbono en cada estructura cíclica, y pueden ser una o dos de tales estructuras. Cuando un grupo es cicloalifático, el otro puede ser o bien alquilo o bien arilo. Por otra parte, si un grupo es arilo, el otro puede ser alquilo o cicloalifático. Ejemplos preferidos de carbonatos de diarilo, que pueden contener de 6 a 20 átomos de carbono en cada grupo arilo, son carbonato de difenilo, carbonato de ditililo y carbonato de dinaftilo.

El componente reactivo con isocianato puede hacerse reaccionar con el poliisocianato, junto con glicol extendedor.

Los ejemplos no limitativos de glicoles extendedores adecuados (es decir, extendedores de cadena) incluyen glicoles de cadena corta o alifáticos inferiores que tienen desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono e incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, di(hidroxietyl)éter de hidroquinona, neopentilglicol, y similares.

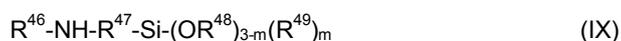
Los compuestos de sililo adecuados que van a usarse en la preparación del poliuretano sililado comprenden compuestos de alcoxisilano y/o silanoles.

Por ejemplo, un poliuretano sililado para su uso en la presente composición puede prepararse mezclando al menos un isocianato tal como se describió anteriormente en el presente documento, con al menos un compuesto reactivo con isocianato tal como se describió anteriormente en el presente documento, y al menos un alcoxisilano y/ o compuestos de silanol.

Los compuestos de silano o de silanol para su uso en la preparación del polímero sililado, preferiblemente poliuretano sililado, incluyen pero no se limitan a aminoalcoxisilanos, alcoxisilanos, hidroxisilanos alifáticos, hidroxisilanos cicloalifáticos, hidroxisilanos aromáticos, epoxisilanos, glicidoxisilanos, isocianato-silanos, anhídrido-silanos, aldehído-silanos, tiosilanos, sulfonato-silanos, fosfato-silanos, caprolactama-silanos, acrilato-silanos, succinimida-silanos, silsesquinoxano-silanos, amido-silanos, carbamato-silanos, vinilsilanos, alquilsilanos, silanol, silanos que portan al menos un átomo de hidrógeno en el silicio y mezclas de los mismos.

En una realización, un alcoxisilano o compuestos de silanol adecuado es un aminoalcoxisilano.

Los aminoalcoxisilanos adecuados incluyen aminoalcoxisilanos de fórmula (IX)



en la que

R⁴⁶ se selecciona de H; alquilo C₁₋₂₄ opcionalmente sustituido; cicloalquilo C₃₋₂₄ opcionalmente sustituido; arilo C₆₋₂₄ opcionalmente sustituido; heteroarilo opcionalmente sustituido. Los sustituyentes adecuados para los grupos alquilo, cicloalquilo o arilo o heteroarilo pueden seleccionarse de, por ejemplo, átomos de halógeno y grupos COOH;

R⁴⁷ es un alquileo C₁₋₂₀ o arileno C₆₋₂₀;

R⁴⁸ y R⁴⁹ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo C₁₋₂₀ o arilo C₆₋₂₀;

5 m es un número entero seleccionado de 0, 1 ó 2.

Preferiblemente, R⁴⁷ es un alquileo C₁₋₁₂ o arileno C₆₋₁₀, por ejemplo un alquileo C₁₋₁₀ o fenileno, por ejemplo un alquileo C₁₋₆ o fenileno, preferiblemente un alquileo C₁₋₄. Por ejemplo, R⁴⁷ es metileno (-CH₂-), o propileno -(CH₂)₃-.

10 Preferiblemente, R⁴⁸ y R⁴⁹, se seleccionan cada uno independientemente de alquilo C₁₋₁₈ o arilo C₆₋₁₈. Más preferiblemente, R⁴⁸ y R⁴⁹ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo C₁₋₄ o arilo C₆₋₁₀. En la realización más preferida, R⁴⁸ y R⁴⁹ son idénticos y se seleccionan de metilo, etilo, propilo o butilo. Preferiblemente, m en la fórmula (IX) es 0 ó 1.

15 Los ejemplos no limitativos de amino-alcoxisilanos adecuados son gamma-N-fenilaminopropiltrimetoxisilano, alfa-N-fenilaminometiltrimetoxisilano, gamma-N-fenilaminopropildimetoximetilsilano, alfa-N-fenilaminometildimetoximetilsilano, gamma-N-fenilaminopropiltriethoxisilano, alfa-N-fenilaminometiltriethoxisilano, gamma-N-fenilaminopropildietoxietilsilano, alfa-N-fenilaminometildietoxietilsilano, alfa-N-butilaminometiltrimetoxisilano, gamma-N-butilaminopropildimetoximetilsilano, alfa-N-butilaminometildimetoximetilsilano, gamma-N-butilaminopropiltriethoxisilano, alfa-N-butilaminometiltriethoxisilano, gamma N-butilaminopropildietoxietilsilano, alfa-N-butilaminometildietoxietilsilano, gamma-N-metilaminopropiltrimetoxisilano, alfa-N-metilaminopropiltrimetoxisilano, gamma-N-metilaminopropildimetoximetilsilano, alfa-N-metilaminopropildimetoximetilsilano, gamma-N-metilaminopropiltriethoxisilano, alfa-N-metilaminopropiltriethoxisilano, gamma-N-metilaminopropildietoxietilsilano, alfa-N-metilaminopropildietoxietilsilano, gamma-N-ciclohexilaminopropiltrimetoxisilano, alfa-N-ciclohexilaminometiltrimetoxisilano, gamma-N-ciclohexilaminopropildimetoximetilsilano, alfa-N-ciclohexilaminometildimetoximetilsilano, gamma-N-ciclohexilaminopropiltriethoxisilano, alfa-N-ciclohexilaminometiltriethoxisilano, gamma-N-ciclohexilaminopropildietoxietilsilano, alfa-N-ciclohexilaminometildietoxietilsilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, alfa-aminometiltrimetoxisilano, gamma-aminopropildimetoximetilsilano, alfa-aminometildimetoximetilsilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, alfa-aminometiltriethoxisilano, gamma-aminopropildietoxietilsilano, alfa-aminometildietoxietilsilano.

25 En la preparación de un poliuretano sililado, puede hacerse reaccionar previamente el poliisocianato con el compuesto reactivo con isocianato, en presencia de dicho compuesto de alcoxisilano para formar un denominado prepolímero funcional de isocianato sililado.

35 La composición de la presente invención puede comprender además uno o más silanos. Los silanos adecuados pueden seleccionarse de los descritos anteriormente en el presente documento para preparar los polímeros sililados, tales como aminosilanos, alcoxisilanos, hidroxisilanos alifáticos, hidroxisilanos cicloalifáticos, hidroxisilanos aromáticos, epoxisilanos, glicidoxisilanos, isocianato-silanos, anhídrido-silanos, aldehído-silanos, tiosilanos, sulfonato-silanos, fosfato-silanos, caprolactama-silanos, acrilato-silanos, succinimida-silanos, silsesquinoxano-silanos, amido-silanos, carbamato-silanos, vinilsilanos, alquilsilanos, silanol, y silanos que portan al menos un átomo de hidrógeno en el silicio y mezclas de los mismos.

45 La composición de la presente invención puede comprender uno o más aditivos. En algunas realizaciones, dicho uno o más aditivos pueden seleccionarse del grupo que comprende cargas, promotores de adhesión, eliminadores de humedad, plastificantes, estabilizadores frente a UV, agentes tixotrópicos o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, dicho uno o más aditivos puede ser un silano.

50 El aditivo puede ser un plastificante. Preferiblemente, la cantidad de plastificante en la composición es limitada. En algunas realizaciones, la composición comprende un plastificante en una cantidad que oscila entre el 0,0% en peso y como mucho el 50,0% en peso basándose en el peso total del polímero sililado.

55 Los plastificantes adecuados, para su uso en la presente invención, comprenden plastificantes convencionales conocidos en la técnica, tales como ésteres de ácidos carboxílicos dibásicos o polibásicos con alcoholes monohidroxilados.

60 Otros ejemplos de plastificantes adecuados pueden seleccionarse del grupo que comprende ftalatos, tales como ftalato de dioctilo, ftalato de diisooctilo, ftalato de diisononilo, ftalato de dimetilo, ftalato de dibutilo; fosfatos, tales como fosfato de tributilo, fosfato de trietilo (TEP), fosfato de trifenilo y fosfato de cresildifenilo; bifenilos clorados; aceites aromáticos; adipatos, tales como adipato de diisononilo y adipato de di-(2-etilhexilo); y combinaciones de los mismos.

65 Otros ejemplos de plastificantes adecuados comprenden ésteres de ácido fosfórico de alcoholes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos ramificados y no ramificados. Si resulta apropiado, también pueden emplearse fosfatos de alcoholes halogenados, por ejemplo, fosfato de tricloroetilo. Ha de apreciarse que también pueden emplearse

ésteres mixtos de los alcoholes y ácidos carboxílicos mencionados anteriormente. También pueden emplearse los denominados plastificantes poliméricos, para los fines de la presente invención.

El aditivo puede ser un promotor de adhesión o un eliminador de humedad.

Pueden usarse otros aditivos en la formulación de esta invención. Pueden usarse aditivos tales como catalizadores, estabilizadores, lubricantes, colorantes, antioxidantes, antiozonatos, estabilizadores frente a luz, estabilizadores frente a UV y similares en cantidades de desde el 0 hasta el 5% en peso de la composición, preferiblemente desde el 0 hasta el 2% en peso.

La composición también puede comprender cargas minerales no retardadoras de la llama tales como determinados óxidos, carbonatos, silicatos, boratos, estannatos, óxidos-hidróxidos mixtos, óxido-hidróxido-carbonatos, hidróxido-silicatos o hidróxido-boratos, o una mezcla de estas sustancias. A modo de ejemplo, puede hacerse uso de óxido de calcio, óxido de aluminio, óxido de manganeso, óxido de estaño, boehmita, dihidrotalcita, hidrocalumita o carbonato de calcio. Los compuestos preferidos son silicatos e hidróxido-silicatos. Estas cargas se añaden habitualmente en cantidades de entre el 1 y el 50% en peso basándose en la formulación, preferiblemente entre el 1 y el 30% en peso.

Preferiblemente, ninguno de dichos aditivos mencionados anteriormente contiene estaño, de modo que la composición de la presente invención está sustancialmente libre de estaño, es decir tiene un contenido en estaño de menos del 0,001% en peso.

Aunque la invención describe el uso de metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño para la catálisis de polímeros sililados, dicho metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño puede usarse para catalizar todos los compuestos que portan al menos un grupo $-\text{Si}(\text{OR}^{50})_p\text{R}^{51}_{3-p}$, incluyendo materiales de bajo peso molecular, que podrían ser silanos; por ejemplo, en la que R^{50} puede seleccionarse de H; alquilo C_{1-24} opcionalmente sustituido; cicloalquilo C_{3-24} opcionalmente sustituido; arilo C_{6-24} opcionalmente sustituido; heteroarilo opcionalmente sustituido; y en la que R^{51} puede seleccionarse de H; alquilo C_{1-24} opcionalmente sustituido; cicloalquilo C_{3-24} opcionalmente sustituido; arilo C_{6-24} opcionalmente sustituido; heteroarilo opcionalmente sustituido; en la que, p puede ser 0 ó 1. Los ejemplos no limitativos de sustituyentes adecuados para los grupos alquilo, cicloalquilo, arilo o heteroarilo pueden seleccionarse de, por ejemplo, átomos de halógeno y grupos COOH.

En una realización, la cantidad de dicho metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño es de desde el 0,001% en peso hasta el 5% en peso, basándose en el peso total de la composición, preferiblemente desde el 0,01% en peso hasta el 2% en peso y más preferiblemente del 0,1% en peso al 2% en peso basándose en el peso total de la composición.

En una realización, el procedimiento de curado comprende la etapa de poner en contacto al menos un poliuretano sililado neto o formulado con al menos un metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño; obteniendo de ese modo un poliuretano sililado curado. En algunas realizaciones, dicho procedimiento comprende las etapas de: preparar al menos una mezcla de formación de poliuretano sililado; y poner en contacto dicha mezcla con uno o más POMS tal como se describió antes en el presente documento. En una realización, dicha mezcla de formación de poliuretano sililado, comprende al menos un isocianato, y uno o más componentes que contienen átomos de hidrógeno reactivos con isocianato y uno o más compuestos de alcoxilano o silanol. En una realización, el procedimiento se realiza haciendo reaccionar en primer lugar dicha mezcla de formación de poliuretano sililado obteniendo de ese modo un poliuretano sililado y poniendo luego en contacto uno o más POMS con dicho poliuretano sililado.

Todos los componentes pueden añadirse a la composición de cualquier modo posible conocido por el experto, incluyendo mezclado directo, introducción mediante disolvente, plastificantes, promotores de adhesión, eliminadores de humedad, cargas, agentes tixotrópicos, estabilizadores frente a UV etc. y mezclas de los mismos.

Los materiales de la invención son altamente adecuados, por ejemplo, en aplicaciones para adhesivos, sellantes, espumas, recubrimientos, elastómeros o materiales de encapsulación.

En una realización, la composición según la presente invención puede usarse en adhesivos, sellantes, recubrimientos, elastómeros, materiales de encapsulación, espumas flexibles y espumas rígidas o semirrígidas.

La presente invención engloba un producto que comprende una composición según la presente invención. La presente invención también engloba un producto, obtenido mediante curado de una composición según el primer aspecto de la invención. Los ejemplos no limitativos de productos adecuados englobados por la invención comprenden adhesivos, sellantes, recubrimientos, elastómeros, materiales de encapsulación, espumas flexibles, espumas rígidas o semirrígidas. En algunas realizaciones, el producto puede ser un adhesivo. En algunas realizaciones, el producto puede ser un sellante. En otras realizaciones, el producto puede ser un elastómero. Aún en otras realizaciones, el producto puede ser una espuma, tal como una espuma flexible o una espuma rígida o semirrígida. Aún en otras realizaciones, el producto puede ser un material de encapsulación. Aún en otras realizaciones, el producto puede ser un recubrimiento.

En algunas realizaciones, la composición comprende un poliuretano sililado y el producto puede ser un producto de poliuretano. En algunas realizaciones, el producto puede ser un adhesivo de poliuretano. En algunas realizaciones, el producto puede ser un sellante de poliuretano. En otras realizaciones, el producto puede ser un elastómero de poliuretano. Aún en otras realizaciones, el producto puede ser una espuma de poliuretano, tal como una espuma flexible o una espuma de poliuretano rígida o semirrígida. Aún en otras realizaciones, el producto puede ser un material de encapsulación de poliuretano. Aún en otras realizaciones, el producto puede ser un recubrimiento de poliuretano.

10 Ejemplos

A menos que se indique de otro modo, todas las partes y todos los porcentajes en los ejemplos siguientes, así como a lo largo de la memoria descriptiva, son partes en peso o porcentajes en peso, respectivamente.

15 Poliuretano sililado 1: compuesto por diisocianato de metilendifenileno (MDI; Suprasec 3050; Huntsman Polyurethanes: una mezcla 50/50 de los isómeros 2,4 y 4,4), polipropilenglicol (PPG2000, Daltocel F456, producido por Huntsman) y N-butil-aminopropil-trimetoxisilano (Dynasylan 1189, suministrado por Evonik Industries).

20 Alternativamente, pueden usarse poliuretanos sililados disponibles comercialmente tales como materiales de SPUR de Momentive y/o Polymer ST de Evonik como poliuretano sililado.

El isobutil-POMS-titanio usado en los ejemplos es un metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico que tiene la fórmula general I, en la que,

25 $X^1 = X^2 = X^3 = Si$;

$Z^1 = Z^2 = Z^3 = i$ -butilo;

$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = i$ -butilo;

30 Y^1 e Y^2 son juntos -O-;

X^4 es -Ti-O-i-propilo; y Q^1 y Q^2 son cada uno un enlace sencillo unido a Ti, denominado en el presente documento "isopropóxido de isobutil-POMS-titanio".

35 Las características de curado de superficie para todos los ejemplos a continuación se estudiaron mediante experimentos en secadora BK tal como se describe a continuación:

40 Se aplicó un recubrimiento (500 μ m de grosor) sobre tiras de vidrio de 305 x 24,5 x 2,45 mm³. Se colocaron las muestras de prueba sobre un dispositivo de registro de secadora BK bajo una atmósfera controlada de 23°C y una humedad relativa del 50%. Se arrastró una aguja metálica en contacto perpendicular con la muestra a lo largo de la tira de vidrio a una velocidad fija y se registraron los perfiles de curado. Para todos los ejemplos a continuación, se notifican los puntos SOT, EOT y ES correspondientes a etapas de curado características.

45 SOT = tiempo de apertura inicial, correspondiente al momento en que es visible un trazo permanente

EOT = tiempo de apertura final, correspondiente al final del desgarramiento de piel, pero la superficie todavía no está completamente curada

50 ES = fin de rayado

Ejemplo 1 (según la presente invención)

55 Se preparó una disolución del 2,7% en peso de isopropóxido de isobutil-POMS-titanio en DINP (ftalato de diisobutilo) disolviendo isopropóxido de isobutil-POMS-titanio en DINP en un baño ultrasónico durante 30 min a temperatura ambiente (TA), seguido por mezclado a 2500 rpm durante 6 min. Esta disolución se formuló con resina de poliuretano sililado 1. La disolución comprende el 91,3% en peso de resina de poliuretano sililado y el 8,7% en peso de disolución de isopropóxido de isobutil-POMS-titanio. Se purgó la mezcla con nitrógeno y se mezcló a 2500 rpm durante 5 min. El contenido final de isopropóxido de isobutil-POMS-titanio en la resina de poliuretano sililado fue del 0,23% en peso (el 0,012% en peso de Ti). Se obtuvieron coladas de 500 micrómetros y se estudiaron las características de curado con un dispositivo de registro de secadora BK.

Tiempo de apertura inicial: 42 min y fin del tiempo de rayado: 110 min.

65 Ejemplo 2 (ejemplo comparativo - resina de poliuretano sililado curado con Sn)

Se preparó una mezcla del 5,4% en peso de dilaurato de dibutilestaño (DBTDL) con DINP (ftalato de di-isononilo) sometiendo a cizalladura la mezcla a 2500 rpm durante 5 min. Esta disolución se formuló con resina de poliuretano sililado. La disolución comprende el 91,3% en peso de resina de poliuretano sililado 1 y el 8,7% en peso de disolución de DBTDL. Se purgó la mezcla con nitrógeno y se mezcló a 2500 rpm durante 5 min. El contenido final de DBTDL en la resina de poliuretano sililado fue del 0,47% en peso (el 0,087% en peso de Sn). Se obtuvieron coladas de 500 micrómetros y se estudiaron las características de curado con un dispositivo de registro de secadora BK.

Tiempo de apertura inicial: 41 min, fin del tiempo de rayado: 105 min.

Los ejemplos 1 y 2 han demostrado que se obtuvieron características de curado similares añadiéndose la mitad de la cantidad de isopropóxido de isobutil-POMS-titanio a la resina de poliuretano sililado en comparación con DBTDL, o alternativamente en lo que se refiere al metal en fracción en peso en la resina de poliuretano sililado, con aproximadamente 8 veces menos titanio que estaño. La eficacia del POMS supera con creces las expectativas basándose en la comparación del contenido de metal.

Ejemplo 3 (según la presente invención)

Se preparó una disolución del 3,3% en peso de isopropóxido de isobutil-POMS-titanio en tolueno disolviendo el catalizador en el disolvente en un baño ultrasónico durante 30 min a TA, seguido por mezclado a 2500 rpm durante 6 min. Esta disolución se formuló con resina de poliuretano sililado 1. La disolución comprende el 94,1% en peso de resina de poliuretano sililado y el 6,9% en peso de isopropóxido de isobutil-POMS-titanio. Se purgó la mezcla con nitrógeno y se mezcló a 2500 rpm durante 5 min. El contenido final de isopropóxido de isobutil-POMS-titanio en la resina de poliuretano sililado fue del 0,23% en peso. Se obtuvieron coladas de 500 micrómetros y se estudiaron las características de curado con un dispositivo de registro de secadora BK.

Tiempo de apertura inicial: 43 min, fin del tiempo de rayado: 115 min.

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo: resina de poliuretano sililado curada con Sn)

Se preparó una mezcla del 6,8% en peso de dilaurato de dibutilestaño (DBTDL) con tolueno sometiendo a cizalladura la mezcla a 2500 rpm durante 5 min. Esta disolución se formuló con resina de poliuretano sililado 1. La disolución comprende el 93,1% en peso de resina de poliuretano sililado y el 6,9% en peso de disolución de DBTDL. Se purgó la mezcla con nitrógeno y se mezcló a 2500 rpm durante 5 min. El contenido final de DBTDL metálico en la resina de poliuretano sililado fue del 0,47% en peso. Se obtuvieron coladas de 500 micrómetros y se estudiaron las características de curado con un dispositivo de registro de secadora BK.

Tiempo de apertura inicial: 45 min, fin del tiempo de rayado: 120 min.

Los ejemplos 3 y 4 han demostrado que se obtuvieron características de curado similares añadiéndose la mitad de la cantidad de isopropóxido de isobutil-POMS-titanio la resina de poliuretano sililado en comparación con DBTDL, o alternativamente en lo que se refiere al metal en fracción en peso en la resina de poliuretano sililado, con aproximadamente 8 veces menos titanio que estaño. La eficacia del POMS supera con creces las expectativas basándose en la comparación del contenido de metal.

Ejemplo 5 (ejemplo comparativo: resina de poliuretano sililado curada con Sn)

Se preparó una mezcla del 3,3% en peso de dilaurato de dibutilestaño (DBTDL) con tolueno sometiendo a cizalladura la mezcla a 2500 rpm durante 5 min. Esta disolución se formuló con resina de poliuretano sililado 1. La disolución comprende el 93,1% en peso de resina de poliuretano sililado y el 6,9% en peso de disolución de DBTDL. Se purgó la mezcla con nitrógeno y se mezcló a 2500 rpm durante 5 min. El contenido final de DBTDL metálico en la resina de poliuretano sililado fue del 0,23% en peso. Se obtuvieron coladas de 500 micrómetros y se estudiaron las características de curado con un dispositivo de registro de secadora BK.

Tiempo de apertura inicial: 65 min, fin del tiempo de rayado: 160 min.

Los ejemplos 3 y 5 han demostrado que concentraciones similares de DBTDL e isopropóxido de isobutil-POMS-titanio (en % en peso) produjeron tasas de curado superiores para la resina catalizada por POMS, o alternativamente en lo que se refiere al metal en fracción en peso en la resina de poliuretano sililado, con aproximadamente 4 veces menos titanio que estaño. La eficacia del POMS supera con creces las expectativas basándose en la comparación del contenido de metal.

Ejemplo 6: (según la presente invención)

Se preparó una disolución del 1,63% en peso de isopropóxido de isobutil-POMS-titanio en tolueno disolviendo el catalizador en tolueno en un baño ultrasónico durante 30 min a TA, seguido por mezclado a 2500 rpm durante 6 min. Esta disolución se formuló con resina de poliuretano sililado 1. La disolución comprende el 93,1% en peso de resina

de poliuretano sililado y el 6,9% en peso de isopropóxido de isobutil-POMS-titanio). Se purgó la mezcla con nitrógeno y se mezcló a 2500 rpm durante 5 min. El contenido final de isopropóxido de isobutil-POMS-titanio en la resina de poliuretano sililado fue del 0,119% en peso. Se obtuvieron coladas de 500 micrómetros y se estudiaron las características de curado con un dispositivo de registro de secadora BK.

5

Tiempo de apertura inicial: 56 min, fin del tiempo de rayado: 300 min.

Ejemplo 7: (ejemplo comparativo: resina de poliuretano sililado curada con Sn)

10 Se preparó una mezcla del 1,63% en peso de dilaurato de dibutilestaño (DBTDL) con tolueno sometiendo a cizalladura la mezcla a 2500 rpm durante 5 min. Esta disolución se formuló con resina de poliuretano sililado. La disolución comprende el 93,1% en peso de resina de poliuretano sililado y el 6,9% en peso de disolución de DBTDL. Se purgó la mezcla con nitrógeno y se mezcló a 2500 rpm durante 5 min. El contenido final de DBTDL metálico en la resina de poliuretano sililado fue del 0,119% en peso. Se obtuvieron coladas de 500 micrómetros y se estudiaron las características de curado con un dispositivo de registro de secadora BK.

15

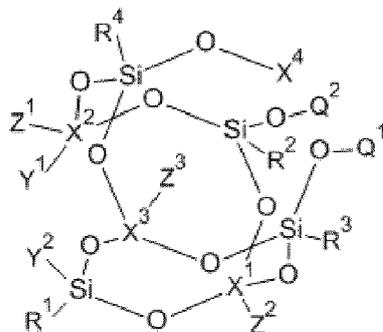
Tiempo de apertura inicial: 90 min, fin del tiempo de rayado: 250 min.

20 Los ejemplos 6 y 7 han demostrado que concentraciones similares de DBTDL e isopropóxido de isobutil-POMS-titanio (en % en peso) produjeron tasas de curado superiores para la resina catalizada por POMS, o alternativamente en lo que se refiere al metal en fracción en peso en la resina de poliuretano sililado, con aproximadamente 4 veces menos titanio que estaño. La eficacia del POMS supera con creces las expectativas basándose en la comparación del contenido de metal.

25 Los valores del tiempo de apertura inicial (en minutos) de los ejemplos 3 a 7 se muestran en la figura 1

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende al menos un poliuretano sililado y al menos un metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que dicho al menos un metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño es un compuesto de fórmula (I):



(I)

en la que X^1 , X^2 y X^3 se seleccionan cada uno independientemente de Si o M^1 , en la que M^1 se selecciona del grupo que consiste en metales de los bloques s y p con la exclusión de estaño y metales de transición de los bloques d y f, metales lantánidos y actínidos, y metaloides;

Z^1 , Z^2 y Z^3 se seleccionan cada uno independientemente de L^2 , R^5 , R^6 o R^7 ; en la que L^2 se selecciona de -OH u -O-alquilo C_{1-10} ;

Y^1 e Y^2 son cada uno independientemente -O- M^2 - L^3 ; o Y^1 e Y^2 están unidos entre sí y forman -O- M^2 (L^3)-O- u -O-;

en la que L^3 se selecciona de OH u -O-alquilo C_{1-10} ; y M^2 se selecciona del grupo que consiste en metales de los bloques s y p con la exclusión de estaño y metales de transición de los bloques d y f, metales lantánidos y actínidos, y metaloides;

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 se seleccionan cada uno independientemente de alquilo C_{1-20} sustituido o no sustituido, cicloalquilo C_{3-6} sustituido o no sustituido, alqueno C_{2-20} sustituido o no sustituido o arilo C_{6-10} sustituido o no sustituido;

y

X^4 es - M^3L^1 , o M^3 , y Q^1 y Q^2 son cada uno un enlace sencillo unido a M^3 ; en la que L^1 se selecciona de OH u -O-alquilo C_{1-10} y M^3 se selecciona del grupo que consiste en metales de los bloques s y p con la exclusión de estaño y metales de transición de los bloques d y f, metales lantánidos y actínidos, y metaloides;

o

X^4 es - M^3L^1 ; y Q^2 es un enlace sencillo unido a M^3 ; y Q^1 es - M^4L^4 o - SiR^{38} ; en la que M^4 se selecciona del grupo que consiste en metales de los bloques s y p con la exclusión de estaño y metales de transición de los bloques d y f, metales lantánidos y actínidos, y metaloides; en la que L^4 se selecciona de -OH u -O-alquilo C_{1-10} y R^{38} se selecciona de alquilo C_{1-20} sustituido o no sustituido, cicloalquilo C_{3-6} sustituido o no sustituido, alqueno C_{2-20} sustituido o no sustituido o arilo C_{6-10} sustituido o no sustituido;

o

X^4 , Q^1 y Q^2 son cada uno independientemente - M^3L^1 ;

o

X^4 es - $Si(R^{38})$ -O- M^3L^1 ; Q^2 es un enlace sencillo unido al Si de X^4 ; y Q^1 es - M^4L^4 ;

o

X^4 es - $Si(R^{38})$ -O- M^3L^1 ; Q^2 es un enlace sencillo unido al Si de X^4 ; y Q^1 es un enlace sencillo unido al M^3 de

X⁴.

3. Composición según la reivindicación 2, en la que

5 X¹, X², X³ son cada uno independientemente Si;

X⁴ es -M³L¹; y Q¹ y Q² son cada uno un enlace sencillo unido a M³; en la que M³ es preferiblemente Ti y L¹ es preferiblemente O-i-propilo

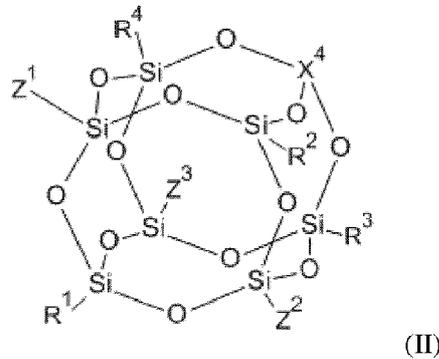
10 Z¹, Z² y Z³ son cada uno independientemente alquilo C₁₋₆, preferiblemente cada uno i-butilo;

R¹, R², R³, R⁴ son cada uno independientemente alquilo C₁₋₆, preferiblemente cada uno i-butilo;

15 Y¹ e Y² están unidos entre sí y forman -O-.

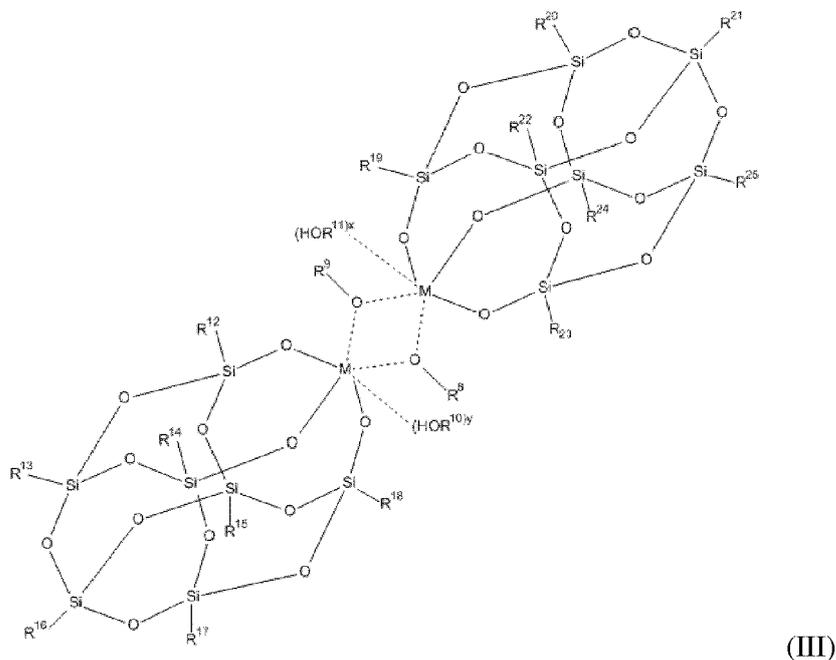
4. Composición según la reivindicación 2 ó 3, en la que M¹, M², M³ y M⁴ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en Ti, Zr y Hf.

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicho al menos un metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño es un compuesto de fórmula (II):



25 en la que X⁴, R¹, R², R³, R⁴, Z¹, Z² y Z³ tienen el mismo significado que se definió en las reivindicaciones 2, 3 ó 4.

6. Composición según la reivindicación 1, en la que dicho al menos un metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño es un compuesto de fórmula (III):



30

en la que

M se selecciona del grupo que consiste en metales de los bloques s y p con la exclusión de estaño y metales de transición de los bloques d y f, metales lantánidos y actínidos, y metaloides;

5

x es un número entero seleccionado de 0 ó 1;

y es un número entero seleccionado de 0 ó 1;

10

R^8 y R^9 son cada uno independientemente alquilo C_{1-20} ;

R^{10} y R^{11} son cada uno independientemente alquilo C_{1-20} ; y

15

R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} y R^{25} se seleccionan cada uno independientemente de alquilo C_{1-20} sustituido o no sustituido, cicloalquilo C_{3-6} sustituido o no sustituido, alqueno C_{2-20} sustituido o no sustituido o arilo C_{6-10} sustituido o no sustituido.

20

7. Composición según la reivindicación 6, en la que X e Y son cada uno 0; M es Ti; R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} son cada uno independientemente alquilo C_{1-6} ; y de R^{12} a R^{25} son cada uno independientemente alquilo C_{1-6} .

25

8. Composición según la reivindicación 7, en la que R^8 y R^9 son cada uno i-propilo; y de R^{12} a R^{25} son cada uno i-butilo o cada uno i-octilo.

30

9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que dicho poliuretano sililado comprende restos de alcoxisililo y/o silanol.

35

10. Composición según la reivindicación 9, en la que dicho poliuretano sililado se obtiene mediante la reacción de al menos un isocianato con al menos un compuesto reactivo con isocianato y con al menos un compuesto de alcoxisilano, preferiblemente un aminoalcoxisilano y/o compuesto de silanol.

40

11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la cantidad de dicho metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño oscila entre el 0,001% en peso y el 5% en peso, preferiblemente entre el 0,01 y el 2% en peso, más preferiblemente entre el 0,1 y el 2% en peso, basándose en el peso total de la composición.

45

12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que dicha composición comprende además uno o más aditivos seleccionados del grupo que comprende cargas, promotores de adhesión, eliminadores de humedad, plastificantes, estabilizadores frente a UV, agentes tixotrópicos o combinaciones de los mismos, preferiblemente en la que, dicho uno o más aditivos es un silano.

50

13. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que dicha composición contiene menos del 0,001% en peso de estaño.

55

14. Procedimiento de curado de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende la etapa de: poner en contacto al menos un poliuretano sililado con al menos un metalosilsesquioxano oligomérico poliédrico libre de estaño; obteniendo de ese modo una composición curada.

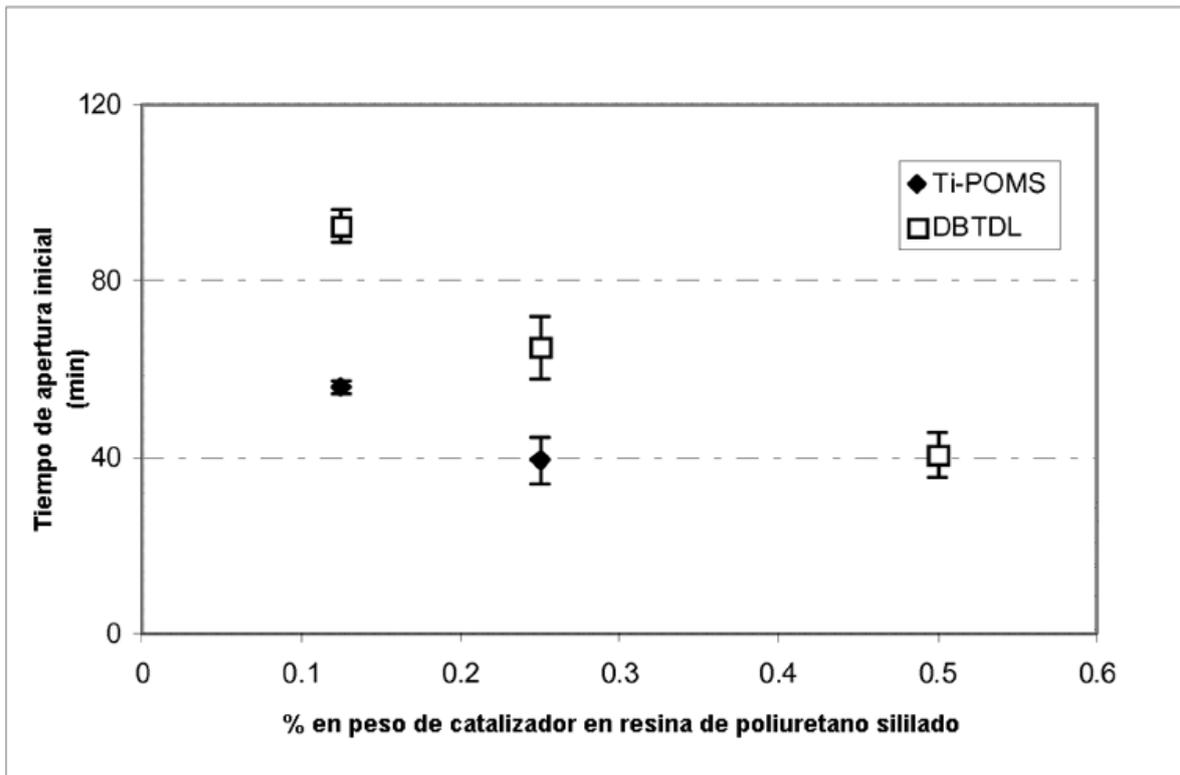


FIG. 1