

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 831**

51 Int. Cl.:

**C09J 183/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.06.2015 PCT/EP2015/064546**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015 WO15197829**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2015 E 15731939 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 3161092**

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

30 Prioridad:

**26.06.2014 DE 102014212291**

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

**11.04.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HELPENSTEIN, KLAUS;  
KLEIN, JOHANN;  
GUTACKER, ANDREA;  
MEJIA, ESTEBAN;  
HILLBRANDT, STEVE y  
KRAGL, UDO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 708 831 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 provechosos como catalizadores para la vulcanización de polímeros y mezclas poliméricas que contienen silicio, y que pueden reemplazar los compuestos de estaño tóxicos conocidos. Los compuestos de titanio descritos destacan por una buena actividad catalítica y estabilidad, incluso en presencia de agentes adhesivos a base de silano. Además, se describen usos adecuados de tales compuestos y composiciones y preparaciones que contienen estos catalizadores.

10 Los polímeros de silicona, en particular polimetilsiloxanos tales como poldimetilsiloxano (PDMS), tienen una gran importancia en adhesivos, selladores y sustancias de aislamiento. Entre estos, aquellos que vulcanizan a bajas temperaturas y en condiciones ambientales constituyen una cuota de mercado nada insignificante. Las formulaciones típicas contienen un polímero PDMS reactivo, un reticulante y un catalizador de condensación.  
15 Aunque los compuestos organoestánicos se han utilizado con éxito como catalizadores durante muchos años y proporcionan excelentes resultados en cuanto a la estabilidad de almacenamiento, tiempo de curado y selectividad, últimamente han recibido muchas críticas a causa de preocupaciones toxicológicas y por razones de protección medioambiental.

20 Aunque se han propuesto los más distintos catalizadores a base de metal como sustitución para los compuestos de estaño conocidos, las alternativas conocidas suelen tener desventajas en cuanto a la estabilidad, actividad catalítica o compatibilidad. Así, los compuestos de titanio conocidos como sustitución tienen la desventaja, por ejemplo, de no ser compatibles con los aminosilanos utilizados a menudo como agentes adhesivos.

25 Por los documentos US 4.530.882 A, US 5.948.854 A, JP 2005 213487 A y US 5.286.766 A se conocen composiciones de silicona curables que contienen polímeros de siloxano con grupos terminales hidrolizables, catalizadores de hidrogenación a base de titanio y, dado el caso, aminosilanos. En el caso de los catalizadores de hidrogenación a base de titanio, se trata de ésteres de titanio, preferentemente titanatos de tetraalquilo, más preferentemente de titanato de tetrakispropilo. Estos catalizadores tampoco son aún completamente satisfactorios con respecto a su actividad catalítica. Además, la estabilidad de almacenamiento de composiciones curables correspondientes no es óptima, y los productos curados obtenibles de ello presentan durezas comparativamente bajas.

30 Por eso, un objetivo de la presente invención es facilitar alternativas a los compuestos de titanio conocidos como catalizadores de condensación, que superen las desventajas conocidas.

35 La presente invención resuelve el objetivo de facilitar catalizadores de condensación mejorados a base de titanio para el uso para curar polímeros que contienen grupos de silicio reactivos, que cumplen los requisitos descritos anteriormente, es decir, presentan una actividad catalítica y estabilidad suficientes y son compatibles con los aminosilanos usados habitualmente como agentes adhesivos.

40 Por eso, en un primer aspecto, la invención se refiere a una composición curable, que comprende

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



45 en la que

50  $\text{R}^1$  representa un resto de hidrocarburo con 1 a 20 átomos de C o un grupo triorganosiloxano de la fórmula  $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ , representando cada  $\text{R}^2$  independientemente un resto hidrocarburo con 1 a 20 átomos de C; cada Y representa independientemente un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, en particular un grupo oxima y/o un grupo alcoxi; y k es 0, 1 o 2;

b) al menos un compuesto de titanio de la fórmula (2)



o de la fórmula (3)



en la que

65 cada X representa independientemente un átomo de hidrógeno, un resto hidrocarburo con 1 a 20 átomos de C, que puede contener opcionalmente uno o varios heteroátomos, en particular átomos de nitrógeno, o un grupo orgánico que contiene silicio, o dos X junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo heterocíclico;

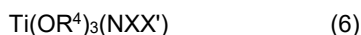
cada L representa independientemente un grupo orgánico hidrolizable que contiene oxígeno o nitrógeno, en particular un grupo alcoxi;  
 cada R<sup>3</sup> representa un resto hidrocarburo con 1 a 20 átomos de C; y  
 m es 1, 2, 3 o 4 y n es 0, 1, 2, o 3, siendo m + n = 4; y

c) opcionalmente al menos un compuesto que presenta un grupo hidrolizable que contiene silicio y un peso molecular en el intervalo de 100 a 1000 g/mol, en particular un aminosilano.

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

Aparte de eso, la invención también se dirige al uso de una composición o una preparación como se ha definido anteriormente como adhesivo o sellador.

Aún otro aspecto se refiere a compuestos de titanio de la fórmula (6),



en la que

cada R<sup>4</sup> representa independientemente alquilo C<sub>1-8</sub>, en particular etilo, i-propilo o n-butilo;  
 X representa hidrógeno, alquilo C<sub>1-20</sub> o arilo, pudiendo contener el resto alquilo opcionalmente uno o varios átomos de nitrógeno, o un grupo orgánico que contiene silicio de la fórmula -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-Si(Alk)<sub>q</sub>(OAlk)<sub>r</sub>, siendo p un número entero de 0 a 9, siendo q 0, 1 o 2, siendo r 1, 2 o 3, siendo q + r = 3, y siendo Alk un grupo alquilo C<sub>1-4</sub>, en particular metilo o etilo; y

X' representa un grupo orgánico que contiene silicio de la fórmula -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-Si(Alk)<sub>q</sub>(OAlk)<sub>r</sub>, siendo p un número entero de 1 a 9, en particular 3, siendo q 0, 1 o 2, en particular 0, siendo r 1, 2 o 3, en particular 3, siendo q + r = 3, y siendo Alk un grupo alquilo C<sub>1-4</sub>, en particular metilo o etilo.

Finalmente, la invención también se dirige al uso de los compuestos de titanio descritos previamente como catalizador, en particular para curar un polímero que contiene silicio por la formación de enlaces de siloxano.

Siempre que en la presente solicitud se haga referencia a pesos moleculares, la indicaciones se refieren, a no ser que se indique lo contrario, al peso promedio, es decir, al valor M<sub>w</sub>, y no al promedio aritmético. El peso molecular se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) con tetrahidrofurano (THF) como eluyente según la norma DIN 55672-1:2007-08, preferentemente a 35 °C.

"Al menos un", 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 respecto a un ingrediente, la indicación hace referencia al tipo de ingrediente y no al número absoluto de moléculas. Por lo tanto, «al menos un polímero» significa, por ejemplo, al menos un tipo de polímero, es decir, que puede usarse un tipo de polímero o una mezcla de varios polímeros distintos. Junto con las indicaciones de peso, la indicación hace referencia a todos los compuestos del tipo indicado que están contenidos en la composición/mezcla, es decir, que la composición no contiene ningún otro compuesto de este tipo más allá de la cantidad indicada de los compuestos correspondientes.

Todas las indicaciones de porcentaje que se hacen en relación con las composiciones descritas en el presente documento se refieren, a no ser que se indique explícitamente otra cosa, al % en peso, en cada caso con respecto a la mezcla en cuestión.

No hay ninguna limitación especial para el esqueleto polimérico del al menos un polímero a), y pueden usarse todos los polímeros conocidos con distintos tipos de esqueleto de cadena principal. Por eso, en distintas formas de realización, el polímero a) está seleccionado de resinas alquídicas, (met)acrilatos y (met)acrilamidas así como sus sales, resinas fenólicas, polialquilenos, poliamidas, policarbonatos, polioles, poliéteres, poliésteres, poliuretanos, polímeros de vinilo, siloxanos así como copolímeros que constan de al menos dos de las clases de polímero anteriormente mencionadas.

Más preferentemente, se utilizan polioles/poliéteres, en particular óxido de polietileno y/u óxido de polipropileno o siloxanos.

Según otra forma de realización preferente de la composición de acuerdo con la invención, el peso molecular M<sub>n</sub> del esqueleto polimérico asciende a entre 500 y 100 000 g/mol. Otros intervalos de peso molecular especialmente preferentes son de 5000 a 25 000 g/mol, resultan incluso más preferentes de 8000 a 20 000 g/mol. Estos pesos moleculares son especialmente ventajosos, puesto que las composiciones con estos pesos moleculares presentan viscosidades que posibilitan una procesabilidad sencilla. Los polímeros pueden ser en cada caso de cadena recta o ramificados.

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 reticular por la formación de un enlace de siloxano. Esta reacción de reticulación puede acelerarse por un catalizador de condensación de silanol, como los compuestos de titanio descritos en el presente documento.

5 El grupo reactivo tiene la fórmula  $-\text{Si}(\text{R}^1)_k(\text{Y})_{3-k}$ , en el que  $\text{R}^1$  representa un resto hidrocarburo con 1 a 20 átomos de C o un grupo triorganosiloxano de la fórmula  $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ , representando cada  $\text{R}^2$  independientemente un resto hidrocarburo con 1 a 20 átomos de C, cada Y representa independientemente un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, y k es 0, 1 o 2. En distintas formas de realización,  $\text{R}^1$  representa un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de C, un grupo arilo con 6 a 20 átomos de C, un grupo aralquilo con 7 a 20 átomos de C o un grupo triorganosiloxano de la fórmula  $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ , tal como se ha definido anteriormente. En el caso de que estén contenidos varios restos Y, estos pueden ser iguales o distintos.

15 Ejemplos de grupos hidrolizables incluyen, pero no están limitados a, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo aciloxi, un grupo oxima, un grupo amino, un grupo amida, un grupo amida de ácido, un grupo aminoxi, un grupo mercapto, un grupo alquenilo y similares. Resultan especialmente preferentes grupos alcoxi, en particular grupos metoxi y etoxi, y grupos oxima. «Grupos oxima», como se usa en el presente documento, incluyen cetoximas y aldoximas, y designan en general grupos que contienen el grupo funcional  $\text{R}'_2\text{C}=\text{N}-\text{O}-$ , estando unido el átomo de oxígeno al átomo de silicio, y pudiendo ser  $\text{R}'$  H o cualquier otro grupo, preferentemente un grupo alquilo.

Ejemplos de  $\text{R}^1$  en la fórmula (1) general descrita anteriormente incluyen grupos alquilo, tales como un grupo metilo y un grupo etilo, grupos cicloalquilo, tales como un grupo ciclohexilo, grupos arilo, tales como un grupo fenilo, grupos aralquilo, tales como un grupo bencilo, y un grupo trimetilsililo.

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

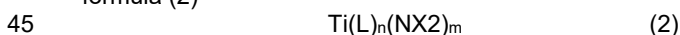
30 En distintas formas de realización, respectivamente una molécula de polímero contiene dos o más de los grupos reactivos descritos anteriormente.

Los procedimientos para introducir grupos reactivos que contienen silicio, preferentemente grupos terminales, en polímeros se conocen bien en el estado de la técnica.

35 El grupo reactivo que contiene silicio puede estar dispuesto en uno o ambos extremo(s) de la cadena principal, dentro de la cadena principal, o dentro o en el extremo de una o varias cadena(s) lateral(es).

40 Como componentes de polímero a) pueden usarse los polímeros orgánicos descritos anteriormente o bien respectivamente solos o bien en combinaciones de dos o varios de los mismos. Si se utilizan combinaciones de dos o más polímeros, los polímeros utilizados pueden diferenciarse en su composición monomérica y/o su peso molecular.

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



o de la fórmula (3)



50 A este respecto, cada X representa independientemente un átomo de hidrógeno, un resto hidrocarburo con 1 a 20 átomos de C, que puede contener opcionalmente uno o varios heteroátomos, en particular átomos de nitrógeno, o un grupo orgánico que contiene silicio. Preferentemente, X representa hidrógeno, alquilo  $\text{C}_{1-20}$ , o arilo  $\text{C}_{6-20}$ , pudiendo contener el resto alquilo opcionalmente uno o varios átomos de nitrógeno, o un grupo orgánico que contiene silicio de la fórmula  $-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{Alk})_q(\text{OAlk})_r$ , siendo p un número entero de 0 a 9, siendo q y r en cada caso 0, 1, 2 o 3, siendo  $q + r = 3$ , y siendo Alk un grupo alquilo  $\text{C}_{1-4}$ , en particular metilo o etilo. Como alternativa, dos X junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos pueden formar un anillo heterocíclico. En formas de realización de este tipo, el anillo heterocíclico puede ser un anillo saturado, mono o poliinsaturado o aromático de 5 a 8 miembros que contiene de 1 a 3 heteroátomos, en particular nitrógeno, oxígeno o azufre, preferentemente nitrógeno.

55 En las fórmulas (2) y (3), cada L representa independientemente un grupo orgánico hidrolizable que contiene oxígeno o nitrógeno, en particular un grupo alcoxi.

$\text{R}^3$  representa un resto hidrocarburo con 1 a 20 átomos de C.

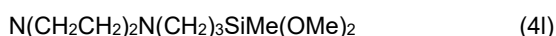
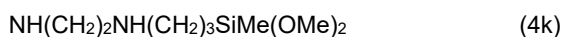
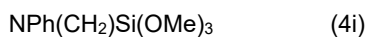
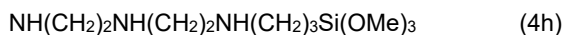
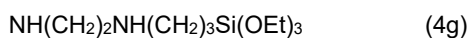
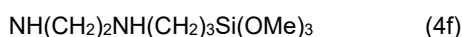
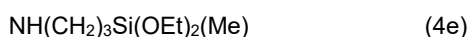
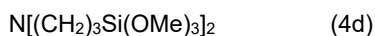
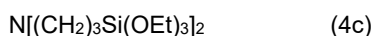
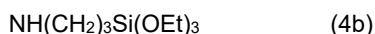
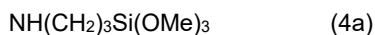
En la fórmula (2), m es 1, 2, 3 o 4 y n es 0, 1, 2, o 3, con la condición de que  $m + n = 4$ . Resulta preferente que m sea 1 o 2, en particular 1.

65 En distintas formas de realización de la invención, el al menos un compuesto de titanio es un compuesto de titanio de la fórmula (4):

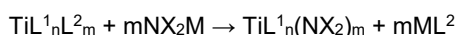


A este respecto, cada  $\text{R}^4$  representa independientemente alquilo  $\text{C}_{1-8}$ , en particular etilo, i-propilo o n-butilo, y cada X representa independientemente hidrógeno, alquilo  $\text{C}_{1-20}$ , o arilo  $\text{C}_{6-20}$ , pudiendo contener el resto alquilo opcionalmente uno o varios átomos de nitrógeno, o un grupo orgánico que contiene silicio de la fórmula  $-(\text{CH}_2)_p\text{-Si}(\text{Alk})_q(\text{OAlk})_r$ , siendo p un número entero de 0 a 9, siendo q y r en cada caso 0, 1, 2 o 3, siendo  $q + r = 3$ , y siendo Alk un grupo alquilo  $\text{C}_{1-4}$ , en particular metilo o etilo. Ejemplos de los grupos  $(\text{NX}_2)$  incluyen, sin estar limitados a estos, dialquilamido, siendo los restos alquilo preferentemente restos alquilo  $\text{C}_{1-4}$ , en particular dietilamido.

En formas de realización preferentes de los compuestos de titanio descritos en el presente documento de las fórmulas (2) y (4), el ligando de la fórmula  $(\text{NX}_2)$  es un ligando que puede obtenerse por el acoplamiento de un aminosilano al titanio. Ejemplos de tales ligandos incluyen, sin estar limitados a estos, bis(trialquilsilil)amido, tales como, por ejemplo, bis(trimetilsilil)amido, trialcoxisilanamido y bis(trialcoxisilan)amido, en particular trialcoxisilanalquilamido y bis(trialcoxisilanalquil)amido, tales como, por ejemplo, 3-(trietoxisilil)propil-1-amido (4a), 3-(trimetoxisilil)propil-1-amido (4b), bis[(3-trietoxisilil)propil]amido (4c), bis[(3-trimetoxisilil)propil]amido (4d), 3-[dietoxi(metil)silil]propil-1-amido (4e), 2-((3-trimetoxisilil)propil)amino)etil-1-amido (4f), 2-((3-trietoxisilil)propil)amino)etil-1-amido (4g), 9-(trimetoxisilil)-3,6-diazanonano-1-amido (4h), fenil((trimetoxisilil)metil)amido (4i), fenil(3-(trimetoxisilil)propil)amido (4j) y 2-((3-(dimetoxi(metil)silil)propil)amino)etil-1-amido (4k) y 4-(3-(dimetoxi(metil)silil)propil)piperazin-1-ido (4l).

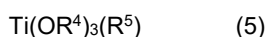


Las amidas de titanio de este tipo pueden prepararse fácilmente a partir de titanatos de cloro y precursores de ligando adecuados. Precursores de ligando preferentes son las sales de metal alcalino de aminas primarias y secundarias, en particular las sales de litio. A este respecto, la reacción se desarrolla según el siguiente esquema:



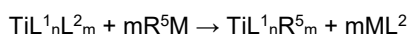
A este respecto,  $\text{L}^2$  representa un haluro, en particular Cl, y M representa un metal alcalino como Na, K, Li o un metal alcalinotérreo como Mg (en el que entonces  $\text{M} = \text{MgX}$  con  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  o  $\text{I}$ ), preferentemente Li. N y m están definidos como anteriormente para la fórmula (2). Estas sales de amida se sintetizan *in situ* por desprotonación de las aminas primarias o secundarias correspondientes con metales alcalinos o reactivos organometálicos. En formas de realización preferentes,  $n = 3$ ,  $m = 1$ ,  $\text{L}^2 = \text{Cl}$ ,  $\text{L}^1 = \text{OR}^4$  y  $\text{M} = \text{Li}$ .

En otras formas de realización, el al menos un compuesto de titanio es un compuesto de titanio de la fórmula (5),



en la que cada  $\text{R}^4$  representa independientemente alquilo  $\text{C}_{1-8}$ , en particular etilo, i-propilo o n-butilo; y  $\text{R}^5$  representa alquilo  $\text{C}_{1-10}$ , ciclopentadienilo o arilo, en particular metilo.

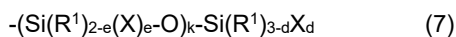
Los compuestos de titanio de este tipo pueden prepararse fácilmente a partir de titanatos de cloro y precursores de ligando adecuados de manera análoga a las amidas de titanio descritas anteriormente. Precursores de ligando preferentes son compuestos de alquilo, de ciclopentadienilo o de arilo organometálicos. A este respecto, la reacción se desarrolla según el siguiente esquema:



A este respecto,  $\text{L}^2$  representa un haluro, en particular Cl, y M representa un metal alcalino como Na, K, Li o un metal alcalinotérreo como Mg (en el que entonces  $\text{M} = \text{MgX}$  con  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  o  $\text{I}$ ), preferentemente Li. N y m están definidos como anteriormente para la fórmula (2). En formas de realización preferentes,  $n = 3$ ,  $m = 1$ ,  $\text{L}^2 = \text{Cl}$ ,  $\text{L}^1 = \text{OR}^4$ ,  $\text{M} = \text{Li}$  y  $\text{R}^5$  está definido como anteriormente.

En formas de realización preferentes, la composición contiene, aparte de eso, al menos un compuesto c), que presenta un grupo hidrolizable que contiene silicio y un peso molecular en el intervalo de 100 a 1000 g/mol. Este sirve como agente de reticulación y puede contener, además del grupo hidrolizable que contiene silicio, otros grupos funcionales. En el caso del compuesto, puede tratarse de un agente de acoplamiento de silano.

Un agente de acoplamiento de este tipo es capaz de servir como promotor de la fuerza adhesiva, como agente que influye en las propiedades físicas, como agente desecante, como agente auxiliar dispersante o como material de relleno o similar. En particular, un agente de acoplamiento de silano de este tipo puede actuar como promotor de la adherencia y aumentar la adhesión de distintas superficies, tales como, por ejemplo, vidrio, aluminio, acero inoxidable, zinc, cobre, mortero, PVC, resinas acrílicas, poliéster, polietileno, polipropileno y policarbonato. Un tal agente de acoplamiento de silano puede comprender grupos reactivos que contienen silicio, que pueden estar definidos de manera análoga a los grupos descritos anteriormente en relación con el componente de polímero a). Como alternativa, los grupos también pueden ser aquellos de la fórmula (7):



A este respecto, cada  $\text{R}^1$  y X están definidas en cada caso independientemente como anteriormente para la fórmula (1), y e es 0, 1 o 2, d es 0, 1, 2 o 3, no siendo d y e ambos 0, y siendo k 0 o un número entero de 1 a 19, en donde cuando k es 0, d no es 0.

El compuesto c) puede contener otros grupos funcionales, incluyendo, sin limitación, grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos mercapto, grupos epoxi, grupos carboxilo, grupos vinilo, grupos isocianato, grupos isocianurato, halógenos y similares.

Ejemplos especiales de estos agentes de acoplamiento incluyen, sin estar limitados a estos, silanos que contienen grupos isocianato, tales como gamma-isocianatopropiltrimetoxisilano, gamma-isocianatopropiltriethoxisilano, gamma-isocianatopropilmetildietoxisilano, gamma-isocianatopropilmetildimetoxisilano, (isocianatometil)trimetoxisilano, (isocianatometil)metildietoxisilano, (isocianatometil)triethoxisilano e (isocianatometil)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-aminohexil)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)aminometiltriethoxisilano y N,N'-bis[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina; silanos del tipo cetimina, tales como N-(1,3-dimetilbutiliden)-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-carboxietilfenilbis(2-metoxietoxi)silano y N-beta-(carboximetil)aminoetil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano; silanos que contienen grupos insaturados del tipo vinilo, tales como viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, gamma-metacriloloxipropilmetildimetoxisilano, gamma-acriloloxipropiltriethoxisilano y metacriloloximetiltrimetoxisilano; silanos que contienen halógeno, tales como gamma-cloropropiltrimetoxisilano; y silanos de isocianurato, tales como tris(3-trimetoxisililpropol)isocianurato. Adicionalmente, pueden usarse productos parcialmente condensados o productos de reacción de los silanos mencionados anteriormente. En el contexto de la presente invención, resultan especialmente preferentes aminosilanos.

Ejemplos de compuestos c) que no contienen ningún grupo funcional adicional comprenden tetraalcoxisilanos (tetraalquilsilicatos), como tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, etoxitrimetoxisilano, dimetoxidietoxisilano, metoxitriethoxisilano, tetra-n-propoxisilano, tetra-i-propoxisilano, tetra-n-butoxisilano, tetra-i-butoxisilano y tetra-t-butoxisilano; trialcoxisilanos, tales como metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, metiltriisopropoxisilano, metiltrifenoxisilano, etiltrimetoxisilano, butiltrimetoxisilano y feniltrimetoxisilano; dialcoxisilanos, tales como dimetildimetoxisilano, dietildimetoxisilano y difenildimetoxisilano; monoalcoxisilanos, tales como trimetilmetoxisilano y trifenilmetoxisilano; alquilisopropenoxisilanos, tales como dimetildisopropenoxisilano y metiltriisopropenoxisilano; y los condensados parcialmente hidrolizados de estos silanos.

Otro objeto de la presente invención es una preparación que contiene la composición curable de acuerdo con la invención. Según otra forma de realización preferente de la preparación de acuerdo con la invención, esta contiene, aparte de eso, al menos un compuesto seleccionado del grupo que comprende plastificantes, estabilizadores, antioxidantes, cargas, diluyentes reactivos, agentes desecantes, agentes adhesivos, estabilizadores UV, agentes auxiliares reológicos y/o disolventes. En la preparación, puede utilizarse el catalizador de titanio descrito anteriormente o mezclas de distintos catalizadores de titanio, es decir, el compuesto de titanio b), en una cantidad de 0,001 a aproximadamente el 5 % en peso, preferentemente del 0,001 al 1,5 % en peso, con respecto al peso total de la preparación.

En las preparaciones descritas en el presente documento, la cantidad del polímero a) reactivo puede ascender del 30 al 90 % en peso, con respecto al peso total de la preparación. La cantidad de agentes de reticulación c) puede ascender del 2,5 al 7 % en peso con respecto al peso total de la preparación. Los agentes adhesivos pueden utilizarse en una cantidad del 0 al 5 % en peso, con respecto al peso total de la preparación.

Las composiciones curables y preparaciones descritas en el presente documento pueden usarse como adhesivos y selladores. El uso de este tipo es asimismo componente de la invención.

Es concebible que la viscosidad del adhesivo o sellador de acuerdo con la invención sea demasiado alta para determinadas aplicaciones. Esto puede reducirse o ajustarse entonces de manera sencilla y conveniente, por regla general, por el uso de un diluyente reactivo, sin que se produzcan fenómenos de desintegración (por ejemplo, migración del plastificante) en la masa curada.

Preferentemente, el diluyente reactivo presenta al menos un grupo funcional, que reacciona, por ejemplo, con humedad u oxígeno atmosférico tras la aplicación. Ejemplos de grupos de este tipo son grupos sililo, grupos isocianato, grupos vinílicamente insaturados y sistemas poliinsaturados.

Como diluyentes reactivos pueden utilizarse todos los compuestos que son miscibles con el adhesivo o sellador reduciendo la viscosidad y disponen al menos de un grupo reactivo con el aglutinante.

La viscosidad del diluyente reactivo asciende preferentemente a menos de 20 000 mPas, más preferentemente de manera aproximada de 0,1 a 6000 mPas, de manera incluso más preferente de 1 a 1000 mPas (Brookfield RVT, 23 °C, husillo 7, 10 rpm).

Como diluyentes reactivos pueden utilizarse, por ejemplo, las siguientes sustancias: polialquilenglicoles reaccionados con isocianatosilanos (por ejemplo, Synalox 100-50B, empresa DOW), carbamatopropiltrimetoxisilano, alquiltrimetoxisilano, alquiltriethoxisilano, tales como metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano así como viniltrimetoxisilano (XL 10, empresa Wacker), viniltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano, octiltrimetoxisilano, tetraethoxisilano, vinildimetoximetilsilano (XL12, empresa Wacker), viniltriethoxisilano (GF56, empresa Wacker), viniltriacetoxisilano (GF62, empresa Wacker), isoctiltrimetoxisilano (IO Trimethoxy), isoctiltriethoxisilano (IO Trimethoxy, empresa Wacker), N-trimethoxisililmetil-O-metilcarbamato (XL63, empresa Wacker), N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metil-carbamato (XL65, empresa Wacker), hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoil-1-propiltrimetoxisilano e hidrolizados parciales de estos compuestos.

Aparte de eso, como diluyentes reactivos pueden utilizarse asimismo los siguientes polímeros de la empresa Kaneka Corp.: MS S203H, MS S303H, MS SAT 010, y MS SAX 350.

Del mismo modo, pueden usarse poliéteres modificados con silano, que se deriven, por ejemplo, de la reacción de isocianatosilano con tipos de Synalox.

Además, como diluyentes reactivos pueden utilizarse polímeros que pueden prepararse a partir de una estructura orgánica por injertos con un vinilsilano o por reacción de poliol, poliisocianato y alcoxisilano.

Por un poliol se entiende un compuesto que puede contener uno o varios grupos hidroxilo (OH) en la molécula. Los grupos OH pueden ser tanto primarios como secundarios.

Entre los alcoholes alifáticos adecuados se incluyen, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol y glicoles superiores, así como otros alcoholes polifuncionales. Los polioles pueden contener adicionalmente otros grupos funcionales como, por ejemplo, ésteres, carbonatos, amidas.

Para preparar los diluyentes reactivos preferentes de acuerdo con la invención, el componente de poliol correspondiente se hace reaccionar respectivamente con un isocianato al menos difuncional. Como isocianato al menos difuncional se considera en principio cualquier isocianato con al menos dos grupos isocianato, pero, por regla general, en el contexto de la presente invención, resultan preferentes compuestos con dos a cuatro grupos isocianato, en particular con dos grupos isocianato.

Preferentemente, el compuesto presente como diluyente reactivo en el contexto de la presente invención presenta al menos un grupo alcoxisililo, siendo preferentes entre los grupos alcoxisililo los grupos di- y trialcoxisililo.

Como poliisocianatos para preparar un diluyente reactivo son apropiados, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,4-tetrametoxibutandiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, bis(2-isocianatoetil)fumarato, así como mezclas de dos o más de los mismos, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato, hexahidro-1,3- o -1,4-fenilendiisocianato, benzidindiisocianato, naftalen-1,5-diisocianato, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, xililendiisocianato (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- o 2,6-toluendiisocianato (TDI), 2,4'-difenilmetandiisocianato, 2,2'-difenilmetandiisocianato o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI) o sus derivados cicloalquílicos parcial o completamente hidrogenados, por ejemplo, MDI completamente hidrogenado (H12-MDI), diisocianatos de difenilmetano sustituidos con alquilo, por ejemplo, diisocianato de mono-, di-, tri- o tetraalquildifenilmetano así como sus derivados cicloalquílicos parcial o completamente hidrogenados, 4,4'-diisocianatofenilperfluoroetano, éster bis-isocianatoétilico de ácido ftálico, 1-clorometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 1-bromometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, diisocianato de 3,3-bis-clorometiléter-4,4'-difenilo, diisocianatos que contienen azufre, como los que pueden obtenerse por la 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.

Del mismo modo, como poliisocianatos se pueden utilizar isocianatos trivalentes o de mayor valencia, como los que pueden obtenerse, por ejemplo, por oligomerización de diisocianatos, en particular por oligomerización de los isocianatos mencionados. Ejemplos de tales poliisocianatos trivalentes y de mayor valencia son los triisocianuratos de HDI o IPDI o sus mezclas o sus triisocianuratos mixtos, así como poliisocianato de polifenilmetileno, tal como puede obtenerse por fosgenación de productos de condensación de anilina-formaldehído.

Para reducir la viscosidad de la preparación de acuerdo con la invención, además de o en lugar de un diluyente reactivo, también se pueden utilizar disolventes y/o plastificantes.

Como disolventes son apropiados hidrocarburos alifáticos o aromáticos, hidrocarburos halogenados, cetonas, éteres, ésteres, alcoholes de éster, cetoalcoholes, cetoéteres, cetoésteres y ésteres de éter.

Aparte de eso, la preparación de acuerdo con la invención puede contener plastificantes hidrófilos. Estos sirven para mejorar la absorción de humedad y, con ello, para mejorar la reactividad a bajas temperaturas. Como plastificantes son adecuados, por ejemplo, ésteres de ácido abiético, ésteres de ácido adípico, éster de ácido azelaico, éster de ácido benzoico, éster de ácido butírico, éster de ácido acético, éster de ácidos grasos superiores con aproximadamente 8 hasta aproximadamente 44 átomos de C, ácidos grasos epoxidados, éster de ácidos grasos y grasas, éster de ácido glicólico, éster de ácido fosfórico, éster de ácido ftálico, alcoholes lineales o ramificados que contienen de 1 a 12 átomos de C, éster de ácido propiónico, éster de ácido sebácico, ésteres de ácido sulfónico, éster de ácido tiobutírico, éster de ácido trimelítico, éster de ácido cítrico así como éster a base de nitrocelulosa y de acetato de polivinilo, así como mezclas de dos o más de los mismos.

Por ejemplo, de los ésteres de ácido ftálico son apropiados ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo, ftalato de diisoundecilo o ftalato de butilbencilo; de los adipatos, adipato de dioctilo, adipato de diisodecilo, succinato de diisodecilo, sebacato de dibutilo u oleato de butilo.

Asimismo, como plastificantes son adecuados los éteres puros o mixtos de alcoholes C<sub>4-16</sub> monofuncionales, lineales o ramificados, o mezclas de dos o más éteres distintos de tales alcoholes, por ejemplo, éter de dioctilo (disponible como Cetiol OE, empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

Aparte de eso, son apropiados como plastificantes polietilenglicoles protegidos con grupo terminal. Por ejemplo, dialquileter C<sub>1-4</sub> de polietileno o de polipropileno, en particular los éteres de dimetilo o de dietilo de dietilenglicol o dipropilenglicol, así como mezclas de dos o más de los mismos.

Sin embargo, como plastificantes resultan especialmente preferentes polietilenglicoles protegidos con grupo terminal, como dialquileter de polietileno- o de polipropilenglicol, ascendiendo el resto alquilo de uno a cuatro átomos de C, y en particular los éteres de dimetilo o de dietilo de dietilenglicol o dipropilenglicol. En particular, con dimetil dietilenglicol se consigue un curado aceptable incluso bajo condiciones de aplicación menos favorables (escasa humedad ambiental, baja temperatura). Para detalles adicionales respecto a los plastificantes, se remite a la bibliografía especializada de la química técnica.

Asimismo, en el contexto de la presente invención, como plastificantes son adecuados diuretanos, que se pueden preparar, por ejemplo, por la reacción de dioles con grupos terminales OH con isocianatos monofuncionales, al seleccionarse la estequiometría de manera que reaccionen fundamentalmente todos los grupos OH libres. Dado el caso, el isocianato excedente puede eliminarse de la mezcla de reacción a continuación, por ejemplo, por



destilación. Otro procedimiento para preparar diuretanos consiste en la reacción de alcoholes monofuncionales con diisocianatos, reaccionando todos los grupos NCO posibles.

Además, la preparación de acuerdo con la invención puede contener hasta aproximadamente el 20 % en peso de agentes adhesivos (taquificantes) habituales. Como agentes adhesivos son adecuados, por ejemplo, resinas, oligómeros terpénicos, resinas de cumarona-indeno, resinas petroquímicas alifáticas y resinas fenólicas modificadas. En el contexto de la presente invención, son adecuadas, por ejemplo, resinas de hidrocarburo, como las que pueden obtenerse por polimerización de terpenos, principalmente  $\alpha$ - o  $\beta$ -pineno, dipenteno o limoneno. Por regla general, la polimerización de estos monómeros se realiza catiónicamente iniciando con catalizadores de Friedel-Crafts. Entre las resinas terpénicas también se incluyen, por ejemplo, copolímeros de terpenos y otros monómeros, por ejemplo, estirenos,  $\alpha$ -metilestireno, isopreno y similares. Las resinas mencionadas se emplean, por ejemplo, como agentes adhesivos para masas autoadhesivas y materiales de recubrimiento. Asimismo, son adecuadas las resinas terpenofenólicas, que se preparan por adición catalizada por ácido de fenoles a terpenos o colofonia. Las resinas terpenofenólicas son solubles en la mayoría de disolventes y aceites y son miscibles con otras resinas, ceras y caucho. Asimismo, en el contexto de la presente invención, como aditivo en el sentido mencionado son adecuadas las resinas de colofonia y sus derivados, por ejemplo, sus ésteres.

Aparte de eso, la preparación de acuerdo con la invención puede contener además hasta aproximadamente el 7 % en peso, en particular hasta aproximadamente el 5 % en peso, de antioxidantes.

La preparación de acuerdo con la invención puede contener hasta aproximadamente el 2 % en peso, preferentemente de manera aproximada el 1 % en peso, de estabilizadores UV. Como estabilizadores UV son especialmente adecuados los denominados estabilizadores de luz de aminas impedidas (HALS, por sus siglas en inglés). En el contexto de la presente invención, resulta preferente si se utiliza un estabilizador UV que porta un grupo sililo y se incorpora en el producto final durante la reticulación o el curado. Para ello, resultan especialmente adecuados los productos Lowilite 75, Lowilite 77 (empresa Great Lakes, EE. UU.). Aparte de eso, también pueden añadirse benzotriazoles, benzofenonas, benzoatos, cianoacrilatos, acrilatos, fenoles estéricamente impedidos, fósforo y/o azufre.

Frecuentemente, resulta útil estabilizar más las preparaciones de acuerdo con la invención por agentes desecantes contra la humedad penetrante, con el fin de seguir aumentando la vida útil (*shelf life*).

Una tal mejora de la vida útil se puede conseguir, por ejemplo, por la utilización de agentes desecantes. Como agentes desecantes son apropiados todos los compuestos que reaccionan con agua formando un grupo inerte con respecto a los grupos reactivos presentes en la preparación y, en este sentido, se someten a la menor modificación posible de su peso molecular. Además, la reactividad de los agentes desecantes, en comparación con la humedad que penetra en la preparación, debe ser mayor que la reactividad de los grupos del polímero que porta grupos sililo de acuerdo con la invención presente en la preparación.

Como agentes desecantes son apropiados, por ejemplo, isocianatos.

Como agentes desecantes se utilizan ventajosamente silanos. Por ejemplo, vinilsilanos como 3-vinilpropiltrióxosilano, oximesilanos tales como metil-O,O',O"-butan-2-ona-trioximosilano o O,O',O",O"-butan-2-ontetraoximosilano (n.º CAS 022984-54-9 y 034206-40-1) o benzamidosisilanos tales como bis(N-metilbenzamido)metiletoxosilano (n.º CAS 16230-35-6) o carbamatosilanos tales como carbamatometiltrimetoxosilano. Pero también es posible el uso de metil-, etil- o viniltrimetoxosilano, tetrametil- o -etiletoxosilano. En cuanto a la eficiencia y los costes, en este caso resultan especialmente preferentes viniltrimetoxosilano y tetraetoxosilano.

Asimismo, como agentes desecantes son adecuados los diluyentes reactivos mencionados anteriormente, siempre que presenten un peso molecular ( $M_n$ ) de menos de aproximadamente 5.000 g/mol y dispongan de grupos terminales cuya reactividad frente a la humedad que penetra sea igual, preferentemente mayor, que la reactividad de los grupos reactivos del polímero que porta grupos sililo de acuerdo con la invención.

Finalmente, como agentes desecantes también pueden utilizarse ortoformiatos u ortoacetatos de alquilo, por ejemplo, ortoformiato de metilo o de etilo, ortoacetato de metilo o de etilo.

Por regla general, los adhesivos y selladores de acuerdo con la invención contienen aproximadamente del 0 a aproximadamente el 6 % en peso de agentes desecantes.

La preparación de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente cargas. En este caso, son apropiadas, por ejemplo, creta, cal en polvo, ácido silícico precipitado y/o pirogénico, zeolitas, bentonitas, carbonato de magnesio, tierra de diatomeas, alúmina, arcilla, sebo, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de zinc, arena, cuarzo, pedernal, mica, polvo de vidrio y otras sustancias minerales molidas. Además, también pueden utilizarse cargas orgánicas, en particular, negro de humo, grafito, fibras de madera, harina de madera, serrín, celulosa, algodón, pulpa, algodón, recortes de madera, paja cortada y cáscaras de grano. Aparte de eso, también pueden añadirse fibras cortas como fibras de vidrio, filamentos de vidrio, poliacrilonitrilo, fibras de carbono, fibras de Kevlar o incluso fibras de polietileno. El polvo de aluminio es asimismo adecuado como carga.

Los ácidos silícicos precipitados y/o pirogénicos presentan ventajosamente una superficie BET de 10 a 90 m<sup>2</sup>/g. Cuando se usan, no provocan ningún aumento adicional de la viscosidad de la preparación de acuerdo con la invención, pero contribuyen a un refuerzo de la preparación curada.

5 Del mismo modo, es concebible utilizar ácidos silícicos precipitados y/o pirogénicos con una mayor superficie BET, ventajosamente con 100 - 250 m<sup>2</sup>/g, en particular con 110 - 170 m<sup>2</sup>/g, como carga. A causa de la mayor superficie BET, puede conseguirse el mismo efecto, por ejemplo, refuerzo de la preparación curada, con un menor porcentaje en peso de ácido silícico. Por lo tanto, pueden utilizarse otras sustancias para mejorar la preparación de acuerdo con la invención en cuanto a otros requisitos.

10 Aparte de eso, son apropiadas como cargas esferas huecas con una envoltura mineral o una envoltura de plástico. Estas pueden ser, por ejemplo, esferas huecas de vidrio, que pueden obtenerse comercialmente con la denominación comercial Glass Bubbles®. Las esferas huecas a base de plástico, por ejemplo, Expancel® o Dualite®, se describen, por ejemplo, en el documento EP 0 520 426 B1. Estas están compuestas de sustancias orgánicas o inorgánicas, cada una con un diámetro de 1 mm o menor, preferentemente de 500 µm o menor.

15 Para algunas aplicaciones, son preferentes cargas que otorgan tixotropía a las preparaciones. Tales cargas también se describen como agentes auxiliares reológicos, por ejemplo, aceite de ricino hidrogenado, amidas de ácido graso o plásticos hinchables como PVC. Para poder extraerse por compresión bien de un dispositivo de dosificación adecuado (por ejemplo, un tubo), dichas preparaciones poseen una viscosidad de 3000 a 15 000, preferentemente de 40 000 a 80 000 mPas o incluso de 50 000 a 60 000 mPas.

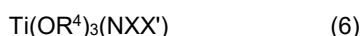
20 Las cargas se utilizan preferentemente en una cantidad del 1 al 80 % en peso, con respecto al peso total de la preparación.

25 La elaboración de la preparación de acuerdo con la invención se realiza según procedimientos conocidos por mezcla íntima de los constituyentes en unidades de dispersión adecuadas, por ejemplo, mezcladores de alta velocidad.

30 Otro 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 adhesivo, masa obturadora, emplaste y para la producción de piezas moldeadas. Otro ámbito de aplicación de las composiciones de acuerdo con la invención es el uso como emplaste para tacos, orificios o grietas.

35 Las composiciones y preparaciones de acuerdo con la invención son apropiadas así para el pegado de plásticos, metales, vidrio, cerámica, madera, materias derivadas de la madera, papel, materiales de papel, caucho y productos textiles, para el pegado de pavimentos, estanqueización de piezas de construcción, ventanas, revestimientos de pared y de suelo así como juntas en general. En este sentido, los materiales pueden pegarse entre sí respectivamente consigo mismos o arbitrariamente.

40 En otro aspecto, la invención también se refiere a los compuestos de titanio de la fórmula (6),



en la que

45 cada R<sup>4</sup> representa independientemente alquilo C<sub>1-8</sub>, en particular etilo, i-propilo o n-butilo; X representa hidrógeno, alquilo C<sub>1-20</sub> o arilo, pudiendo contener el resto alquilo opcionalmente uno o varios átomos de nitrógeno, o un grupo orgánico que contiene silicio de la fórmula -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-Si(Alk)<sub>q</sub>(OAlk)<sub>r</sub>, siendo p un número entero de 0 a 9, siendo q 0, 1 o 2, siendo r 1, 2 o 3, siendo q + r = 3, y siendo Alk un grupo alquilo C<sub>1-4</sub>, en particular metilo o etilo; y

50 X' representa un grupo orgánico que contiene silicio de la fórmula -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-Si(Alk)<sub>q</sub>(OAlk)<sub>r</sub>, siendo p un número entero de 1 a 9, en particular 3, siendo q 0, 1 o 2, en particular 0, siendo r 1, 2 o 3, en particular 3, siendo q + r = 3, y siendo Alk un grupo alquilo C<sub>1-4</sub>, en particular metilo o etilo.

55 En formas de realización preferentes de estos compuestos de titanio de la fórmula (6), el ligando de la fórmula (NX<sub>2</sub>) es un ligando como el que está definido anteriormente para las fórmulas (2) y (4), es decir, un ligando que puede obtenerse por el acoplamiento de un aminosilano al titanio. Ejemplos de tales ligandos incluyen, sin estar limitados a estos, bis(trialquilsilil)amido, tales como, por ejemplo, bis(trimetilsilil)amido, trialcoxisilanamido y bis(trialcoxisilan)amido, en particular trialcoxisilanalquilamido y bis(trialcoxisilanalquil)amido, tales como, por ejemplo, 3-(trietoxisilil)propil-1-amido (4a), 3-(trimetoxisilil)propil-1-amido (4b), bis[(3-trietoxisilil)propil]amido (4c), bis[(3-trimetoxisilil)propil]amido (4d), 3-[dietoxi(metil)silil]propil-1-amido (4e), 2-((3-trimetoxisilil)propil)amino)etil-1-amido (4f), 2-((3-trietoxisilil)propil)amino)etil-1-amido (4g), 9-(trimetoxisilil)-3,6-diazanonano-1-amido (4h), fenil((trimetoxisilil)metil)amido (4i), fenil(3-(trimetoxisilil)propil)amido (4j) y 2-((3-(dimetoxi(metil)silil)propil)amino)etil-1-amido (4k).



	$\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$	(4b)
	$\text{N}[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]_2$	(4c)
5	$\text{N}[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3]_2$	(4d)
	$\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{Me})$	(4e)
	$\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$	(4f)
10	$\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$	(4g)
	$\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$	(4h)
15	$\text{NPh}(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{OMe})_3$	(4i)
	$\text{NPh}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$	(4j)
	$\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}(\text{OMe})_2$	(4k)
20	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}(\text{OMe})_2$	(4l)

Finalmente, la invención también se refiere al uso de estos compuestos 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 formando enlaces de siloxano.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención, pero la invención no está limitada a esto.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1: bis(trimetilsilil)amido-tris(isopropoxi)titanio

El siguiente procedimiento se basa en el procedimiento revelado en J. Chem. Soc. A, 1968, 1940-1945, y está adaptado correspondientemente para la síntesis de los catalizadores descritos en el presente documento.

En un matraz Schlenk, se diluyeron bajo atmósfera de argón 3 ml de una solución 2,5 M de n-BuLi (n-butil-litio) en 40 ml de n-hexano seco y se refrigeraron a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . A la solución refrigerada se añadieron durante 30 minutos gota a gota 1,29 g (8,02 mmol) de hexametildisilazano (HMDS). Tras la adición realizada, la mezcla se agitó y se añadieron gota a gota 2,1 g (8,06 mmol) de cloruro de tris(isopropoxi)titanio. La mezcla se calentó lentamente a temperatura ambiente, y el precipitado resultante se separó y se lavó con n-hexano seco. Los extractos orgánicos combinados se concentraron al vacío y el producto en bruto oleoso se destiló al vacío para obtener el producto como un líquido claro incoloro (2,5 g, 7,68 mmol, rendimiento del 95 %).

El producto se utilizó como catalizador en las siguientes formulaciones.

Tabla 1: Formulación 1 (alcoxisilicona sin agentes adhesivos)

Materias primas	Partes en peso
Polidimetilsiloxano terminado en $\alpha,\omega$ -di-dimetoxivinilo con viscosidad de 80 000 cST (para instrucciones de preparación exactas, véase el documento US5663269)	70,94
Polidimetilsiloxano con viscosidad de 100 cST	16,76
Ácido silícico altamente disperso (Aerosil R104)	11
Catalizador	1,3

Tabla 2: Formulación 2 (alcoxisilicona con agentes adhesivos)

Materias primas	Partes en peso
Polidimetilsiloxano terminado en $\alpha,\omega$ -di-dimetoxivinilo con viscosidad de 50 000 cST (para instrucciones de preparación exactas, véase el documento US2003/0216536)	48,3
Creta, carbonato de calcio	45,2
Ácido silícico altamente disperso (Aerosil R974)	4,4
Aminopropiltrimetoxisilano	0,8
Catalizador	0,17

Tabla 3: Formulación 3 (oximsilicona con agentes adhesivos)

Materias primas	Partes en peso
Polidimetilsiloxano terminado en $\alpha,\omega$ -dihidroxi con viscosidad de 80 000	59,75
Aceite mineral (G3H)	24,75
Metiltris(metilisobutilcetoxima)silano	1,7
Metil-tris(metiletilcetoxima)silano	2,1
Vinil-tris(metiletilcetoxima)silano	0,5
Ácido silícico altamente disperso (Aerosil 150)	10
Aminopropiltriethoxisilano	1,15
Catalizador	0,05

Ejemplo 2: Metil-tris(isopropoxi)titanio

- 5 La preparación del metil-tris(isopropoxi)titanio se basa en el procedimiento revelado en J. Organomet. Chem 1974, 74, 85-90.

El producto se utilizó como catalizador en las siguientes formulaciones.

10 Tabla 4: Formulación 4 (alcoxisilicona sin agentes adhesivos)

Materias primas	Partes en peso
Polidimetilsiloxano terminado en $\alpha,\omega$ -di-dimetoxivinilo con viscosidad de 80 000 cST (para instrucciones de preparación exactas, véase el documento US5663269A)	70,94
Polidimetilsiloxano con viscosidad de 100 cST	16,76
Ácido silícico altamente disperso (Aerosil R104)	11
Catalizador	1,3

Tabla 5: Formulación 5 (alcoxisilicona con agentes adhesivos)

Materias primas	Partes en peso
Polidimetilsiloxano terminado en $\alpha,\omega$ -di-dimetoxivinilo con viscosidad de 50 000 cST (para instrucciones de preparación exactas, véase el documento US2003/0216536)	49,43
Creta, carbonato de calcio	45,2
Ácido silícico altamente disperso (Aerosil R974)	4,4
Aminopropiltrimetoxisilano	0,8
Catalizador	1,3

Tabla 6: Formulación 6 (oximsilicona con agentes adhesivos)

Materias primas	Partes en peso
Polidimetilsiloxano terminado en $\alpha,\omega$ -dihidroxi con viscosidad de 80 000	59,75
Aceite mineral (G3H)	24,75
Metiltris(metilisobutilcetoxima)silano	1,7
Metil-tris(metiletilcetoxima)silano	2,1
Vinil-tris(metiletilcetoxima)silano	0,5
Ácido silícico altamente disperso (Aerosil 150)	10
Aminopropiltriethoxisilano	1,15
Catalizador	0,05

- 15 *Ejemplo 3: Prueba de adhesión y mecánica*  
Medición del tiempo de desprendimiento

- 20 La determinación del tiempo de desprendimiento se realiza en una atmósfera normal (23 +/- 2 °C, humedad atmosférica relativa 50 +/- 5 %). La temperatura del sellador debe ascender a 23 +/- 2 °C; el sellador debe almacenarse al menos 24 horas en el laboratorio. El sellador se aplica sobre una hoja de papel y se extiende sobre una piel con una espátula de masilla (grosor de aproximadamente 2 mm, anchura de aproximadamente 7 cm). Se inicia inmediatamente un cronómetro. En intervalos, se toca ligeramente la superficie con la punta de los dedos y los dedos se vuelven a retirar; se presiona sobre la superficie tanto que permanece una impresión sobre la superficie al alcanzar el tiempo de desprendimiento. El tiempo de desprendimiento se ha alcanzado cuando ya no permanece adherida ninguna masa a la punta de los dedos. El tiempo de desprendimiento se indica en minutos.

Medición de la dureza Shore A

- 30 La realización se lleva a cabo de acuerdo con la norma ISO 868.

Medición de la profundidad de curado

Una hebra de sellador con una altura de 10 mm (+/- 1 mm) y una anchura de 20 mm (+/- 2 mm) se aplica con una espátula correspondiente sobre una tarjeta de plástico. Tras un almacenamiento de 24 horas en una atmósfera normal (23 +/- 2 °C, humedad atmosférica relativa 50 +/- 5 %), se recorta una pieza de la hebra y se mide el grosor de la capa curada con un pie de rey. La profundidad de curado se indica en [mm/24 h].

Medición de las propiedades mecánicas (ensayo de tracción)

Con el ensayo de tracción, se determinan la fuerza de rotura, el alargamiento de rotura y los valores de tensión de elongación (módulos de elasticidad) siguiendo el ejemplo de la norma DIN 53504.

Desviación de la norma: Como probetas se usan barras tipo mancuerna con las siguientes dimensiones: grosor: 2 +/- 0.2 mm; anchura del alma: 10 +/- 0,5 mm; longitud del alma: aprox. 45 mm; longitud total: 9 cm. La prueba se realiza en una atmósfera normal (23 +/- 2 °C, 50 +/- 5 % de humedad ambiental relativa). La prueba se realiza tras 7 días de curado.

Realización: De la masa obturadora se extrae una película de 2 mm de grosor. La película se almacena durante 7 días en una atmósfera normal y después se punzonan las barras tipo mancuerna. Para cada determinación tienen que prepararse en cada caso tres barras tipo mancuerna. La prueba tiene que llevarse a cabo en una atmósfera normal. Las piezas de ensayo deben reajustarse (es decir, almacenarse) a la temperatura de prueba al menos 20 minutos previamente. Antes de la medición, el grosor de las probetas debe medirse en al menos 3 lugares a temperatura ambiente con un pie de rey, es decir, en el caso de las barras tipo mancuerna, tienen que medirse preferentemente los extremos y el centro dentro de la longitud de medición inicial. En el caso de materiales elásticos, se recomienda medir adicionalmente de manera transversal a través del alma. El valor medio debe introducirse en el programa de medición. Las probetas deben sujetarse así en la máquina para ensayar la resistencia a la tracción, de manera que el eje longitudinal coincida con el eje mecánico de la máquina para ensayar la resistencia a la tracción, y se agarre una superficie lo más grande posible de las cabezas de barra sin que se apriete el alma. A una velocidad de avance de 50mm/min, la barra tipo mancuerna se sujeta a una pre-tensión de <0,1 MPa. Después, se realiza el registro de la curva de modificación de fuerza-longitud a una velocidad de avance de 50 mm/min.

Evaluación: Los siguientes valores pueden deducirse de la medición: fuerza de rotura en [N/mm<sup>2</sup>], alargamiento de rotura en [%] y módulo de elasticidad al 100% de alargamiento en [N/mm<sup>2</sup>].

Los resultados de las mediciones deben deducirse de las tablas 7 y 8.

Tabla 7: Formulaciones 1 a 3 y formulaciones comparativas V1, V2, V2' y V3

Parámetro	F1	V1	F2	V2	V2'	F3	V3
Tiempo de desprendimiento (min)	33	46	8	20	24	15	17
Shore A 7d	18	24	25	20	19	18	17
Profundidad de curado (mm/24 h)	2,25	2,62	3,08	2,11	2,65	2,74	3,11
Módulo de elasticidad al 100 % (N/mm <sup>2</sup> )	0,33	0,50	0,52	0,36	0,59	0,32	0,24
Fuerza de rotura (N/mm <sup>2</sup> )	0,92	2,19	0,46	0,34	0,99	0,90	0,79
Alargamiento de rotura (%)	385	534	143	127	272	480	514

F1-F3 = formulación 1-3;

V1 = formulación 1 con el 1,30 % en peso de titanato de tetra-n-butilo en lugar del catalizador de titanio previsto de acuerdo con la invención;

V2 = formulación 2 con el 0,17 % en peso de titanato de tetra-n-butilo en lugar del catalizador de titanio previsto de acuerdo con la invención;

V2' = formulación 2 con el 0,17 % en peso de titanato de tetra-isopropilo en lugar del catalizador de titanio previsto de acuerdo con la invención;

V3 = formulación 3 con el 0,05 % en peso de acetato de dibutilestaño en lugar del catalizador de titanio previsto de acuerdo con la invención.

Tabla 8: Formulaciones 4 a 6 y formulaciones comparativas V4, V5, V6, V6' y V6"

Parámetro	F4	V4	F5	V5	F6	V6	V6'	"V6"
Tiempo de desprendimiento (min)	34	33	15	20	21	17	23	22
Shore A 7d	18	18	36	20	16	17	18	20
Profundidad de curado (mm/24 h)	2,85	2,52	2,73	2,11	2,19	3,11	2,8	2,8
Módulo de elasticidad al 100 % (N/mm <sup>2</sup> )	0,36	0,50	0,73	0,36	0,22	0,24	0,3	0,3
Fuerza de rotura (N/mm <sup>2</sup> )	0,89	2,19	0,97	0,34	0,85	0,79	0,8	0,7
Alargamiento de rotura (%)	315	534	196	127	600	514	315	281

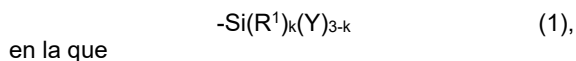
## ES 2 708 831 T3

Parámetro	F4	V4	F5	V5	F6	V6	V6'	"V6"
<p>F4-F6 = formulación 4-6;  V4 = formulación 4 con el 0,17 % en peso de titanato de tetra-n-butilo en lugar del catalizador de titanio previsto de acuerdo con la invención;  V5 = formulación 5 con el 0,17 % en peso de titanato de tetra-n-butilo en lugar del catalizador de titanio previsto de acuerdo con la invención;  V6 = formulación 6 con el 0,05 % en peso de acetato de dibutilestaño en lugar del catalizador de titanio previsto de acuerdo con la invención.  V6' = formulación 6 con el 0,05 % en peso de titanato de tetra-n-butilo en lugar del catalizador de titanio previsto de acuerdo con la invención;  V6" = formulación 6 con el 0,05 % en peso de titanato de tetra-isopropilo en lugar del catalizador de titanio previsto de acuerdo con la invención.</p>								

## REIVINDICACIONES

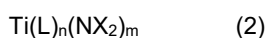
1. Composición curable, que comprende

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



10 R<sup>1</sup> representa un resto de hidrocarburo con 1 a 20 átomos de C o un grupo triorganosiloxano de la fórmula -O-Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, representando cada R<sup>2</sup> independientemente un resto hidrocarburo con 1 a 20 átomos de C; cada Y representa independientemente un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, en particular un grupo oxima y/o un grupo alcoxi; y  
k es 0, 1 o 2;

15 b) al menos un compuesto de titanio de la fórmula (2)



20 o de la fórmula (3)



en la que

25 cada X representa independientemente un átomo de hidrógeno, un resto hidrocarburo con 1 a 20 átomos de C, que puede contener opcionalmente uno o varios heteroátomos, en particular átomos de nitrógeno, o un grupo orgánico que contiene silicio, o dos X junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo heterocíclico;

30 cada L representa independientemente un grupo orgánico hidrolizable que contiene oxígeno o nitrógeno, en particular un grupo alcoxi;  
R<sup>3</sup> representa un resto hidrocarburo con 1 a 20 átomos de C; y  
m es 1, 2, 3 o 4 y n es 0, 1, 2, o 3, siendo m + n = 4; y

35 c) opcionalmente al menos un compuesto que presenta un grupo hidrolizable que contiene silicio y un peso molecular en el intervalo de 100 a 1000 g/mol, en particular un aminosilano.

2. Composición curable según la reivindicación 1, caracterizada por que el polímero a) presenta un esqueleto polimérico que está seleccionado de resinas alquídicas, (met)acrilatos y (met)acrilamidas así como sus sales, resinas fenólicas, polialquilenos, poliamidas, policarbonatos, polioles, poliéteres, poliésteres, poliuretanos, polímeros de vinilo, siloxanos, así como copolímeros que constan de al menos dos de las clases de polímero anteriormente mencionadas.

3. Composición curable según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que al menos un compuesto de titanio es un compuesto de titanio de la fórmula (4),

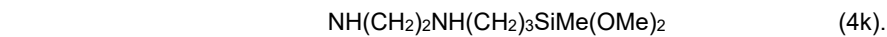
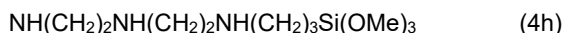
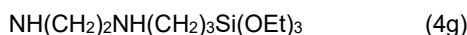
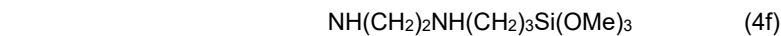
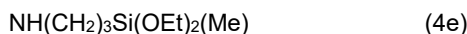
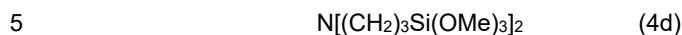
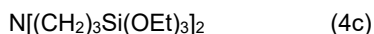
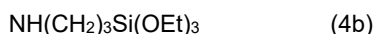


en la que

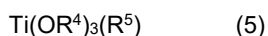
50 cada R<sup>4</sup> representa independientemente alquilo C<sub>1-8</sub>, en particular etilo, i-propilo o n-butilo;  
cada X representa independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1-20</sub>, o arilo C<sub>6-20</sub>, pudiendo contener el resto alquilo opcionalmente uno o varios átomos de nitrógeno, o un grupo orgánico que contiene silicio de la fórmula -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-Si(Alk)<sub>q</sub>(OAlk)<sub>r</sub>, siendo p un número entero de 0 a 9, siendo q y r en cada caso 0, 1, 2 o 3, siendo q + r = 3, y siendo Alk un grupo alquilo C<sub>1-4</sub>, en particular metilo o etilo.

4. Composición curable según la reivindicación 3, caracterizada por que, en el compuesto de titanio de la fórmula (4), el ligando de la fórmula (NX<sub>2</sub>) se selecciona de dietilamido, bis(trimetilsilil)amido, 3-(trietoxisilil)propil-1-amido (4a), 3-(trimetoxisilil)propil-1-amido (4b), bis[(3-trietoxisilil)propil]amido (4c), bis[(3-trimetoxisilil)propil]amido (4d), 3-[dietoxi(metil)silil]propil-1-amido (4e), 2-((3-(trimetoxisilil)propil)amino)etil-1-amido (4f), 2-((3-(trietoxisilil)propil)amino)etil-1-amido (4g), 9-(trimetoxisilil)-3,6-diazanonano-1-amido (4h), fenil(trimetoxisilil)metilamido (4i), fenil(3-(trimetoxisilil)propil)amido (4j) y 2-((3-(dimetoxi(metil)silil)propil)amino)etil-1-amido (4k)





5. Composición curable según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que al menos un compuesto de titanio es un compuesto de titanio de la fórmula (5),



en la que

30 cada  $\text{R}^4$  representa independientemente alquilo  $\text{C}_{1-8}$ , en particular etilo, i-propilo o n-butilo;  
 $\text{R}^5$  representa alquilo  $\text{C}_{1-10}$ , ciclopentadienilo o arilo, en particular metilo.

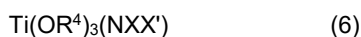
35 6. Composición curable según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la composición contiene como compuesto c) un aminosilano, en particular seleccionado del grupo que consta de compuestos de bis(trimetilsilil)amina, aminopropiltriétoxosilano, aminopropiltrimetoxosilano, bis[(3-trietoxisilil)propil]amina, bis[(3-trimetoxisilil)propil]amina, aminopropilmetildietoxosilano, aminoetilaminopropiltrimetoxosilano, aminoetilaminopropiltriétoxosilano, 3-[2-(2-aminoetilamino)-etilamino]-propiltrimetoxosilano, fenilaminometiltrimetoxosilano, aminoetilaminopropilmetildimetoxosilano, 3-(N-fenilamino)propiltrimetoxosilano, 3-piperazinilpropilmetildimetoxosilano, 3-(N,N-dimetilaminopropil)-aminopropilmetildimetoxosilano así como combinaciones de dos o más de los compuestos anteriormente mencionados.

40 7. Preparación, que contienen una composición curable según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6.

45 8. Preparación según la reivindicación 7, caracterizada por que la preparación contiene, aparte de eso, al menos un compuesto seleccionado del grupo que comprende plastificantes, estabilizadores, antioxidantes, cargas, diluyentes reactivos, agentes desecantes, agentes adhesivos, estabilizadores UV, agentes auxiliares reológicos y disolventes.

9. Uso de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 6 o de una preparación según una de las reivindicaciones 7 a 8 como adhesivo o sellador.

50 10. Compuesto de titanio de la fórmula (6),



en la que

55 cada  $\text{R}^4$  representa independientemente alquilo  $\text{C}_{1-8}$ , en particular etilo, i-propilo o n-butilo;  
 $\text{X}$  representa hidrógeno, alquilo  $\text{C}_{1-20}$  o arilo, pudiendo contener el resto alquilo opcionalmente uno o varios átomos de nitrógeno, o un grupo orgánico que contiene silicio de la fórmula  $-(\text{CH}_2)_p\text{-Si}(\text{Alk})_q(\text{OAlk})_r$ , siendo p un número entero de 0 a 9, siendo q 0, 1 o 2, siendo r 1, 2 o 3, siendo q + r = 3, y siendo Alk un grupo alquilo  $\text{C}_{1-4}$ , en particular metilo o etilo; y

60  $\text{X}'$  representa un grupo orgánico que contiene silicio de la fórmula  $-(\text{CH}_2)_p\text{-Si}(\text{Alk})_q(\text{OAlk})_r$ , siendo p un número entero de 1 a 9, en particular 3, siendo q 0, 1 o 2, en particular 0, siendo r 1, 2 o 3, en particular 3, siendo q + r = 3, y siendo Alk un grupo alquilo  $\text{C}_{1-4}$ , en particular metilo o etilo.

65 11. Uso del compuesto de titanio según la reivindicación 10 como catalizador, en particular para curar un polímero que contiene silicio por la formación de enlaces de siloxano.