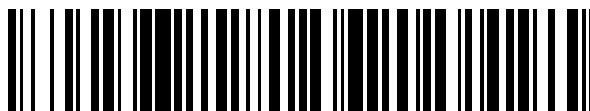


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 522**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C08K 5/5455 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2016 PCT/EP2016/055693**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2016 WO16146685**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2016 E 16711802 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 3271367**

54 Título: **Silanos y composiciones curables que contienen estos silanos como reticulantes**

30 Prioridad:

17.03.2015 DE 102015204788

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

21.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GUTACKER, ANDREA y
KLEIN, JOHANN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 717 522 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

Silanos y composiciones curables que contienen estos silanos como reticulantes

5 La invención se refiere a nuevos silanos que contienen al menos un resto de amida de ácido α -hidroxicarboxílico, a su preparación, así como a composiciones curables que contienen el silano y un poliorganosiloxano curable. El silano funciona como reticulante en las composiciones curables y se caracteriza en particular por una excelente estabilidad incluso durante almacenamiento más prolongado en la mezcla con otros componentes habituales de composiciones curables.

10 Los polímeros de silicona (poliorganosiloxanos), en particular polidialquilsiloxanos como polidimetilsiloxano (PDMS), tienen una gran importancia en la producción de adhesivos, selladores y sustancias de recubrimiento y 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 poliorganosiloxano reactivo. A este respecto, por
15 regla general, se trata de un poliorganosiloxano terminado en silanol, presentando el poliorganosiloxano al menos un, preferentemente dos, grupos hidroxilo unidos a un átomo de silicio. Esto se utiliza en combinación con un reticulante a base de silano, que presenta grupos hidrolizables unidos al átomo de silicio. En lugar del reticulante, también se habla ocasionalmente de agentes endurecedores. En el sentido de esta solicitud, los términos reticulante y agente endurecedor son equivalentes. El poliorganosiloxano y el reticulante pueden estar presentes como componentes
20 separados. Sin embargo, a menudo el poliorganosiloxano se hace reaccionar específicamente con el reticulante para formar un poliorganosiloxano modificado, y este poliorganosiloxano modificado se añade a la composición curable. En este contexto, también se habla de encapsulado de grupos terminales (*endcapping*). Dado el caso, esto puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador, debiéndose mediar este selectivamente el encapsulado de grupos terminales sin curar simultáneamente el poliorganosiloxano.

25 Se conocen numerosos reticulantes para sistemas de silicona. Estos se pueden diferenciar, mediante los grupos salientes liberados durante la hidrólisis, en reticulantes ácidos, básicos y neutros. Los reticulantes ácidos típicos contienen grupos ácidos como grupos hidrolizables y liberan los ácidos correspondientes, por ejemplo, ácido acético, durante la reticulación. Los ácidos básicos típicos liberan aminas durante la reticulación. En ambos casos, durante
30 la reticulación se liberan compuestos agresivos, que pueden corroer o descomponer, por ejemplo, metales, piedra o mortero, y que además poseen un olor intenso, a menudo desagradable. Por eso, para composiciones de silicona curables modernas, se usan frecuentemente reticulantes neutros. Los representantes típicos de reticulantes neutros presentan grupos hidrolizables que disocian alcohol u oxima durante la reticulación. No obstante, los sistemas alcoxi tienen la desventaja de que múltiples veces surgen problemas con la estabilidad de almacenamiento de composiciones
35 curables correspondientes y los productos curados presentan solo una adhesión deficiente en algunos materiales. Los reticulantes de oximosilano, que hidrolizan emitiendo una oxima de alcanona, por regla general no presentan esta desventaja y, por eso, se emplean a menudo. El representante más común de los reticulantes de oximosilano libera oxima de butan-2-ona durante la reticulación. Se sospecha que esto genera cáncer, de manera que existe una necesidad urgente de reticulantes neutros alternativos. Por lo demás, las oximas liberadas también poseen un olor
40 intenso y desagradable, y el trabajo con composiciones curables que contienen un reticulante correspondiente se percibe como desagradable para los usuarios.

45 Por eso, como reticulantes alternativos ya se han propuesto compuestos de silano, que liberan ésteres de ácido α -hidroxicarboxílico o amidas de ácido α -hidroxicarboxílico durante la reticulación.

50 La preparación de compuestos de silano adecuados ya se conoce desde hace tiempo y se describe, por ejemplo, por M. M. Sprung en "Some α -Carbalkoxyalkoxysilanes", J. Org. Chem., 1958, 23 (10), páginas 1530-1534, o por Runtang Wang en "[beta]-LactamForming Photochemical Reactions of N -Trimethylsilylmethyl- and N -Tributylstannylmethyl-Substituted [alpha]-Ketoamides", J. Org. Chem. 2004, 69(4), páginas 1215-1220.

El documento DE 32 10 337 A1 también revela compuestos de silano correspondientes, su preparación y su uso en composiciones curables a base de poliorganosiloxanos, que presentan grupos terminales condensables.

55 Por el documento EP 2 030 976 A1 se conocen agentes endurecedores para masas de caucho de silicona, que presentan tres restos de éster alquílico de ácido 2-hidroxipropiónico, es decir, restos de éster alquílico de ácido láctico. A este respecto, resulta especialmente preferente el vinil-tris(etilactato)silano.

60 El documento EP 2 774 672 A1 describe catalizadores especiales para la reticulación de masas de caucho de silicona con un reticulante a base de compuesto de silano con grupos lactato. De nuevo, en el caso del reticulante, puede tratarse de compuestos conocidos por el documento EP 2 030 976 A1. Sin embargo, también se revelan reticulantes que presentan solo uno, dos o incluso cuatro restos de éster alquílico de ácido 2-hidroxipropiónico.

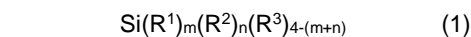
65 Aunque la utilización de un reticulante a base de un compuesto de silano con grupos lactato o grupos alcoxi α -carbalcoxi similares conlleva numerosas ventajas, en la práctica estos reticulantes aún no se han impuesto. Esto se debe en particular a la dificultad de formular composiciones curables a base de silicona, que contienen estos reticulantes, de manera que se obtenga una estabilidad de almacenamiento suficiente. Precisamente en presencia de

otros componentes habituales y a menudo indispensables de tales composiciones, en particular de catalizadores de curado y agentes adhesivos, la estabilidad del compuesto de silano y, con ello, la estabilidad de almacenamiento de las composiciones curables, sufre drásticamente.

5 Por eso, un objetivo de la presente invención es poner a disposición nuevos compuestos de silano que puedan utilizarse como reticulante neutro en composiciones curables a base de poliorganosiloxanos, sin influir negativamente en la estabilidad de almacenamiento de las composiciones curables.

10 La presente invención resuelve el objetivo al proporcionar los compuestos de silano de acuerdo con la invención, que contienen al menos un resto de amida de ácido α -hidroxicarboxílico.

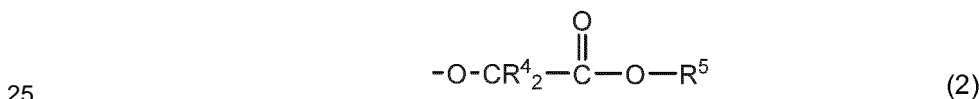
Por eso, el objeto de la invención son silanos de la fórmula (1),



en la que
cada R^1 representa independientemente:

20 un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido;
un resto cicloalifático o resto arilo sustituido o no sustituido;
un resto heteroalifático o resto heteroarilo sustituido o no sustituido;

cada R^2 representa independientemente un resto de la fórmula general (2):



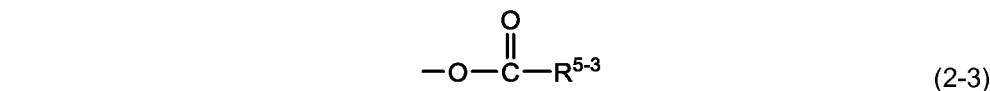
en la que
cada R^4 representa independientemente:

30 hidrógeno; o
un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido;

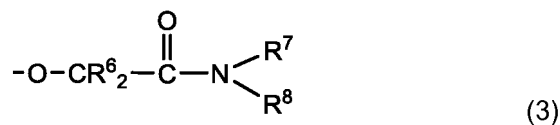
R^5 representa:
un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido;
35 un resto de la fórmula general (2-2):



40 en la que
 R^{5-2} representa:
un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido;
o un resto de la fórmula general (2-3):



en la que
 R^{5-3} representa:
un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido;
50 cada R^3 representa independientemente un resto de la fórmula general (3):



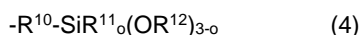
en la que
cada R^6 representa independientemente:

hidrógeno o
un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido;

R⁷ representa:

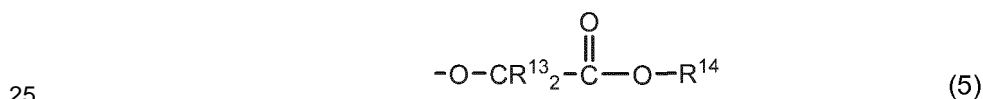
- 5 hidrógeno,
un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido,
un resto cicloalifático o resto arilo sustituido o no sustituido,
R⁸, o
un resto -(CH₂)_q-COOR⁹, siendo q un número entero de 2 a 10, en particular 2, y R⁹ representa un resto alquilo,
alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido, o un resto cicloalifático o resto arilo sustituido o no sustituido;

10 R⁸ representa un resto de la fórmula general (4):



- 15 en la que
R¹⁰ representa:
un resto alquilo, dado el caso, interrumpido por un heteroátomo;
cada R¹¹ representa independientemente:
un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido;
cada R¹² representa independientemente:

- 20 un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido,
un resto acilo; y
o un resto de la fórmula (5):



- en la que
cada R¹³ representa independientemente:

- 30 hidrógeno; o
un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido;

- R¹⁴ representa:
un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido; y o representa independientemente 0, 1 o 2, y m
35 representa independientemente 0 o 1 y n representa independientemente 0, 1, 2 o 3, ascendiendo la suma n + m como
máximo a 3.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para preparar los silanos de acuerdo con la invención.

- 40 Aparte de eso, la invención se refiere a composiciones curables que contienen un silano de acuerdo con la invención
y al menos un poliorganosiloxano, presentando el poliorganosiloxano al menos un grupo hidroxilo unido a un átomo de
silicio.

- 45 Por una «composición curable» se entiende una sustancia o una mezcla de varias sustancias que es curable por
medidas físicas o químicas. A este respecto, estas medidas físicas o químicas pueden consistir, por ejemplo, en el
suministro de energía en forma de calor, luz u otra radiación electromagnética, pero también en la puesta en contacto
más sencilla con humedad ambiental, agua o un componente reactivo. A este respecto, la composición se convierte
del estado inicial a un estado que presenta una mayor dureza.

- 50 Siempre que en la presente solicitud se haga referencia a pesos moleculares de oligómeros o polímeros, las
indicaciones se refieren, a no ser que se indique lo contrario, al peso promedio, es decir, al valor M_w, 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. Los
55 pesos moleculares de compuestos monoméricos se calculan considerando la respectiva fórmula aditiva y los pesos
moleculares conocidos de los átomos individuales.

- "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
60 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.

5 "Alquilo", como se usa en el presente documento, hace referencia a un hidrocarburo alifático saturado que incluye grupos de cadena recta y de cadena ramificada. Preferentemente, el grupo alquilo posee de 1 a 10 átomos de carbono (si se indica un intervalo numérico, por ejemplo, "1-10" en el presente documento, quiere decir que este grupo, en este caso, el grupo alquilo, puede poseer 1 átomo de carbono, 2 átomos de carbono, 3 átomos de carbono, etc. hasta incluir 10 átomos de carbono). En particular, en el caso del alquilo, puede tratarse de un alquilo intermedio, que posee de 5 a 6 átomos de carbono, o un alquilo inferior, que posee de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, iso-butilo, *terc.*-butilo, etc. Los restos alquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. "Sustituido", como se usa en este contexto, significa que uno o varios átomo(s) de carbono y/o átomo(s) de hidrógeno del resto alquilo están sustituidos por heteroátomos o grupos funcionales. Por la sustitución de uno o varios átomos de carbono por heteroátomos se obtienen grupos heteroalquilo en los cuales 1 o varios átomos de carbono están sustituidos por heteroátomos, en particular seleccionados de O, S, N y Si. Ejemplos de tales grupos heteroalquilo son, sin limitación, metoximetilo, etoxietilo, propoxipropilo, metoxietilo, isopentoxipropilo, etilaminoetilo, trimetoxipropilsililo, etc. Grupos funcionales que pueden sustituir átomos de hidrógeno se seleccionan en particular de =O, =S, -OH, -SH, -NH₂, -NO₂, -CN, -F, -Cl, -Br, -I, -OCN, -NCO, cicloalquilo C₃₋₈, arilo C₆₋₁₄, un anillo heteroarilo de 5-10 miembros, en el que de 1 a 4 átomos de anillo son independientemente nitrógeno, oxígeno o azufre, y un anillo heteroalíclico de 5-10 miembros, en el que de 1 a 3 átomos de anillo son independientemente nitrógeno, oxígeno o azufre.

"Alquenilo", como se usa en el presente documento, hace referencia a un grupo alquilo como se define en el presente documento, que consta de al menos dos átomos de carbono y al menos un enlace doble de carbono-carbono, por ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo o pentenilo y sus isómeros estructurales como 1- o 2-propenilo, 1-, 2-, o 3-butenilo, etc. Los grupos alquenilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Si están sustituidos, los sustituyentes están definidos como anteriormente para alquilo.

"Alquinilo", como se usa en el presente documento, hace referencia a un grupo alquilo como se define en el presente documento, que consta de al menos dos átomos de carbono y al menos un enlace triple de carbono-carbono, por ejemplo, etinilo (acetileno), propinilo, butinilo o pentinilo y sus isómeros estructurales como los que se han descrito anteriormente. Los grupos alquinilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Si están sustituidos, los sustituyentes están definidos como anteriormente para alquilo.

Un "resto cicloalifático" o "grupo cicloalquilo", como se usa en el presente documento, hace referencia a grupos monocíclicos o policíclicos (varios anillos que poseen átomos de carbono comunes), en particular de 3-8 átomos de carbono, en los cuales el anillo no posee ningún sistema de electrones pi completo conjugado, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclobutenilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, etc. Los grupos cicloalquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. "Sustituido", como se usa en este contexto, significa que uno o varios átomo(s) de hidrógeno del resto cicloalquilo están sustituidos por grupos funcionales. Grupos funcionales que pueden sustituir átomos de hidrógeno se seleccionan en particular de =O, =S, -OH, -SH, -NH₂, -NO₂, -CN, -F, -Cl, -Br, -I, -OCN, -NCO, alquilo C₁₋₁₀, alquenilo C₂₋₁₀, alquinilo C₂₋₁₀, cicloalquilo C₃₋₈, arilo C₆₋₁₄, un anillo heteroarilo de 5-10 miembros en el que de 1 a 4 átomos de anillo son independientemente nitrógeno, oxígeno o azufre, y un anillo heteroalíclico de 5-10 miembros en el que de 1 a 3 átomos de anillo son independientemente nitrógeno, oxígeno o azufre.

"Arilo", como se usa en el presente documento, hace referencia a grupos monocíclicos o policíclicos (es decir, anillos que tienen pares de átomos de carbono adyacentes), de en particular de 6 a 14 átomos de carbono, que poseen un sistema de electrones pi completo conjugado. Ejemplos de grupos arilo son fenilo, naftalinilo y antraceno. Los grupos arilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Si están sustituidos, los sustituyentes están definidos como anteriormente para cicloalquilo.

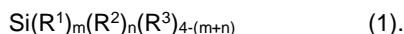
Un grupo "heteroarilo", como se usa en el presente documento, hace referencia a un anillo aromático monocíclico o policíclico (es decir, anillos que se dividen un par de átomos de anillo adyacentes), de en particular 5 a 10 átomos de anillo, siendo uno, dos, tres o cuatro átomos de anillo nitrógeno, oxígeno o azufre, y siendo el resto carbono. Ejemplos de grupos heteroarilo son piridilo, pirrolilo, furilo, tienilo, imidazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, pirazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,2,3-oxadiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,2,5-oxadiazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,3,4-triazinilo, 1,2,3-triazinilo, benzofurilo, isobenzofurilo, benzotienilo, benzotriazolilo, isobenzotienilo, indolilo, isoindolilo, 3H-indolilo, bencimidazolilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, quinolizínilo, quinazolinilo, ftalazinilo, quinoxalinilo, cinolinilo, naftiridinilo, quinolilo, isoquinolilo, tetrazolilo, 5,6,7,8-tetrahidroquinolilo, 5,6,7,8-tetrahidroisoquinolilo, purinilo, pteridinilo, piridinilo, pirimidinilo, carbazolilo, xantenilo o benzoquinolilo. Los grupos heteroarilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Si están sustituidos, los sustituyentes están definidos como anteriormente para cicloalquilo.

Un "resto heteroalíclico" o un "grupo heterocicloalquilo", como se usa en el presente documento, hace referencia a un anillo monocíclico o fusionado de 5 a 10 átomos de anillo, que contiene uno, dos o tres heteroátomos que se seleccionan de N, O y S, siendo el resto de los átomos de anillo carbono. Un grupo "heterocicloalquenilo" contiene adicionalmente uno o varios enlaces dobles. Sin embargo, el anillo no tiene ningún sistema de electrones pi completo

conjugado. Ejemplos de grupos heterocíclicos son pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina, imidazolina, tetrahidropiridazina, tetrahidrofurano, tiomorfolina, tetrahidropiridina, y similares. Los grupos heterocicloalquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Si están sustituidos, los sustituyentes están definidos como anteriormente para cicloalquilo.

5

Los silanos de acuerdo con la invención son silanos de la fórmula (1):



10 A este respecto, cada R^1 representa independientemente un resto alquilo, alqueno o alquino sustituido o no sustituido; un resto cicloalifático o resto arilo sustituido o no sustituido; o un resto heterocíclico o resto heteroarilo sustituido o no sustituido.

15 Preferentemente, cada R^1 , independientemente entre sí, representa un resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono, en particular metilo, etilo, propilo o isopropilo, un resto alquilo con 2 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono, en particular vinilo o alilo, o un resto arilo con 6 a 10 átomos de carbono, en particular fenilo.

20 Más preferentemente, cada R^1 , independientemente entre sí, representa metilo, vinilo o fenilo, de manera muy especialmente preferente metilo o vinilo.

En la fórmula (1), cada R^2 representa, independientemente entre sí, un resto de la fórmula general (2):



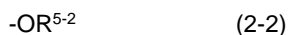
25

en la que
cada R^4 representa independientemente:

30 hidrógeno; o
un resto alquilo, alqueno o alquino sustituido o no sustituido; y

R^5 representa:
un resto alquilo, alqueno o alquino sustituido o no sustituido,
un resto de la fórmula general (2-2):

35



en la que
 R^{5-2} representa:
40 un resto alquilo, alqueno o alquino sustituido o no sustituido;
o un resto de la fórmula general (2-3):



45 en la que
 R^{5-3} representa:
un resto alquilo, alqueno o alquino sustituido o no sustituido.

50 En otras palabras, en el caso de R^2 , se trata de un resto de éster de ácido α -hidroxicarboxílico, un resto alcoxi o un resto aciloxi.

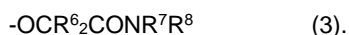
Preferentemente, cada R^2 , independientemente entre sí, representa un resto de la fórmula (2), representando uno de los restos R^4 hidrógeno y el segundo de los restos R^4 hidrógeno o un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente un resto alquilo no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono, en particular metilo, y/o, preferentemente y, representando R^5 un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente un resto alquilo no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente metilo o etilo.

60 Más preferentemente, cada R^2 , independientemente entre sí, representa un resto de la fórmula (2), representando uno de los restos R^4 hidrógeno y el segundo de los restos R^4 metilo, y representando R^5 etilo.

Como alternativa, al menos un R^2 representa un resto de la fórmula (2-2) o un resto de la fórmula (2-3), preferentemente un resto de la fórmula (2-2). A este respecto, R^{5-2} y R^{5-3} representan en cada caso preferentemente un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, en particular con 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente metilo o etilo.

5 En una forma de realización especial de la invención, cada R^2 , independientemente entre sí, representa un resto de la fórmula (2-2), representando R^{5-2} un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, en particular con 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente metilo o etilo.

10 En la fórmula (1), cada R^3 representa, independientemente entre sí, un resto de la fórmula general (3):



En otras palabras, en el caso de R^3 , se trata de un resto de amida de ácido α -hidroxicarboxílico.

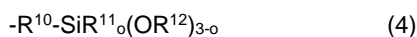
15 A este respecto, cada R^6 representa independientemente:

hidrógeno o
un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido;

20 R^7 representa:

hidrógeno,
un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido,
un resto cicloalifático o resto arilo sustituido o no sustituido,
25 R^8 , o
un resto $-(\text{CH}_2)_q\text{-COOR}^9$, siendo p un número entero de 2 a 10, en particular 2, y R^9 representa un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido, o un resto cicloalifático o resto arilo sustituido o no sustituido;

30 R^8 representa un resto de la fórmula general (4):



en la que

35 R^{10} representa:
un resto alquilo, dado el caso, interrumpido por un heteroátomo;
cada R^{11} representa independientemente:
un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido;
cada R^{12} representa independientemente:

40 un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido,
un resto acilo,
o un resto de la fórmula (5):



en la que

cada R^{13} representa independientemente:

50 hidrógeno; o
un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido;

R^{14} representa: un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido; y o representa independientemente 0, 1 o 2, y

55 m representa independientemente 0 o 1 y n representa independientemente 0, 1, 2 o 3, ascendiendo la suma $n + m$ como máximo a 3.

60 Preferentemente, uno de los restos R^6 representa hidrógeno y el segundo de los restos R^6 representa hidrógeno o un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente un resto alquilo no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono, en particular metilo.

R^7 representa preferentemente hidrógeno, un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente un resto alquilo no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, en particular con 1 a 4 átomos de carbono, en particular metilo, o R^8 .

65

R¹⁰ es preferentemente un resto alquilo de la fórmula -(CH₂)_p-, siendo p un número entero de 1 a 6, en particular 3.

Preferentemente, cada R¹¹, independientemente entre sí, representa un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente un resto alquilo no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, en particular con 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente metilo o etilo.

Preferentemente, cada R¹², independientemente entre sí, representa un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente un resto alquilo no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, en particular con 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente metilo o etilo.

Preferentemente, cada R¹³ representa hidrógeno o un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente un resto alquilo no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono, en particular metilo. Más preferentemente, uno de los restos R¹³ representa hidrógeno y el segundo de los restos R¹³ representa hidrógeno o un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente un resto alquilo no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono, en particular metilo.

Preferentemente, R¹⁴ representa un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente un resto alquilo no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente metilo o etilo.

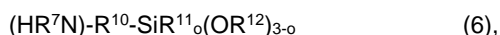
o representa 0, 1 o 2, preferentemente 0 o 1, más preferentemente 0.

Preferentemente, cada R³, independientemente entre sí, representa un resto de la fórmula (3), representando uno de los restos R⁶ hidrógeno y el segundo de los restos R⁶ hidrógeno o un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente un resto alquilo no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono, en particular metilo, R⁷ representa hidrógeno, un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente un resto alquilo no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, en particular con 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente metilo o etilo, y R⁸ representa un resto de la fórmula (4), siendo R¹⁰ un resto alquilo de la fórmula -(CH₂)_p-, siendo p un número entero de 1 a 6, en particular 3, cada R¹¹, independientemente entre sí, representa un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente un resto alquilo no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, en particular con 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente metilo o etilo, y cada R¹², independientemente entre sí, representa un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente un resto alquilo no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, en particular con 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente metilo o etilo, y o representa 0, 1 o 2, preferentemente 0 o 1.

Más preferentemente, cada R³, independientemente entre sí, representa un resto de la fórmula (3), representando uno de los restos R⁶ hidrógeno y el segundo de los restos R⁶ metilo, R⁷ representa hidrógeno o metilo, y R⁸ representa un resto de la fórmula (4), siendo R¹⁰ un resto alquilo de la fórmula -(CH₂)_p-, en el que p representa 3, cada R¹¹, independientemente entre sí, representa metilo o etilo, y cada R¹², independientemente entre sí, representa metilo o etilo, y o representa 0, 1 o 2, preferentemente 0 o 1, más preferentemente 0.

En la fórmula (1), n y m están seleccionados de manera que la suma de n + m ascienda como máximo a 3, es decir, el silano de la fórmula (1) contiene al menos un resto R³, es decir, al menos un resto de amida de ácido α-hidroxicarboxílico. A este respecto, n representa 0 o 1, preferentemente 1. m representa 0, 1, 2 o 3, preferentemente 0, 1 o 2, más preferentemente 2.

De manera incluso más preferente, los silanos de la fórmula (1) están seleccionados de compuestos que se obtienen por amidación selectiva de metil-tris(etilactato)silano, etil-tris(etilactato)silano, fenil-tris(etilactato)silano, vinil-tris(etilactato)silano, tetra(etilactato)silano o mezclas de los mismos con una amina de la fórmula (6):



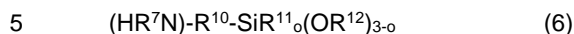
en la que o, R⁷, R¹⁰, así como cada R¹¹ y cada R¹², en cada caso independientemente entre sí, tienen los significados generales, preferentes y especialmente preferentes indicados anteriormente. De manera especialmente preferente, se trata de un producto de amidación de metil-tris(etilactato)silano, etil-tris(etilactato)silano, fenil-tris(etilactato)silano, vinil-tris(etilactato)silano, tetra(etilactato)silano o mezclas de los mismos con 3-aminopropiltrimetoxisilano y/o 3-aminopropiltriethoxisilano.

Además, el objeto de la invención es un procedimiento para preparar los silanos de acuerdo con la invención, en la que un silano de la fórmula (5),



en la que

m, así como cada R¹ y cada R², en cada caso independientemente entre sí, tienen los significados generales, preferentes y especialmente preferentes indicados anteriormente, con al menos un compuesto de aminosilano de la fórmula general (6):



en la que o, R⁷, R¹⁰, así como cada R¹¹ y cada R¹², en cada caso independientemente entre sí, tienen los significados generales, preferentes y especialmente preferentes indicados anteriormente, se hacen reaccionar entre sí.

10 A este respecto, preferentemente, la proporción molar de silano de la fórmula (5) respecto al compuesto de aminosilano de la fórmula general (6) se encuentra en 2 : 1 a 30 : 1, más preferentemente en 4 : 1 a 15 : 1.

15 Preferentemente, el silano de la fórmula (5) y el compuesto de aminosilano de la fórmula general (6) se hacen reaccionar a presión normal (1 bar) y a una temperatura de 40 a 80 °C, preferentemente de 50 a 80 °C, de manera especialmente preferente de 60 a 80 °C. Para ello, los eductos mencionados se agitan entre sí, preferentemente durante al menos 10 minutos, preferentemente al menos 30 minutos, más preferentemente al menos 60 minutos.

20 Otro objeto de la invención son composiciones curables que contienen al menos un silano de la fórmula (1) y al menos un poliorganosiloxano, presentando el poliorganosiloxano al menos un grupo hidroxilo unido a un átomo de silicio.

25 Las composiciones curables contienen el silano de la fórmula (1) preferentemente en una cantidad del 2 al 7 % en peso, más preferentemente en una cantidad del 4 al 6 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición. Si se utiliza una mezcla de varios silanos de la fórmula (1), las indicaciones de cantidad hacen referencia evidentemente a la cantidad total de silanos de la fórmula (1) en la composición.

30 Las composiciones curables contienen además al menos un poliorganosiloxano, que presenta al menos un grupo hidroxilo unido a un átomo de silicio. Preferentemente, el poliorganosiloxano presenta al menos dos grupos hidroxilo unidos a un átomo de silicio. Además, resulta preferente que el grupo hidroxilo o los grupos hidroxilo esté(n) unido(s) a átomos de silicio terminales. Si el poliorganosiloxano está ramificado, presenta un grupo hidroxilo preferentemente en cada extremo.

35 Preferentemente, en el caso del poliorganosiloxano que presenta al menos un grupo hidroxilo unido a un átomo de silicio, se trata de un polidiorganosiloxano, preferentemente un polidimetilsiloxano.

40 Por eso, preferentemente, como poliorganosiloxano que presenta al menos un grupo hidroxilo unido a un átomo de silicio, se emplea un poliorganosiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo, en particular un polidimetilsiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo. Resultan especialmente preferentes polidimetilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo que presentan una viscosidad cinemática a 25 °C de 5000 a 120 000 cSt, en particular de 10 000 a 100 000 cSt y más preferentemente de 50 000 a 90 000 cSt.

45 Las composiciones curables contienen el al menos un poliorganosiloxano que presenta al menos un grupo hidroxilo unido a un átomo de silicio preferentemente en una cantidad del 30 al 90 % en peso, más preferentemente en una cantidad del 40 al 60 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición. Si se utiliza una mezcla de varios poliorganosiloxanos, las indicaciones de cantidad hacen referencia evidentemente a la cantidad total de poliorganosiloxanos, que presenta al menos un grupo hidroxilo unido a un átomo de silicio, en la composición.

50 Las composiciones curables pueden contener el poliorganosiloxano que presenta al menos un grupo hidroxilo unido a un átomo de silicio, y el silano de la fórmula (1) como componentes separados. Sin embargo, del mismo modo, es posible que estos componentes estén presentes en forma de un prepolímero. En el caso del prepolímero, se trata de un producto de reacción de los dos componentes. Se conocen reacciones correspondientes y también se denominan encapsulado de grupos terminales (*endcapping*). Dado el caso, esto puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador, debiéndose mediar este selectivamente el encapsulado de grupos terminales sin curar simultáneamente el poliorganosiloxano. Catalizadores adecuados son, por ejemplo, ácidos, compuestos de litio orgánicos, como los que se describen, por ejemplo, en el documento EP 0 564 253 A1, aminas, óxidos inorgánicos, acetato de potasio, derivados de organotitanio, combinaciones de titanio/amina y combinaciones de ácido carboxílico/amina.

55 Si el poliorganosiloxano, que presenta al menos un grupo hidroxilo unido a un átomo de silicio, y el silano de la fórmula (1) están presentes como prepolímero, entonces las indicaciones de cantidad mencionadas anteriormente para el poliorganosiloxano, por una parte, y el silano, por otra parte, deben aplicarse aditivamente para el prepolímero. Por consiguiente, las composiciones curables contienen el prepolímero preferentemente en una cantidad del 32 al 97 % en peso, más preferentemente en una cantidad del 44 al 66 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición. Si se utiliza una mezcla de varios prepolímeros, las indicaciones de cantidad hacen referencia evidentemente a la cantidad total de prepolímeros en la composición.

65

Las composiciones de acuerdo con la invención se reticulán en presencia de humedad y, a este respecto, curan configurando enlaces Si-O-Si. Este curado puede acelerarse por la adición de un catalizador de curado adecuado.

5 Por eso, preferentemente, la composición curable contiene además al menos un catalizador de curado, en particular un compuesto de estaño.

A este respecto, se trata preferentemente de un compuesto organoestánico o de una sal de estaño inorgánica. En estos compuestos de estaño, el estaño está presente preferentemente de forma di- o tetravalente. Sales de estaño inorgánicas adecuadas son, por ejemplo, cloruro de estaño(II) y cloruro de estaño(IV). Sin embargo, como compuestos de estaño se emplean preferentemente compuestos organoestánicos (compuestos de organoestaño). Compuestos organoestánicos adecuados son, por ejemplo, los compuestos 1,3-dicarbonilo del estaño di- o tetravalente, por ejemplo, los acetilacetatos como di(acetilacetato) de di(n-butil)estaño(IV), di(acetilacetato) de di(n-octil)estaño(IV), di(acetilacetato) de (n-octil)(n-butil)estaño(IV); los dicarboxilatos de dialquilestaño(IV), por ejemplo, dilaurato de di-n-butilestaño, maleato de di-n-butilestaño, diacetato de di-n-butilestaño, dilaurato de di-n-octilestaño, diacetato de di-n-octilestaño o los dialcoxilatos correspondientes, por ejemplo, dimetóxido de di-n-butilestaño; óxidos del estaño tetravalente, por ejemplo, óxidos de dialquilestaño como, por ejemplo, óxido de di-n-butilestaño y óxido de di-n-octilestaño; así como los carboxilatos de estaño (II) como octoato de estaño (II) o fenolato de estaño (II).

20 Aparte de eso, son apropiados compuestos de estaño de silicato de etilo, maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dioctilo, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dioctilo, tales como, por ejemplo, di(metilmaleato) de di(n-butil)estaño (IV), di(butilmaleato) de di(n-butil)estaño (IV), di(metilmaleato) de di(n-octil)estaño (IV), di(butilmaleato) de di(n-octil)estaño (IV), di(iso-octilmaleato) de di(n-octil)estaño (IV); así como sulfuro de di(n-butil)estaño (IV), (n-butil)₂Sn(SCH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂CH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂CH₂COOCH₂CH₂OCOCH₂S), (n-butil)₂Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂, (n-octil)₂Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂, (n-octil)₂Sn(SCH₂COO-n-C₈H₁₇)₂.

30 Preferentemente, el compuesto de estaño está seleccionado de compuestos 1,3-dicarbonilo del estaño di- o tetravalente, dicarboxilatos de dialquilestaño (IV), dialcoxilatos de dialquilestaño (IV), óxidos de dialquilestaño (IV), carboxilatos de estaño (II) y mezclas de los mismos.

De manera especialmente preferente, el compuesto de estaño es un dicarboxilato de dialquilestaño (IV), en particular dilaurato de di-n-butilestaño o dilaurato de di-n-octilestaño.

35 Además de o en lugar de los compuestos de estaño mencionados, también pueden emplearse catalizadores de curado libres de estaño. Los compuestos de estaño muestran una actividad catalítica muy alta, pero se sospecha en parte que son perjudiciales para la salud. Por eso, en una forma de realización especial, las composiciones contienen exclusivamente catalizadores de curado libres de estaño, es decir, están libres de estaño.

40 Catalizadores de curado libres de estaño adecuados son, por ejemplo, compuestos organometálicos del hierro, en particular compuestos de 1,3-dicarbonilo del hierro tales como, por ejemplo, acetilacetato de hierro(III).

45 Como catalizadores de curado también pueden utilizarse haluros de boro tales como trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, triyoduro de boro o haluros de boro mixtos. Resultan especialmente preferentes complejos de trifluoruro de boro tales como, por ejemplo, dietileterato de trifluoruro de boro, que como líquidos son más fáciles de manejar que los haluros de boro gaseosos.

Aparte de eso, para la catálisis son adecuados generalmente aminas, heterociclos de nitrógeno y derivados de guanidina. Un catalizador especialmente adecuado de este grupo es 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno (DBU).

50 Aparte de eso, como catalizadores se utilizan preferentemente compuestos de titanio, de aluminio y de zircón, o mezclas de uno o varios catalizadores de uno o varios de los grupos que se acaban de mencionar. Por una parte, de esta manera también puede evitarse la utilización de compuestos de estaño; por otra parte, se puede conseguir una mejor adhesión a superficies orgánicas normalmente poco adherentes tales como, por ejemplo, acrilatos. Entre los catalizadores de titanio, de aluminio y de zircón, se utilizan preferentemente los catalizadores de titanio, puesto que con ellos se logran los mejores resultados de curado.

Como catalizadores de titanio son apropiados compuestos que presentan grupos hidroxilo y/o grupos alcoxi sustituidos o no sustituidos, así, alcóxidos de titanio de la fórmula general

60 $Ti(OR^z)_4$,

en la que R^z es un grupo orgánico, preferentemente un grupo hidrocarburo sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de C y los 4 grupos alcoxi -OR^z son iguales o distintos. Aparte de eso, uno o varios restos -OR^z pueden reemplazarse por grupos aciloxi -OCOR^z.

65

Del mismo modo, como catalizadores de titanio son apropiados alcóxidos de titanio, en los cuales uno o varios grupos alcoxi están reemplazados por un grupo hidroxilo o átomos de halógeno.

Aparte de eso, se pueden utilizar complejos de quelato de titanio.

5

También se pueden utilizar catalizadores de aluminio como catalizadores de curado, por ejemplo, alcóxidos de aluminio



10

en la que R^z tiene el significado anterior, es decir, un grupo orgánico, preferentemente un resto hidrocarburo sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de C y los tres restos R^z son iguales o distintos. En el caso de los alcóxidos de aluminio, uno o varios de los restos alcoxi pueden estar reemplazados por restos alcoxi $-\text{OC(O)}R^z$.

15

Aparte de eso, pueden utilizarse alcóxidos de aluminio, en los cuales uno o varios restos alcoxi están reemplazados por un grupo hidroxilo o átomos de halógeno.

De los catalizadores de aluminio descritos, resultan preferentes los alcoholatos de aluminio puros en cuanto a su estabilidad frente a la humedad y la curabilidad de las mezclas a las que se añaden. Además, resultan preferentes complejos de quelato de aluminio.

20

Como catalizadores de zircón son apropiados, por ejemplo: tetrametoxizircón, tetraetoxizircón.

Se utilizan incluso más preferentemente bis(etilacetoacetato) de diisopropoxizircón, (etilacetoacetato) de triisopropoxizircón y tris(etilacetoacetato) de isopropoxizircón.

25

Aparte de eso, pueden utilizarse, por ejemplo, acilatos de zircón.

También se pueden utilizar catalizadores de zircón halogenados.

30

Aparte de eso, también pueden utilizarse complejos de quelato de zircón.

Además, como catalizadores de curado pueden emplearse sales de ácidos carboxílicos de metales o incluso una mezcla de varias de tales sales, estando seleccionados estos de los carboxilatos de los siguientes metales: calcio, vanadio, hierro, zinc, titanio, potasio, bario, manganeso, níquel, cobalto y/o zircón.

35

De los carboxilatos, resultan preferentes los carboxilatos de calcio, vanadio, hierro, zinc, titanio, potasio, bario, manganeso y zirconio, puesto que presentan una alta actividad. Resultan especialmente preferentes los carboxilatos de calcio, vanadio, hierro, zinc, titanio y zirconio. Resultan incluso más preferentes los carboxilatos de hierro y de titanio.

40

Las composiciones curables contienen el catalizador de curado preferentemente en una cantidad del 0,01 al 2 % en peso, preferentemente en una cantidad del 0,05 al 2 % en peso, más preferentemente en una cantidad del 0,1 al 0,5 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición. Si se utiliza una mezcla de varios catalizadores de curado, las indicaciones de cantidad hacen referencia evidentemente a la cantidad total de catalizadores de curado en la composición.

45

Además de los componentes ya mencionados, las composiciones curables pueden contener aún uno o varios componentes adicionales, que pueden servir para influenciar selectivamente en propiedades determinadas de la composición curable y/o del producto curado.

50

Estos componentes adicionales pueden estar seleccionados, por ejemplo, del grupo que comprende plastificantes, estabilizadores, antioxidantes, cargas, diluyentes reactivos, agentes desecantes, agentes adhesivos, estabilizadores UV, agentes auxiliares reológicos y/o disolventes. A este respecto, tienen especial importancia los agentes adhesivos, plastificantes, cargas y estabilizadores que comprenden antioxidantes y estabilizadores UV.

55

Por eso, las composiciones curables contienen preferentemente al menos un componente adicional.

Por consiguiente, la composición curable de acuerdo con la invención puede contener además uno o varios agentes adhesivos. Por un agente adhesivo se entiende una sustancia que mejora las propiedades de adherencia de capas adhesivas sobre superficies.

60

Pueden utilizarse agentes adhesivos (taquificantes) habituales conocidos para el experto solos o como combinación de varios compuestos. 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,

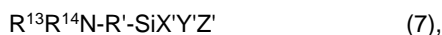
65

principalmente α - o β -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 copolímeros de terpenos y otros monómeros, por ejemplo, estirenos, α -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 agentes adhesivos en el sentido mencionado anteriormente, son adecuadas las resinas de colofonia y sus derivados, por ejemplo, sus ésteres o alcoholes.

Son especialmente adecuados los agentes adhesivos de silano, en particular alcoxisilanos, con un grupo funcional (adicional) como, por ejemplo, un grupo amino, un grupo mercapto, un grupo epoxi, un grupo carboxilo, un grupo vinilo, un grupo isocianato, un grupo isocianurato o un halógeno. Ejemplos son γ -mercaptopropiltrimetoxisilano, γ -mercaptopropiltriethoxisilano, γ -mercaptopropilmetildimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltriethoxisilano, γ -glicidoxipropilmetildimetoxisilano, β -carboxietiltriethoxisilano, β -carboxietilfenilbis(2-metoxietoxi)silano, N- β -(carboximetil)aminoetil- γ -aminopropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, γ -acriloxipropilmetiltriethoxisilano, γ -isocianatopropiltrimetoxisilano, γ -isocianatopropiltriethoxisilano, γ -isocianatopropilmetildietoxisilano, γ -isocianatopropilmetildimetoxisilano, tris(trimetoxisilil)isocianurato y γ -cloropropiltrimetoxisilano.

Resultan especialmente preferentes como agentes adhesivos en particular aminosilanos (alcoxisilanos aminofuncionales o aminoalquilalcoxisilanos), tales como, por ejemplo, γ -aminopropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltriethoxisilano, γ -aminopropiltriisopropoxisilano, γ -aminopropilmetildimetoxisilano, γ -aminopropilmetildietoxisilano, γ -(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, γ -(2-aminoetil)aminopropilmetildimetoxisilano, γ -(2-aminoetil)aminopropiltriethoxisilano, γ -(2-aminoetil)aminopropilmetildietoxisilano, γ -(2-aminoetil)aminopropiltriisopropoxisilano, N-fenil- γ -aminopropiltrimetoxisilano, N-bencil- γ -aminopropiltrimetoxisilano, y N-vinilbencil- γ -aminopropiltriethoxisilano, o aminosilanos oligoméricos, tales como, por ejemplo, alquilpolisiloxano modificado con grupos aminoalquilo (Dynasytan 1146).

Además, como agente adhesivo resulta preferente un silano de la fórmula general (7)



en la que

- R^{13} y R^{14} representan, independientemente entre sí, hidrógeno o restos alquilo C_1-C_8 ,
- R' es un resto hidrocarburo de dos enlaces que contiene, dado el caso, un heteroátomo, con 1-12 átomos de C, y
- X^i , Y^j , Z^k , independientemente entre sí, son restos alquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 o aciloxi C_1-C_8 , siendo al menos uno de los restos un resto o grupo alcoxi C_1-C_8 o aciloxi C_1-C_8 .

Naturalmente, los compuestos de este tipo presentan una alta afinidad respecto a los componentes poliméricos de unión de la composición curable de acuerdo con la invención, pero también respecto a una amplia gama de superficies polares así como no polares y, por este motivo, contribuyen a la configuración de una adhesión especialmente estable entre la composición del adhesivo o del sellador y los sustratos que van a pegarse o a estanqueizarse respectivamente.

En el caso del grupo de enlace R' , puede tratarse, por ejemplo, de un resto alquilo sustituido o no sustituido, de cadena lineal o ramificado o cíclico. El resto hidrocarburo puede ser saturado o insaturado. Dado el caso, como heteroátomo está contenido en este nitrógeno (N) u oxígeno (O). Preferentemente, R' es un resto hidrocarburo con 1 a 6 átomos de C, en particular con 1 a 3 átomos de C, por ejemplo, metileno o n-propileno.

Preferentemente, X^i , Y^j y Z^k , en cada caso independientemente entre sí, son un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi o un grupo etoxi. Más preferentemente, X^i , Y^j y Z^k son grupos alcoxi, en particular grupos metoxi. De manera incluso más preferente, el grupo $-SiX^iY^jZ^k$ es un grupo trimetoxi- o dimetoximetilsililo. Si X^i , Y^j y/o Z^k son un grupo aciloxi, este puede ser, por ejemplo, el grupo acetoxi $-OCO-CH_3$.

Más preferentemente, como agente adhesivo se emplea un compuesto de aminosilano de la fórmula general (6), como se ha descrito arriba. Por eso, este puede utilizarse tanto para preparar el silano de la fórmula (1), como asumir la función de un agente adhesivo en la composición curable.

Las composiciones curables contienen el agente adhesivo preferentemente en una cantidad de hasta el 20 % en peso, preferentemente en una cantidad del 0,05 al 4 % en peso, preferentemente en una cantidad del 0,1 al 2 % en peso, más preferentemente en una cantidad del 0,2 al 2 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición. Si se utiliza una mezcla de varios agentes adhesivos, las indicaciones de cantidad hacen referencia evidentemente a la cantidad total de agentes adhesivos en la composición.

Es concebible que la viscosidad de la composición curable sea demasiado alta para determinadas aplicaciones. Esto puede reducirse 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.

- 5 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.

10 Como diluyentes reactivos pueden utilizarse todos los compuestos que son miscibles con los otros componentes reduciendo la viscosidad y disponen al menos de un grupo reactivo con el polímero.

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).

15 Como diluyentes reactivos pueden utilizarse, por ejemplo, las siguientes sustancias: polialquilenglicoles reaccionados con isocianatosilanos (por ejemplo, Synalox 100-50B, empresa DOW), carbamatopropiltrimetoxisilano, alquiltrimetoxisilano, alquiltrietoxisilano, tales como metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano así como viniltrimetoxisilano (XL 10, empresa Wacker), viniltrietoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, octiltrimetoxisilano, tetraetoxisilano, vinildimetoximetilsilano (XL12, empresa Wacker), viniltrietoxisilano (GF56, empresa Wacker), viniltriacetoxisilano (GF62, empresa Wacker), isoociltrimetoxisilano (IO Trimethoxy), isoociltrietoxisilano (IO Trimethoxy, empresa Wacker), N-trimetoxisililmetil-O-metilcarbamatato (XL63, empresa Wacker), N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metilcarbamatato (XL65, empresa Wacker), hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoiltio-1-propiltrimetoxisilano e hidrolizados parciales de estos compuestos.

25 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.

30 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 polioliol, poliisocianato y alcoxisilano.

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

40 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.

45 Para preparar los diluyentes reactivos preferente, el componente de polioliol 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.

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

55 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, 3,3-bis-clorometiléter-4,4'-difenildiisocianato, 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 anteriormente. 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 composición curable, 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 composición descrita en el presente documento 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 C₄₋₁₆ 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, dialquiléter C₁₋₄ 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 dialquiléter de polietilen- 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 dimetildietilenglicol 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.

Preferentemente, la composición curable presenta al menos un plastificante, en particular un polidimetilsiloxano.

Las composiciones curables contienen el diluyente reactivo, el disolvente y/o el plastificante preferentemente en una cantidad del 1 al 50 % en peso, preferentemente en una cantidad de 10 al 40 % en peso, de forma particularmente preferente en una cantidad del 20 al 30 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición. Si se utiliza una mezcla de varios diluyentes reactivos, disolventes y/o plastificantes, las indicaciones de cantidad hacen referencia evidentemente a la cantidad total de diluyente reactivo, disolvente y/o plastificante en la composición.

Preferentemente, la composición curable contiene al menos un estabilizador, seleccionado de antioxidantes, estabilizadores UV y agentes desecantes.

Como antioxidantes se consideran todos los antioxidantes habituales. Están contenidos preferentemente hasta aproximadamente el 7 % en peso, en particular hasta aproximadamente el 5 % en peso.

La composición en el presente documento puede contener estabilizadores UV, que se utilizan preferentemente hasta aproximadamente el 2 % en peso, preferentemente de manera aproximada el 1 % en peso. 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.

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

10 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.

15 Como agentes desecantes son apropiados, por ejemplo, isocianatos.

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

25 Asimismo, como agentes desecantes son adecuados los diluyentes reactivos mencionados anteriormente, siempre que presenten un peso molecular (M_n) de menos de aproximadamente 5000 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 utilizado de acuerdo con la invención.

30 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.

35 Por regla general, las composiciones contienen aproximadamente del 0 a aproximadamente el 6 % en peso de agentes desecantes.

40 La composición descrita en el presente documento 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, talco, 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.

45 Los ácidos silícicos precipitados y/o pirogénicos presentan ventajosamente una superficie BET de 10 a 90 m²/g. Cuando se usan, no provocan ningún aumento adicional de la viscosidad de la composición de acuerdo con la invención, pero contribuyen a un refuerzo de la composición curada.

50 Del mismo modo, es concebible utilizar ácidos silícicos precipitados y/o pirogénicos con una mayor superficie BET, ventajosamente con 100 a 250 m²/g, en particular con 110 a 170 m²/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 composición descrita en el presente documento en cuanto a otros requisitos.

55 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.

60 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 65 80 000 mPas o incluso de 50 000 a 60 000 mPas.

Las cargas se utilizan preferentemente en una cantidad del 1 al 80 % en peso, más preferentemente del 2 al 20 % en peso, e incluso más preferentemente del 5 al 10 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición. Evidentemente, también pueden utilizarse mezclas de varias cargas. En este caso, las indicaciones de cantidad hacen referencia evidentemente a la cantidad total de carga en la composición.

La preparación de la composición curable puede realizarse por el mezclado sencillo del poliorganosiloxano que presenta al menos un grupo hidroxilo unido a un átomo de silicio, del silano de la fórmula (1) y, dado el caso, de los ingredientes adicionales. Esto puede suceder en unidades de dispersión adecuadas, por ejemplo, un mezclador de alta velocidad. A este respecto, preferentemente se presta atención a que la mezcla a ser posible no entre en contacto con humedad, que podría dar como resultado un curado prematuro indeseado. Medidas correspondientes se conocen suficientemente y comprenden, por ejemplo, el trabajo en atmósfera inerte, por ejemplo, bajo gas protector, y el secado/calentamiento de componentes individuales antes de que estos se adicione mezclando.

Un procedimiento de preparación preferente consiste en mezclar, en una primera etapa, el poliorganosiloxano que presenta al menos un grupo hidroxilo unido a un átomo de silicio, y el silano de la fórmula (1), pudiendo realizarse esto en presencia de al menos un aminosilano y al menos un plastificante, añadir en una segunda etapa, dado el caso, otros ingredientes a excepción del catalizador de curado y mezclar todos los componentes, y añadir en una tercera etapa finalmente un catalizador de curado y mezclar con los componentes restantes.

Además, el objeto de la invención es el uso de las composiciones de acuerdo con la invención como adhesivo, sellador o sustancia de recubrimiento.

La composición o preparación puede usarse como adhesivo, masa obturadora, emplaste y para la producción de piezas moldeadas. Otro ámbito de aplicación de las composiciones es el uso como emplaste para tacos, orificios o grietas.

Las composiciones y preparaciones 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.

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

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación del silano de la fórmula (1)

Se mezclaron 5,5 g de vinil-tris(etilactato)silano con 0,4 g de 3-aminopropiltriétoxosilano y se calentaron a 70 °C. La mezcla de reacción se agitó durante una hora a 70 °C. La investigación espectroscópica de RMN del producto de reacción demostró que se había producido la disociación de etanol y una amidación de restos etilactato. Resulta un silano de la fórmula (1).

Ejemplo comparativo 1 (VB1):

La composición comparativa VB1 se preparó a partir de las materias primas enumeradas en la tabla 1. Para ello, se dispusieron el polímero (polidimetilsiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo) y el plastificante con el agente de curado vinil-tris(etilactato)silano y 3-aminopropiltriétoxosilano y se agitaron durante 5 min y después se generó vacío durante 5 min. A continuación, se añadió bajo agitación el ácido silícico altamente disperso y la mezcla se evacuó al vacío. Por último, se agregaron los aminosilanos restantes y el catalizador y se integraron durante 10 min bajo vacío.

Ejemplo 2 (B2):

La composición de acuerdo con la invención B2 se preparó a partir de las materias primas enumeradas en la tabla 1. Para ello, en primer lugar, de acuerdo con el ejemplo 1, se preparó un silano de la fórmula (1) a partir de vinil-tris(etilactato)silano y 3-aminopropiltriétoxosilano y este, sin purificación intermedia, se mezcló con el polímero (polidimetilsiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo) y el plastificante, y la mezcla se agitó durante 5 min y después se generó vacío durante 5 min. A continuación, se añadió bajo agitación el ácido silícico altamente disperso y la mezcla se evacuó al vacío. Por último, se agregaron los aminosilanos restantes y el catalizador y se integraron durante 10 min bajo vacío.

Las formulaciones VB1 y B2 preparadas se examinaron en cuanto al tiempo de desprendimiento, dureza, elasticidad y alargamiento, así como con respecto a las propiedades de adherencia sobre distintos sustratos. Todos los ensayos se llevaron a cabo con la composición recién formulada y después de 4 y 12 semanas de envejecimiento a 40 °C/80 % de humedad ambiental relativa. Los resultados de la formulación comparativa VB1 están representados en la tabla 2; los resultados de la formulación de acuerdo con la invención B2 están representados en la tabla 3.

5 Una comparación de los resultados para la formulación comparativa VB1 y la formulación de acuerdo con la invención B2 demuestra que, con la utilización del silano de acuerdo con la invención, se puede lograr un comportamiento de curado mejorado (tiempos de desprendimiento más breves con profundidades de curado comparables a ligeramente mejoradas), y las propiedades mecánicas del producto curado son comparables. Además, con la utilización del silano de acuerdo con la invención, se puede lograr en todos los sustratos investigados en general una excelente adherencia (Cf1), mientras que la formulación comparativa muestra debilidades en el caso del pegado de aluminio y madera.

Tabla 1

	VB1	B2
Materias primas	% en peso	% en peso
Polidimetilsiloxano terminado en α,ω -dihidroxi con viscosidad de 80 000 cST	49,2	49,2
Polidimetilsiloxano con viscosidad de 1000 cST (plastificante)	36,4	36,4
Vinil-tris(etilactato)silano	5,5	
3-aminopropiltriethoxisilano	0,4	
Silano de la fórmula (1) (se mezclaron vinil-tris(etilactato)silano y 3-aminopropiltriethoxisilano en una relación de peso de 55:4 y se hicieron reaccionar durante 1 h a 70 °C)		5,9
Ácido silícico altamente disperso	7,4	7,4
Aminosilano (mezcla de I) bis[(3-trimethoxisilil)propil]amina y II) producto de reacción de 3-(N,N-dimetilamino)propiltriethoxisilano y polidimetilsiloxano terminado en OH, estando presentes I) y II) en una relación de peso de 15:7)	0,85	0,85
Catalizador de curado (dilaurato de di-n-butilestano (DBTL))	0,25	0,25

10

Tabla 2: Propiedades de la formulación comparativa VB1

Formulación VB1	Fresca	4 semanas de almacenamiento al 40 % de humedad ambiental relativa y 80 °C	12 semanas de almacenamiento al 40 % de humedad ambiental relativa y 80 °C
Tiempo de desprendimiento (min)	7	20	30
Shore A 1d	15	13	8
Shore A 7d	25	22	22
Profundidad de curado (mm/24 h)	4,1	4,2	4,2
Módulo de elasticidad al 100 % (N/mm ²)	0,31	n.d.	0,24
Fuerza de rotura (N/mm ²)	1,2	n.d.	1,2
Alargamiento de rotura (%)	548	n.d.	574
Adherencia			
PVC	Cf1	Cf1	Cf1
Latón	Cf1	Cf1	Cf1
Vidrio	Cf1	Cf1	Cf1
Aluminio (E6EV1)	Af1	Af2	Af2
Baldosa	Cf1	Cf1	Cf1
GFK	Cf1	Cf1	Cf1
Madera	Cf1	Af1	Af2
n.d.: no determinado			
GFK: plástico reforzado con fibra de vidrio			

Tabla 3: Propiedades de la formulación de acuerdo con la invención B2

Formulación B2	Fresca	4 semanas de almacenamiento al 40 % de humedad ambiental relativa y 80 °C	12 semanas de almacenamiento al 40 % de humedad ambiental relativa y 80 °C
Tiempo de desprendimiento (min)	6	8	18
Shore A 1d	14	13	7
Shore A 7d	25	22	20
Profundidad de curado (mm/24 h)	4,0	4,5	4,3
Módulo de elasticidad al 100 % (N/mm ²)	0,29	n.d.	0,24

ES 2 717 522 T3

Formulación B2	Fresca	4 semanas de almacenamiento al 40 % de humedad ambiental relativa y 80 °C	12 semanas de almacenamiento al 40 % de humedad ambiental relativa y 80 °C
Fuerza de rotura (N/mm ²)	1,1	n.d.	0,9
Alargamiento de rotura (%)	523	n.d.	443
Adherencia			
PVC	Cf1	Cf1	Cf1
Latón	Cf1	Cf1	Cf1
Vidrio	Cf1	Cf1	Cf1
Aluminio (E6EV1)	Cf1	Cf1	Cf1
Baldosa	Cf1	Cf1	Cf1
GFK	Cf1	Cf1	Cf1
Madera	Cf1	Cf1	Cf1
n.d.: no determinado			
GFK: plástico reforzado con fibra de vidrio			

Medición del tiempo de desprendimiento:

- 5 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:

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

Medición de la profundidad de curado:

- 20 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):

- 25 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.

- 30 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.

- 35 Realización: De la masa 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 antes de la medición. 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 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 50 mm/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.

ES 2 717 522 T3

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

Medición de las propiedades de adherencia:

- 5 Para evaluar las propiedades de adherencia de las composiciones sobre un sustrato, se procede como sigue:
- 10 Antes de la aplicación de la composición, los subsuelos no absorbentes se purifican con una mezcla de disolvente de acetona e isopropanol (relación de mezcla de 1:3). A continuación, se aplican respectivamente 3 cordones de pegado (aproximadamente 1,5 cm de anchura y aproximadamente 3 mm de grosor) de la masa que va a investigarse sobre el sustrato que va a comprobarse. La adherencia de la masa se evalúa respectivamente tras 2 semanas de almacenamiento inicial en atmósfera normal ($23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) y ($50 \pm 5 \%$ de humedad ambiental relativa). Para ello, en cada caso un cordón de soldadura se despega del sustrato aproximadamente 1 cm con una cuchilla. Al tirar de esta pieza en un ángulo de aproximadamente 90° , se intenta desprender completamente el cordón de soldadura. Se evalúa la rotura entre la masa obturadora y el sustrato. A este respecto, se diferencia entre:

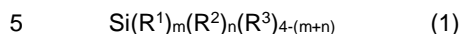
Af = fallo de adhesión

Cf = fallo de cohesión

- 20 Distinción adicional en notas de 1 a 3: 1 = "adherencia considerable" a 3 = "ninguna adherencia"

REIVINDICACIONES

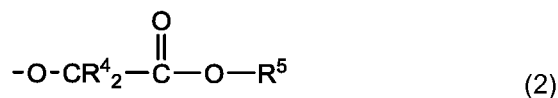
1. Silano de la fórmula (1),



en la que
cada R^1 representa independientemente:

10 un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido;
un resto cicloalifático o resto arilo sustituido o no sustituido;
un resto heteroalifático o resto heteroarilo sustituido o no sustituido;

15 cada R^2 representa independientemente un resto de la fórmula general (2):



en la que
cada R^4 representa independientemente:

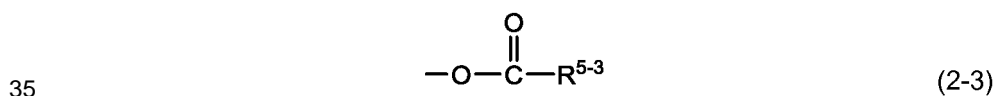
20 hidrógeno; o
un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido;

R^5 representa:

25 un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido;
un resto de la fórmula general (2-2):

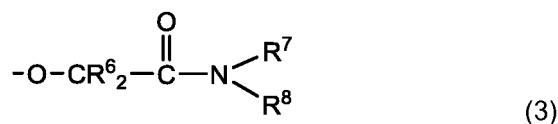


30 en la que
 R^{5-2} representa:
un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido;
o un resto de la fórmula general (2-3):



en la que
 R^{5-3} representa:

40 un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido;
cada R^3 representa independientemente un resto de la fórmula general (3):



en la que
45 cada R^6 representa independientemente:

hidrógeno o
un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido;

50 R^7 representa:

hidrógeno,
un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido,
un resto cicloalifático o resto arilo sustituido o no sustituido,
55 R^8 , o

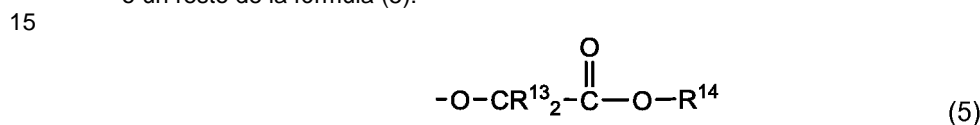
un resto $-(\text{CH}_2)_q-\text{COOR}^9$, siendo q un número entero de 2 a 10, en particular 2, y R^9 representa un resto alquilo,
alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido, o un resto cicloalifático o resto arilo sustituido o no sustituido;

R⁸ representa un resto de la fórmula general (4):



- 5 en la que
 R¹⁰ representa:
 un resto alquilo, dado el caso, interrumpido por un heteroátomo;
 cada R¹¹ representa independientemente:
 un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido;
 10 cada R¹² representa independientemente:

un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido,
 un resto acilo;
 o un resto de la fórmula (5):



- en la que
 20 cada R¹³ representa independientemente:

hidrógeno; o
 un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido;

- R¹⁴ representa:
 25 un resto alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido; y
 o representa independientemente 0, 1 o 2, y
 m representa independientemente 0 o 1 y n representa independientemente 0, 1, 2 o 3, ascendiendo la suma n + m
 como máximo a 3.

- 30 2. Silano de acuerdo con reivindicación 1, caracterizado por que cada R¹, independientemente entre sí, representa un
 resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, en particular metilo, etilo, propilo o isopropilo, o un resto alquilo con 2 a
 10 átomos de carbono, en particular vinilo o alilo.

- 35 3. Silano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que cada R²,
 independientemente entre sí, representa un resto de la fórmula (2), representando uno de los restos R⁴ hidrógeno y el
 segundo de los restos R⁴ hidrógeno o un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, en
 particular metilo, y/o representando R⁵ un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, en
 particular con 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente metilo o etilo.

- 40 4. Silano de acuerdo con reivindicación 1, caracterizado por que cada R², independientemente entre sí, representa un
 resto de la fórmula (2-2), representando R⁵⁻² un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono,
 en particular con 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente metilo o etilo.

- 45 5. Silano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que cada R³,
 independientemente entre sí, representa un resto de la fórmula (3), representando uno de los restos R⁶ hidrógeno y el
 segundo de los restos R⁶ hidrógeno o un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, en
 particular metilo.

- 50 6. Silano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que cada R³,
 independientemente entre sí, representa un resto de la fórmula (3), en la que R⁷ representa hidrógeno, un resto alquilo
 sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, en particular con 1 a 4 átomos de carbono, o R⁸.

- 55 7. Silano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que cada R³,
 independientemente entre sí, representa un resto de la fórmula (3), en la que R⁸ representa un resto de la fórmula (4),
 siendo R¹⁰ un resto alquilo de la fórmula -(CH₂)_p-, siendo p un número entero de 1 a 6, en particular 3.

- 60 8. Silano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que cada R³,
 independientemente entre sí, representa un resto de la fórmula (3), en la que R⁸ representa un resto de la fórmula (4),
 en la que cada R¹¹, independientemente entre sí, representa un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10
 átomos de carbono, en particular con 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente metilo o etilo, y/o cada R¹²,
 independientemente entre sí, representa un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, en
 particular con 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente metilo o etilo.

9. Silano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que cada R^3 , independientemente entre sí, representa un resto de la fórmula (3), en la que R^8 representa un resto de la fórmula (4), en la que o representa 0 o 1, preferentemente 0.

5 10. Silano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que m representa 0 o 1, preferentemente 1, y/o n representa 0, 1 o 2, preferentemente 2.

11. Procedimiento para preparar un silano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que un silano de la fórmula (5),

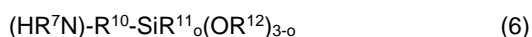
10



en la que

15 m, así como cada R^1 y cada R^2 , en cada caso independientemente entre sí, que tienen los significados indicados en la reivindicación 1,

con al menos un compuesto de aminosilano de la fórmula general (6):



20 en la que o, R^7 , R^{10} , así como cada R^{11} y cada R^{12} , en cada caso independientemente entre sí, que tienen los significados indicados en la reivindicación 1, se hacen reaccionar entre sí.

25 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que la proporción molar de silano de la fórmula (5) respecto al compuesto de aminosilano de la fórmula general (6) se encuentra en 2 : 1 a 30 : 1, preferentemente en 4 : 1 a 15 : 1.

30 13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 11 a 12, caracterizado por que el silano de la fórmula (5) y el compuesto de aminosilano de la fórmula general (6) se agitan a presión normal (1 bar) y a una temperatura de 40 a 80 °C, preferentemente de 50 a 80 °C, de manera especialmente preferente de 60 a 80 °C, durante al menos 10 minutos, preferentemente al menos 30 minutos, más preferentemente al menos 60 minutos.

35 14. Composición curable que contiene al menos un silano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 10 y al menos un poliorganosiloxano, presentando el poliorganosiloxano al menos un grupo hidroxilo unido a un átomo de silicio.

15. Composición curable de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizada por que contiene además al menos un catalizador de curado, en particular un compuesto de estaño.