

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 475**

51 Int. Cl.:

C08G 77/38 (2006.01)

C08G 77/395 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2016 PCT/EP2016/070022**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.03.2017 WO17036892**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2016 E 16762746 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3344684**

54 Título: **Procedimiento para la producción de compuestos de organosilicio que presentan grupos organiloxi**

30 Prioridad:

31.08.2015 DE 102015216598

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

24.09.2019

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:

**PRASSE, MARKO y
OSTENDORF, DETLEV**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 725 475 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

Procedimiento para la producción de compuestos de organosilicio que presentan grupos organiloxi

La presente invención se refiere a compuestos de organosilicio que presentan grupos organiloxi, a un procedimiento para su producción, y a la producción de masas reticulables a temperatura ambiente bajo eliminación de alcoholes para dar elastómeros, las denominadas masas RTV-1.

Desde hace tiempo son conocidos procedimientos para la producción de masas reticulables a temperatura ambiente en el caso de admisión de agua. Típicamente, tales masas contienen en lo esencial organopolisiloxanos con al menos dos restos hidrolizables, como grupos alcoxi, reticulantes con al menos tres restos hidrolizables, como grupos alcoxi, y catalizadores, como por ejemplo compuestos de organoestaño o de organotitanio. Los siloxanos bloqueados en posición terminal empleados como polímeros básicos se producen en este caso mediante la denominada "protección de grupos terminales". La protección de grupos terminales es esencial para la producción de masas de RTV-1 reticulables bajo eliminación de alcoholes. La protección de grupos terminales se puede realizar de diferentes maneras, siendo frecuentemente necesario acelerar la reacción de protección de grupos terminales con ayuda de catalizadores por motivos de rentabilidad. Sobre el empleo de sistemas catalizadores apropiados remítase a los documentos EP-B-1 107 788 y EP-B-1 964 872, así como a los inconvenientes de los procedimientos para la protección de grupos terminales descritos en los mismos: los tiempos de reacción son generalmente muy largos, de modo que son necesarias temperaturas más elevadas que las temperaturas que se producen habitualmente en la producción de la mezcla; además, los ácidos o bases empleados, o bien las altas concentraciones de catalizador requeridas, se deben desactivar y/o eliminar en un paso de trabajo adicional; muchos sistemas tienden al amarilleamiento o son estables solo en determinadas formulaciones.

En el documento US-A-3,151,099 se emplean compuestos de organititanio como catalizador para la producción de enlaces de siloxano a partir de silanol y alcoxisil(ox)anos; otra posibilidad de catálisis de reacción de protección de grupos terminales con compuestos de quelato de aluminio se muestra en el documento GB-A-2 144 758. El inconveniente del empleo de catalizadores de aluminio o titanio para la reacción de protección de grupos terminales consiste en que, durante la protección de grupos terminales, éstos provocan una gelificación acompañada de un fuerte aumento de viscosidad de la mezcla polimérica. En el documento EP-B-1 107 788 se describe un método para la reducción de la viscosidad, añadiéndose metanol durante la reacción de protección de grupos terminales con titanato de tetraalquilo, después de haberse iniciado la gelificación y el aumento de viscosidad. No obstante, este procedimiento requiere tiempos de protección de grupos terminales largos en condiciones normales, es decir, temperatura ambiente y presión ambiental, además no se impide el aumento de viscosidad no deseado, de modo que este procedimiento no ofrece una solución practicable para el empleo a escala de producción. El documento EP-B-1 964 872 describe la combinación de quelato de cinc con compuestos de nitrógeno básicos o alcohol como sistema catalizador de protección de grupos terminales para la producción de polidimetilsiloxanos terminados con alcoxi a temperatura ambiente. Por una parte, este procedimiento tiene el inconveniente de que, para la catálisis de la reacción de protección de grupos terminales, es necesaria una materia prima adicional en forma de un compuesto de metal pesado nocivo, por otra parte, también el intervalo de tiempo para la reacción de protección de grupos terminales es muy largo, lo que hace que este procedimiento sea poco rentable para un empleo a escala de producción. En el documento US-A-2011/0 046 299 se emplea una disolución de hidróxido de litio en metanol como catalizador de protección de grupos terminales, y se describen guanidinas sustituidas con sililo como catalizadores para la reacción de reticulación. No obstante, estos sistemas tienen el inconveniente de que las pastas no vulcanizadas presentan una menor estabilidad al almacenamiento, en especial a temperatura más elevada.

En el documento EP-B-0 813 570 se describe la protección de grupos terminales in situ con ortofosfatos y/o polifosfatos en combinación con carbonato de calcio. Para la estabilización y mejora de la estabilidad al almacenamiento de masas de RVT-1, el documento EP-B-1 448 695 describe el empleo de un compuesto de fósforo que presenta el grupo P=O, que está unido al compuesto de estaño como catalizador mediante coordinación a través de su grupo P=O. No obstante, en este caso no se emplean bases para la producción de compuestos de organosilicio que presentan grupos organiloxi.

Es objeto de la invención un procedimiento para la producción de composiciones que contienen compuestos de organosilicio que presentan grupos organiloxi, caracterizado por que,

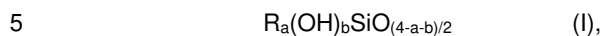
en un primer paso,

se mezcla un compuesto orgánico de silicio (E) que presenta al menos un grupo silanol con un compuesto (B) que contiene al menos dos grupos organiloxi en presencia de base (C1) seleccionada a partir de guanidinas, amidinas y bases que contienen litio, y se deja reaccionar, y,

en un segundo paso,

se combina la mezcla de reacción obtenida de este modo con un compuesto de fósforo (C3) que presenta un grupo P=O.

En el caso del compuesto orgánico de silicio (E) que presenta grupos silanol empleado según la invención se trata preferentemente de aquellos que contienen las unidades de la fórmula



significando

R restos hidrocarburo iguales o diferentes unidos a través de SiC, en caso dado sustituidos,

a 0, 1, 2 o 3, preferentemente 1 o 2, y

10 b 0, 1 o 2, preferentemente 0 o 1,

con la condición de que la suma de a+b sea ≤ 4 y por molécula esté presente al menos una unidad de la fórmula (I) con b diferente a 0.

15 En el caso de los compuestos de organosilicio (E) empleados según la invención se puede tratar tanto de silanos, es decir, compuestos de la fórmula (I) con a+b=4, como también de siloxanos, es decir, compuestos que contienen unidades de la fórmula (I) con a+b ≤ 3 . En el caso de los compuestos de organosilicio empleados según la invención se trata preferentemente de organopolisiloxanos, en especial de aquellos que están constituidos por unidades de la fórmula (I).

En el ámbito de la presente invención, en el concepto organopolisiloxanos deben estar comprendidos concomitantemente siloxanos tanto poliméricos, oligoméricos, como también diméricos.

20 Son ejemplos de R restos alquilo, como restos metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, 1-n-butilo, 2-n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, neo-pentilo, terc-pentilo; restos hexilo, como el resto n-hexilo, restos heptilo, como el resto n-heptilo; restos octilo, como el resto n-octilo y restos iso-octilo, como el resto 2,2,4-trimetilpentilo; restos nonilo, como el resto n-nonilo; restos decilo, como el resto n-decilo; restos dodecilo, como el resto n-dodecilo, restos octadecilo, como el resto n-octadecilo; restos cicloalquilo, como el resto ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y
25 metilciclohexilo; restos alquenilo, como el resto vinilo, 1-propenilo y 2-propenilo; restos arilo, como el resto fenilo, naftilo, antrilo y fenantrilo; restos alcarilo, como restos o-, m-, p-tolilo; restos xililo y restos etilfenilo; y restos aralquilo, como el resto bencilo, el resto α - y β -feniletilo.

30 Son ejemplos de restos R sustituidos restos alquilo halogenado, como el resto 3,3,3-trifluor-n-propilo, el resto 2,2,2,2',2',2'-hexafluorisopropilo, el resto heptafluorisopropilo y restos arilo halogenado, como el resto o-, m- y p-clorofenilo, así como restos propilo gamma-funcionalizados, como el resto 3-aminopropilo, el resto 3-(2-aminoetil)aminopropilo, el resto 3-glicidiloxipropilo, el resto 3-mercaptopropilo y el resto 3-metacriloxipropilo.

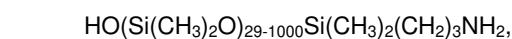
35 De modo especialmente preferente, en el caso del resto R se trata de restos hidrocarburo con 1 a 18 átomos de carbono, que están sustituidos, en caso dado, con átomos de halógeno, grupos amino, grupos éter, grupos éster, grupos epoxi, grupos mercapto, grupos ciano o restos (poli)glicol, estando constituidos estos últimos por unidades oxietileno y/u oxipropileno. De modo especialmente preferente, en el caso del resto R se trata de restos hidrocarburo con 1 a 8 átomos de carbono, en especial del resto metilo.

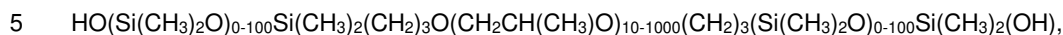
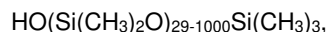
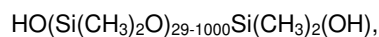
En el caso del compuesto orgánico de silicio (E) se trata preferentemente de compuestos de organosilicio que presentan al menos dos grupos silanol.

40 En el caso del compuesto orgánico de silicio (E) se trata preferentemente de organopolisiloxanos esencialmente lineales.

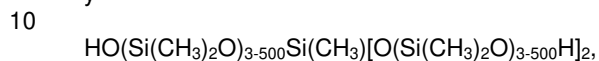
Los polímeros de la fórmula (I) empleados según la invención tienen una viscosidad dinámica preferentemente de 10^2 a 10^8 mPa·s, de modo especialmente preferente de 1 000 a 350 000 mPa·s, respectivamente a 25°C.

Son ejemplos de compuestos de organosilicio (E) empleados según la invención:





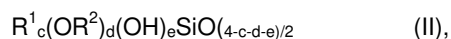
y



siendo preferentes $\text{HO}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{30-1000}\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OH}).$

El componente (E) son productos comerciales, o bien son obtenibles según procedimientos comunes en la química.

15 En el caso del compuesto (B) que presenta grupos organiloxi empleado según la invención se trata preferentemente de aquellos que contienen unidades de la fórmula



significando

20 R^1 restos hidrocarburo iguales o diferentes, unidos a través de SiC, pudiendo ser

R^2 iguales o diferentes, y significar un resto hidrocarburo, que puede estar sustituido con átomos de oxígeno, siendo

c 0, 1, 2 o 3,

d 0, 1, 2, 3 o 4, y

e 0 o 1, preferentemente 0,

25 con la condición de que la suma de c+d+e sea ≤ 4 , y por molécula estén presentes al menos dos restos $-\text{OR}^2$.

En el caso del compuesto (B) se trata preferentemente de compuestos de organosilicio que presentan al menos tres grupos organiloxi.

30 En el caso del compuesto (B) empleado según la invención se puede tratar tanto de silanos, es decir, compuestos de la fórmula (II) con c+d+e=4, como también de siloxanos, es decir, compuestos que contienen unidades de la fórmula (II) con c+d+e ≤ 3 . En el caso de los compuestos (B) empleados según la invención se trata preferentemente de silanos de la fórmula (II), siendo d entonces preferentemente 3 o 4.

Son ejemplos de restos R^1 los ejemplos de restos hidrocarburo indicados para el resto R.

En el caso del resto R^1 se trata preferentemente de un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, 1-n-butilo, 2-n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, fenilo y vinilo, siendo especialmente preferentes el resto metilo y vinilo.

35 Son ejemplos de restos R^2 los ejemplos de restos hidrocarburo indicados para el resto R.

En el caso del resto R^2 se trata preferentemente del resto metilo, etilo e iso-propilo, de modo especialmente preferente del resto metilo y etilo, en especial del resto metilo.

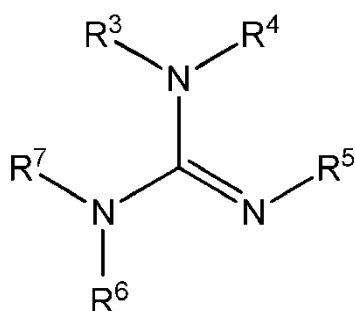
40 Son ejemplos del compuesto (B) empleado según la invención metiltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, tetrametoxisilano, viniltrimetoxisilano, metilvinildimetoxisilano, metiltrietoxisilano, tetraetoxisilano, feniltrimetoxisilano, n-butiltrimetoxisilano, iso-butiltrimetoxisilano y terc-butiltrimetoxisilano, así como sus hidrolizados parciales, siendo especialmente preferentes metiltrimetoxisilano, tetrametoxisilano, viniltrimetoxisilano, metilvinildimetoxisilano, metiltrietoxisilano, tetraetoxisilano o n-butiltrimetoxisilano preferentemente, así como metiltrimetoxisilano, tetrametoxisilano, viniltrimetoxisilano, tetraetoxisilano o n-butiltrimetilsiloxano.

El componente (B) son productos comerciales, o bien obtenibles según procedimientos comunes en la química.

En el caso del procedimiento según la invención, el componente (B) se emplea en cantidades molares preferentemente de 2 a 100, de modo especialmente preferente 5 a 50, referido respectivamente a 1 mol de grupos OH unidos a través de Si en el compuesto (E).

5 En el caso de las bases (C1) empleadas según la invención se trata preferentemente de aquellas con un valor de pH de al menos 11,0, de modo especialmente preferente de al menos 12,0. En este caso, el valor de pH se mide en disolución 0,05 M en una mezcla de 10 partes en peso de etanol y 3 partes en peso de agua a 20°C y a la presión de la atmósfera circundante, preferentemente 1013 hPa, con un pH-metro de la firma Mettler Toledo de CH-Schwerzenbach, tipo SevenCompact S220 y un electrodo de pH de tipo InLab® Expert Pro ISM.

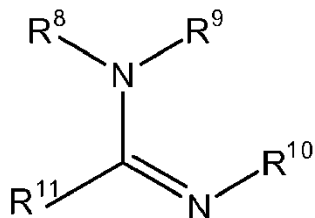
10 En el caso de las guanidinas (C1), empleadas según la invención en caso dado, se trata de aquellas de la fórmula



(III),

15 significando R³, R⁴, R⁵, R⁶, y R⁷, respectivamente de modo independiente entre sí, un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido.

En el caso de las amidinas (C1), empleadas según la invención en caso dado, se trata de aquellas de la fórmula



(IV),

20 significando R⁸, R⁹, R¹⁰, y R¹¹, respectivamente de modo independiente entre sí, un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido.

25 Son ejemplos de restos hidrocarburo R³, R⁴, R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹¹, respectivamente de modo independiente entre sí, un átomo de hidrógeno y los ejemplos indicados para el resto R. Si en el caso de R³, R⁴, R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹¹ se trata de restos hidrocarburo sustituidos, como sustituyentes son preferentes, respectivamente de modo independiente entre sí, átomos de halógeno, grupos amino, grupos éter, grupos éster, grupos epoxi, grupos mercapto, grupos ciano o restos (poli)glicol, estando constituidos estos últimos por unidades oxietileno y/u oxipropileno.

30 Aunque en las fórmulas (III) y (IV) no se exprese, dos o más restos R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷, o bien R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹¹ pueden representar conjuntamente también un resto hidrocarburo di- o polifuncional, en caso dado sustituido, con 2 a 8 átomos de carbono.

Si en el caso de los restos hidrocarburo di- o polifuncionales se trata de un resto hidrocarburo sustituido con un heteroátomo, el heteroátomo es preferentemente oxígeno, nitrógeno o azufre, de modo especialmente preferente

nitrógeno u oxígeno. El resto hidrocarburo puede contener también varios heteroátomos. A modo de ejemplo, R⁴ y R⁵, R³ y R⁷, R⁹ y R¹⁰, pueden formar conjuntamente un anillo, como en azolidina, azinano, 1,3-diazinano, azepano, 1,4,5,6-tetrahidropirimidina, 4,5-dihidro-1H-imidazol, imidazol, imidazolidina, azocano, 1,3-diazepano o 4,5,6,7-tetrahidro-1H-1,3-diazepina.

- 5 En el caso de los restos R³, R⁴, R⁵ y R⁷ se trata de un átomo de hidrógeno, grupos fenilo, grupos butilo o grupos metilo o grupos propenilo, en tanto dos de los citados restos formen conjuntamente un anillo, de modo especialmente preferente un átomo de hidrógeno o grupos metilo o grupos propileno, en tanto dos de los citados restos formen conjuntamente un anillo.

- 10 En el caso del resto hidrocarburo R⁶ se trata preferentemente de un átomo de hidrógeno o restos hidrocarburo con 1 a 18 átomos de carbono, que están sustituidos, en caso dado, con grupos hidroxí, átomos de halógeno, grupos amino grupos éter, grupos éster, grupos epoxi, grupos mercapto, grupos ciano o restos (poli)glicol, estando constituidos estos últimos por unidades oxietileno y/u oxipropileno.

- 15 En el caso de los restos R⁹ y R¹⁰ se trata preferentemente de un átomo de hidrógeno, grupos metilo o un resto hidrocarburo difuncional, en caso dado sustituido, pudiendo formar los restos R⁹ y R¹⁰ conjuntamente un anillo, de modo especialmente preferente un resto hidrocarburo funcional, como el resto propileno, formando los restos R⁹ y R¹⁰ un anillo.

- 20 En el caso de los restos R⁸ y R¹¹ se trata de un átomo de hidrógeno, grupos metilo, o un resto hidrocarburo difuncional, en caso dado sustituido, pudiendo formar los restos individuales un anillo en este caso, de modo especialmente preferente un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo difuncional, pudiendo formar los restos individuales conjuntamente un anillo.

En el caso de las guanidinas (C1) se trata de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 1-n-butilguanidina, 1,3-difenilguanidina y N,N,N',N'-tetrametilguanidina, de modo especialmente preferente 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno y 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, en especial 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno.

- 25 En el caso de las amidinas (C1) se trata preferentemente de 1,2-dimetil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina, 1,4,5,6-tetrahidropirimidina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) y 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), de modo especialmente preferente 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno y 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno.

- 30 En el caso de las bases que contienen litio (C1), empleadas según la invención en caso dado, se puede tratar de hidróxido de litio, hidruro de litio, nitruro de litio, amida de litio, imida de litio, compuestos de organolitio, como butillitio, o alcoholatos de litio, así como compuestos de organosilicio que contienen litio, como por ejemplo silanolato de litio, a modo de ejemplo obtenible mediante reacción de hidróxido de litio con siloxanos o silanos, o bien sus mezclas.

- 35 En el caso de las bases que contienen litio (C1), empleadas según la invención en caso dado, se trata preferentemente de hidróxido de litio, metanolato de litio, hidruro de litio, nitruro de litio, isopropilamida de litio, n-butillitio, metanolato de litio, o sus mezclas.

Las bases (C1) empleadas según la invención son productos comerciales, o bien obtenibles según procedimientos comunes en la química.

En el caso de (C1) se trata preferentemente de guanidinas, de modo especialmente preferente guanidinas de la fórmula (III), en especial 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno.

- 40 Para el mejor manejo, las bases (C1) empleadas según la invención, en especial si se presentan en estado de agregación sólido, se pueden mezclar con agentes diluyentes.

Como agentes diluyentes son apropiadas sustancias que, también hasta ahora, se podían emplear para la dilución de bases, como por ejemplo sustancias con un punto de fusión menor que 20°C a 1000 hPa, empleándose como agente diluyente preferentemente el componente (B) y/o disolvente orgánico (D).

- 45 Como disolvente (D) se puede emplear cualquier sustancia con un punto de fusión menor que 20°C a 1000 hPa, preferentemente aquellas que no reducen la acción de la base (C1).

- 50 Son ejemplos de disolventes orgánicos (D) alcoholes, como metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, alcohol n-amílico, alcohol i-amílico, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, dipropilenglicol, monometiléter de dipropilenglicol, 3-metoxi-3-metil-1-butanol, texanol; éteres, como dioxano, tetrahydrofurano, dietiléter, di-isopropiléter, dimetiléter de dietilenglicol, hidrocarburos clorados, como diclorometano, triclorometano, tetraclorometano, 1,2-dicloroetano,

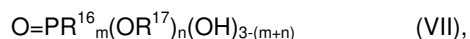
5 tricloroetileno; hidrocarburos, como pentano, n-hexano, mezclas de isómeros de hexano, heptano, octano, bencina de lavado, éter de petróleo, benceno, tolueno, xilenos; cetonas, como acetona, metiletilcetona, di-isopropilcetona, metilisobutilcetona (MIBK); ésteres, como acetato de etilo, acetato de butilo, propionato de propilo butirato de etilo, isobutirato de etilo, acetales, como dioxolano, butilal, 2,5,7,10- tetraoxaundecano; y pirrolidonas, como 1-ciclohexil-2-pirrolidona, nitrilos, como acetonitrilo, o mezclas de estos disolventes.

Si según la invención se emplean disolventes orgánicos (D), preferentemente se trata de alcoholes monovalentes y divalentes, de modo especialmente preferente metanol o etanol, en especial metanol.

10 En el procedimiento según la invención se emplea base (C1) preferentemente en mezcla con agente diluyente, empleándose entonces preferentemente 1 a 2000 partes en peso, de modo especialmente preferente 50 a 1000 partes en peso de agente diluyente, referido respectivamente a una parte en peso de base (C1).

En el procedimiento según la invención se emplea base (C1) en cantidades preferentemente de 1 a 2000 ppm en peso, de modo especialmente preferente de 10 a 1000 ppm en peso, en especial de 50 a 500 ppm en peso, referido respectivamente al peso total de componente (E).

15 En el caso del compuesto de fósforo (C3) que presenta un grupo P=O empleado según la invención se trata preferentemente de aquellos seleccionados a partir de compuestos de fósforo de la fórmula general



siendo

m igual a 0 o 1,

20 n igual a 0, 1, 2 o 3,

m+n igual a 1, 2 o 3, representando

R¹⁶ un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, pudiendo ser

25 R¹⁷ igual o diferente, y significando un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, que puede estar interrumpido con heteroátomos, un resto triorganosililo unido a través de Si, un resto organoalcoxilisilo unido a través de Si, o un resto fosfato unido a través de P, con la condición de que, en el caso de R¹⁷ igual a un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, m sea igual a 0 y n igual a 1 o 2, preferentemente 1.

Son ejemplos de restos hidrocarburo R¹⁶ y R¹⁷, en caso dado sustituidos, los ejemplos indicados para el resto R.

En el caso del resto R¹⁶ se trata preferentemente de restos hidrocarburo con 1 a 30 átomos de carbono, de modo especialmente preferente restos hidrocarburo con 1 a 14 átomos de carbono.

30 En el caso del resto R¹⁷ se trata preferentemente de restos hidrocarburo con 1 a 30 átomos de carbono, restos triorganosililo o restos organoalcoxilisilo, de modo especialmente preferente restos hidrocarburo con 1 a 14 átomos de carbono, restos alquidialcoxilisilo o resto alquenildialcoxilisilo.

35 Son ejemplos de compuestos de fósforo (C3) que presentan un grupo P=O fosfato de tris-(trimetilsililo), ácido metilfosfónico, ácido n-butilfosfónico, ácido n-octilfosfónico, n-otilfosfonato de mono-(metildimetoxilisilo), ácido vinilfosfónico, ácido fenilfosfónico, fosfato de mono-(2-etilhexilo), mezcla de fosfato de mono- y di-(2-etilhexilo), fosfato de mono-(isodecilo), mezcla de fosfato de mono- y di-(isononilo), fosfato de trimetilsilil-di-(2-etilhexilo) y mono-(2-etilhexil)fosfato de bis(trimetilsililo).

40 De modo especialmente preferente, en el caso del compuesto de fósforo (C3) que presenta un grupo P=O empleado según la invención se trata de ácidos fosfónicos, monoésteres de ácido fosfónico, sililésteres de ácido fosfónico o sililésteres de ácido fosfórico.

Los compuestos de fósforo (C3) que presentan un grupo P=O según la invención son compuestos comerciales, o bien obtenibles según procedimientos comunes en la química.

Para el mejor manejo, los compuestos de fósforo (C3) que presentan un grupo P=O empleados según la invención, en especial si se presentan en estado de agregación sólido, se pueden mezclar con agentes diluyentes.

- Como agentes diluyentes son apropiadas todas las sustancias que, también hasta ahora, se podían emplear para la dilución de compuestos que presentan un grupo P=O, como por ejemplo sustancias con un punto de fusión menor que 20°C a 1000 hPa, empleándose como agente diluyente preferentemente el componente (B) y/o disolvente orgánico (D). La selección del agente diluyente para el componente (C3) se efectúa de modo preferente independientemente de la selección del agente diluyente para el componente (C1).
- 5
- En el caso del procedimiento según la invención se emplea el compuesto (C3) preferentemente en mezcla con agente diluyente, empleándose agente diluyente en cantidades preferentemente de 0,1 a 10 partes en peso, de modo especialmente preferente 0,5 a 5 partes en peso, referido respectivamente a la parte en peso de compuesto (C3).
- 10
- En el procedimiento según la invención, el componente (C3) se emplea en cantidades preferentemente de 0,01 a 5,0 partes en peso, de modo especialmente preferente de 0,05 a 3,0 partes en peso, en especial de 0,1 a 2,0 partes en peso, referido respectivamente a 100 partes en peso de la cantidad de componente (E) empleada en el primer paso.
- En el caso del procedimiento según la invención se trata preferentemente de un procedimiento para la producción de masas reticulables mediante reacción de condensación, pudiéndose emplear componentes adicionales.
- 15
- Adicionalmente a los componentes (B), (C1), (C3), (D) y (E) descritos, en el procedimiento según la invención, ahora se pueden emplear todas las sustancias que se han empleado también hasta ahora en masas reticulables mediante reacción de condensación, como por ejemplo catalizadores de condensación que contienen metales (F), carbonato de calcio (G), otras cargas (G1), plastificantes (H) y otros componentes (I).
- 20
- En el caso del catalizador (F) empleado según la invención se puede tratar de productos comerciales, o bien de aquellos que son obtenibles según procedimientos comunes en la química. Son ejemplos de catalizadores (F), empleados según la invención en caso dado, compuestos de titanio, como tetra-n-propoxi-ortotitanato, tetra-isopropoxi-ortotitanato, ortotitanato de tetra-n-butilo, ortotitanato de tetra-iso-butilo, ortotitanato de tetra-terc-butilo y bis(etilacetoacetato)diisobutoxititanato; así como compuestos de organoestaño, como diacetato de dimetilestaño, óxido de dimetilestaño, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de di-n-butilestaño, diacetato de di-n-butilestaño, óxido de di-n-butilestaño, dineodecanoato de di-n-butilestaño, diacetilacetato de di-n-butilestaño, maleato de di-n-butilestaño, diacetato de di-n-octilestaño, dilaurato de di-n-octilestaño, óxido de di-n-octilestaño, maleato de di-n-octilestaño, di(2-etil)hexanoato de di-n-octilestaño, neodecanoato de di-n-octilestaño, isodecanoato de di-n-octilestaño, sus hidrolizados parciales y productos de reacción de estos compuestos, o hidrolizados parciales con alcoxisilanos, como tetraetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano o sus productos de condensación o cocondensación, ésteres, como ftalato de diisodécilo, ftalato de di-n-octilo, de ftalato de diisodécilo.
- 25
- 30
- En el caso del componente (F) se trata preferentemente de quelatos de titanio, ortotitanato de tetra-terc-butilo y productos de reacción de diacetato de dimetilestaño, óxido de dimetilestaño, diacetato de di-n-butilestaño, óxido de di-n-butilestaño, diacetato de di-n-octilestaño u óxido de di-n-octilestaño con alcoxisilanos, como tetraetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano o sus productos de condensación o cocondensación, de modo especialmente preferente quelatos de titanio y productos de reacción de óxido de dimetilestaño, óxido de di-n-butilestaño, u óxido de di-n-octilestaño con alcoxisilanos, como tetraetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, o sus productos de condensación o cocondensación.
- 35
- 40
- Si en el procedimiento según la invención se emplean catalizadores (F), se trata de cantidades preferentemente de 0,01 a 10,0 partes en peso, de modo especialmente preferente de 0,01 a 5,0 partes en peso, en especial de 0,1 a 3,0 partes en peso, referido respectivamente a 100 partes en peso de mezcla total reticulable. Preferentemente se emplea catalizador (F).
- 45
- En el caso de las cargas (G), empleadas según la invención en caso dado, se trata de carbonato de calcio, preferentemente de carbonato de calcio molturado o precipitado, de modo especialmente preferente carbonato de calcio molturado a partir de fuentes naturales, como piedra caliza y mármol, o carbonato de calcio precipitado, que se secó a continuación a un contenido en humedad de menos de un 0,5 % en peso. El carbonato de calcio puede ser tratado con ácido esteárico en cantidades preferentemente de un 0,1 a un 4,0 % en peso, referido a la cantidad de carbonato de calcio a tratar, según procedimientos conocidos. El ácido esteárico procede preferentemente de fuentes naturales y contiene generalmente, además de ácido esteárico, otros ácidos carboxílicos de cadena larga con 14 a 22 átomos de carbono.
- 50

El componente (G), empleado según la invención en caso dado, tiene un tamaño medio de partícula (D50) preferentemente de 0,1 a 10 μm , de modo especialmente preferente 1 a 5 μm .

5 El componente (G), empleado según la invención en caso dado, tiene preferentemente una proporción de ácido esteárico de un 0,5 a un 1,0 % en peso, de modo especialmente preferente de un 0,7 a un 0,9 % en peso, en especial en aproximadamente un 0,8 % en peso.

El componente (G), empleado según la invención en caso dado, tiene un contenido en humedad, medido en la pérdida de peso en el secado a 110°C y una presión de 1013 hPa, preferentemente menor que un 0,05 % en peso.

10 Son ejemplos del componente (G) los productos disponibles en la firma OMYA, D-Köln, con el nombre comercial OMYACARB BLR3, OMYACARB 2T-AV, OMYACARB 5-GU, OMYA BLH, OMYABOND 520-FL, OMYABOND 520-OM y OMYACARB 5T-NJ, los productos disponibles en la firma Imerys Minerals GmbH Imerseal 50, Carbital 110 y Carbital 110S o los productos disponibles en la firma Calcit d.o.o., Eslovenia, PolyPlex 2 o PolyPlex 5.

Si en el procedimiento según la invención se emplea componente (G), se trata de cantidades preferentemente de 10 a 60 partes en peso, de modo especialmente preferente de 30 a 55 partes en peso, en especial de 40 a 55 partes en peso, referido respectivamente a 100 partes en peso de la mezcla total reticulable.

15 En el caso de otras cargas (G1), empleadas según la invención en caso dado, se puede tratar de cualquier carga conocida hasta el momento, que sea diferente al componente (G).

20 Son ejemplos de otras cargas (G1) cargas no reforzante, es decir, cargas con una superficie según BET de hasta 50 m^2/g , como cuarzo, tierras de diatoméas, silicato de calcio, silicato de circonio, zeolitas, polvo de óxido metálico como óxidos de aluminio, titanio, hierro o cinc, o bien sus óxidos mixtos, sulfato de bario, yeso, nitruro de silicio, carburo de silicio, nitruro de boro, polvo de vidrio y material sintético, como polvo de poliacrilonitrilo; cargas reforzantes, es decir, cargas con una superficie BET de más de 50 m^2/g , como ácido silícico producido por vía pirógena, ácido silícico precipitado, hollín, como hollín de horno y de acetileno, y óxidos mixtos de silicio-aluminio de gran superficie BET; cargas en forma de fibras, como asbesto, así como fibras de vidrio. Las citadas cargas pueden estar hidrofobizadas, a modo de ejemplo mediante el tratamiento con organosilanos, o bien -siloxanos, o mediante 25 eterificación de grupos hidroxilo para dar grupos alcoxi. Si se emplean cargas (G1), se trata preferentemente de ácido silícico hidrófilo pirógeno.

Si se emplea componente (G1) según la invención, se trata de cantidades preferentemente de 1 a 80 partes en peso, de modo especialmente preferente de 1 a 10 partes en peso, referido respectivamente a 100 partes en peso de la mezcla total reticulable. Las masas según la invención contienen preferentemente componente (G1).

30 Son ejemplos de plastificantes (H) dimetilpolisiloxanos líquidos a temperatura ambiente y la presión de 1013 hPa, bloqueados en posición terminal por medio de grupos trimetilsiloxi, en especial con viscosidades dinámicas a 25°C en el intervalo entre 5 y 1000 mPa.s, así como hidrocarburos de punto de ebullición elevado, como por ejemplo aceites de parafina o aceites minerales, constituidos por unidades nafténicas y parafínicas.

35 Si se emplea componente (H) según la invención, se trata de cantidades preferentemente de 1 a 50 partes en peso, de modo especialmente preferente 5 a 25 partes en peso, en especial 10 a 20 partes en peso, referido respectivamente a 100 partes en peso de la mezcla total reticulable. Preferentemente se emplea componente (H).

40 Son ejemplos de otros componentes (I) aquellos que son diferentes al componente (B), seleccionados a partir del grupo de reticulantes, como O-metilcarbamato de N-(trimetoxisililmetil)-O-metilo, O-metilcarbamato de N-(dimetoximetilsililmetilo), metiltriacetosilano, etiltriacetoxisilano, propiltriacetoxisilano, di-t-butoxiacetoxisilano, metiltris(metiletilcetoximo)silano y viniltris(metiletilcetoximo)silano, tetraquis-(metiletilcetoximo)silano, bis(N-metilbenzamido)etoximetilsilano, metiltris-(propeniloxi)silano, viniltris-(propeniloxi)silano, así como sus hidrolizados parciales, que se pueden sintetizar también, en caso dado, mediante cohidrólisis, como por ejemplo 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltriatoxisilano, 3-glicidoxipropildimetoximetilsilano y 3-glicidoxipropildietoximetilsilano y 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriatoxisilano, silanos y organopolisiloxanos con grupos 45 funcionales, como aquellos con funcionalidad 3-aminopropilo, 3-(2-aminoetil)aminopropilo, isocianuratopropilo, 3-ureidopropilo o restos 3-metacriloxipropilo, 4-(triatoxisililmetil)tetrahidro-1,4-oxazina, 4-(trimetoxisililmetil)tetrahidro-1,4-oxazina, 4-(diatoxisililmetil)-tetrahidro-1,4-oxazina y 4-(dimetoximetilsililmetil)tetrahidro-1,4-oxazina, pigmentos, colorantes, sustancias aromatizantes, inhibidores de oxidación, agentes para la influencia de las propiedades eléctricas, como hollín conductivo, agentes ignifugantes, agentes fotoprotectores y agentes para la 50 prolongación del tiempo de formación de película, como silanos con un resto mercaptoalquilo enlazado a través de SiC, agentes generadores de células, por ejemplo azodicarbonamida, estabilizadores térmicos, cocatalizadores, como quelatos de cinc, preferentemente quelatos de cinc anhidros, como por ejemplo acetilacetato de cinc (II)

anhidro, agentes tixótrpos, como por ejemplo poliéter, disolventes orgánicos, como compuestos aromáticos de alquilo, y biocidas, como fungicidas, bactericidas o acaricidas.

Si se emplea componente (I) según la invención, se trata preferentemente de agentes adhesivos, silanos y organopolisiloxanos con grupos funcionales, pigmentos, colorantes, agentes tixótrpos y fungicidas.

- 5 Si en el caso del componente (C1) empleado se trata de amidinas o guanidinas no cíclicas, puede ser ventajoso emplear cocatalizador (I), de modo especialmente preferente quelato de cinc (II), en especial acetilacetato de cinc (II), en el primer paso del procedimiento según la invención.

- 10 Si se emplea componente (I) según la invención, excepto cocatalizador, se trata de cantidades preferentemente de 0,0001 a 10 partes en peso, de modo especialmente preferente de 0,001 a 10 partes en peso, referido respectivamente a 100 partes en peso de la mezcla total reticulable. Preferentemente se emplea componente (I).

Si en una forma de realización de la presente invención se emplea cocatalizador como componente (I) según la invención, se trata de cantidades preferentemente de 1 a 1000 ppm en peso, de modo especialmente preferente de 10 a 500 ppm en peso, referido a 100 partes en peso de la cantidad de componente (E) empleada en el primer paso.

- 15 En el procedimiento según la invención no se emplea preferentemente ningún otro componente mas allá de los componentes (A) a (I).

En el caso de los componentes empleados en el procedimiento según la invención se puede tratar de un tipo de tal componente, como también de una mezcla de al menos dos tipos de un respectivo componente.

- 20 En el primer paso del procedimiento según la invención, los componentes individuales se pueden mezclar entre sí en cualquier orden y de cualquier modo conocido hasta el momento. A partir de algunos componentes se pueden producir también mezclas previas, como por ejemplo una mezcla de los componentes (C1) con (B) y/o (D), que se mezclan entonces con los demás componentes. Algunos componentes también pueden estar presentes, o bien añadirse al comienzo o durante el proceso de mezclado. De este modo, por ejemplo se puede añadir una parte de componente (B) también solo 1 a 60 minutos tras el mezclado de los otros componentes en cada caso.

- 25 En el primer paso del procedimiento según la invención, adicionalmente a los componentes (B), (E), (C1), y en caso dado (D), se pueden emplear otras sustancias, con excepción del componente (C3), catalizadores de condensación que contienen metales (F) y carbonato de calcio (G).

- 30 El primer paso del procedimiento según la invención se realiza preferentemente sin calentamiento adicional a temperatura ambiente, o bien a las temperaturas que se producen en el mezclado de los componentes individuales. En este caso se trata preferentemente de temperaturas de 10 a 70°C, de modo especialmente preferente 15 a 65°C. No obstante, en caso deseado, este procedimiento se puede efectuar también a temperaturas más elevadas, por ejemplo a temperaturas en el intervalo de 35 a 135°C. En caso deseado, se puede calentar o refrigerar.

- 35 El primer paso del procedimiento según la invención se realiza preferentemente a la presión de la atmósfera circundante, es decir, 900 a 1100 hPa; no obstante, también se puede trabajar a sobrepresión, como a presiones entre 1100 y 3000 hPa de presión absoluta, en especial en modo de trabajo continuo, por ejemplo si estas presiones se producen en sistemas cerrados mediante la presión en el bombeo y mediante la presión de vapor de los materiales empleados a temperaturas elevadas. En caso deseado, se puede desgasificar componente (E) o una mezcla de componente (E), plastificante (H) y/u otras sustancias (I), en primer lugar en vacío, como 50 a 900 mbar de presión absoluta, y solo después añadir el componente (C1), (B), y en caso dado (D).

- 40 En el segundo paso del procedimiento según la invención, la mezcla de reacción obtenida en el primer paso se combina con componente (C3), en caso dado como mezcla previa con agente diluyente, preferentemente (B) y/o (D), así como, en caso dado, otros componentes.

- 45 El segundo paso del procedimiento según la invención se realiza preferentemente sin calentamiento adicional a temperatura ambiente, o bien a las temperaturas que se producen en el mezclado de los componentes individuales. En este caso se trata preferentemente de temperaturas de 10 a 100°C, de modo especialmente preferente 15 a 70°C. En caso deseado, se puede refrigerar.

El segundo paso del procedimiento según la invención se realiza preferentemente a la presión de la atmósfera circundante, es decir, 900 a 1100 hPa; no obstante, también se puede trabajar a sobrepresión, como a presiones entre 1100 y 3000 hPa de presión absoluta, en especial en el modo de trabajo continuo, por ejemplo si estas

presiones se producen en sistemas cerrados mediante la presión en el bombeo y mediante la presión de vapor de los materiales empleados a temperaturas elevadas. En caso deseado, al final del segundo paso se puede desgasificar la mezcla en vacío, como 50 a 900 mbar de presión absoluta.

5 El segundo paso se realiza preferentemente si en el primer paso al menos un 50 %, de modo especialmente preferente al menos un 70 %, en especial al menos un 90 % de grupos OH unidos a través de Si en el componente (E) han reaccionado con el componente (B).

El segundo paso se efectúa preferentemente en el mismo mezclador que el primer paso, en caso deseado, en especial en el caso de modo de trabajo continuo pero también en otro lugar.

10 En caso deseado, la mezcla se puede aplicar, almacenar provisionalmente, transportar tras el segundo paso, o elaborar posteriormente en un tercer paso, como por ejemplo adición de otros componentes. El almacenamiento se puede efectuar durante intervalos de tiempo de diferente duración, de algunos minutos a varios años.

15 El mezclado de los componentes individuales según la invención, tanto en el primer paso como también en el segundo paso, tiene lugar preferentemente bajo exclusión de agua de la atmósfera circundante en la mayor medida posible, lo que se puede realizar, por ejemplo, mediante recubrimiento con aire anhidro, preferentemente con un punto de congelación a 1013 hPa por debajo de 0°C, o nitrógeno.

El mezclado de los componentes individuales según la invención, tanto en el primer paso como también en el segundo paso, se puede realizar – en caso deseado – bajo gas de protección, como nitrógeno.

20 En caso deseado, en el procedimiento según la invención, la mezcla de reacción se puede evaporar en cualquier momento, realizándose la evaporación por medio de presión reducida en la misma instalación o en una instalación postconectada, con o sin alimentación de gas inerte, a temperaturas ambiente o a temperaturas elevadas. En el caso de los componentes muy volátiles se trata preferentemente de alcoholes, como metanol o etanol.

El procedimiento según la invención se puede realizar de manera continua, semicontinua o discontinua.

En una forma preferente de realización del procedimiento según la invención,

en un primer paso

25 se desgasifica un compuesto de organosilicio (E) que presenta al menos un grupo silanol, en caso dado en mezcla con plastificante (H) y/u otras sustancias (I), en caso dado a una presión absoluta de 50 a 300 mbar, y se ventila con aire anhidro o nitrógeno, se mezcla con un compuesto (B) que contiene al menos dos grupos organiloxi en presencia de base (C1), seleccionada a partir de guanidinas, amidinas y bases que contienen litio, en caso dado en mezcla con agente diluyente, en una caldera de agitación, y se deja reaccionar, y

30 en un segundo paso

35 se combina entre sí la mezcla de reacción obtenida de este modo con un compuesto de fósforo que presenta un grupo P=O (C3), en caso dado en mezcla con agente diluyente, así como, en caso dado, un componente seleccionado como a partir de catalizador (F), carbonato de calcio (G), carga (G1), plastificante (H) y otras sustancias (I), con la condición de que el segundo paso se efectúe solo si en el primer paso al menos un 50 % de grupos Si-OH en el componente (E) han reaccionado con el componente (B), así como

en un tercer paso, realizado en caso dado, se desgasifica la mezcla obtenida en el segundo paso a una presión absoluta de 50 a 300 mbar, y se ventila con aire anhidro o nitrógeno. La temperatura depende de la temperatura de partida de las materias primas y las condiciones del proceso, y se sitúa preferentemente en el intervalo de 20 a 60°C.

40 En otra forma preferente de realización del procedimiento según la invención,

en un primer paso

se desgasifica un compuesto de organosilicio (E), en caso dado en mezcla con plastificante (H), en caso dado a una presión absoluta de 50 a 300 mbar, y se ventila con aire anhidro o nitrógeno, se mezcla con un compuesto (B) que

contiene al menos dos grupos organiloxi en presencia de base (C1), seleccionada a partir de guanidinas, amidinas y bases que contienen litio, en caso dado en mezcla con agente diluyente, en una caldera de agitación, y

en un segundo paso

5 se combina la mezcla de reacción obtenida de este modo con un compuesto de fósforo que presenta un grupo P=O (C3), en caso dado en mezcla con agente diluyente, con la condición de que el segundo paso se efectúe solo si en el primer paso al menos un 50 % de grupos Si-OH en el componente (E) han reaccionado con el componente (B). El mezclado se realiza preferentemente a presión normal, al final la mezcla se desgasifica a una presión absoluta de 10 a 300 mbar, y se ventila con aire anhidro o nitrógeno. La temperatura depende esencialmente de la temperatura de partida del polímero (E), y se sitúa preferentemente en el intervalo de 20 a 60°C. Después se efectúa preferentemente el envasado en un tanque de almacenamiento.

En otra forma preferente de realización del procedimiento según la invención,

en un primer paso

15 se mezcla continuamente un compuesto de organosilicio (E), en caso dado en mezcla con plastificante (H), con un compuesto que contiene al menos dos grupos organiloxi (B) en presencia de base (C1), seleccionada a partir de guanidinas, amidinas y bases que contienen litio, en caso dado en mezcla con agente diluyente, y se bombea en un tramo de permanencia, y

en un segundo paso

20 se combina la mezcla de reacción obtenida de este modo con un compuesto de fósforo (C3) que presenta un grupo P=O, en caso dado en mezcla con agente diluyente, así como al menos un componente seleccionado a partir de catalizador (F), carbonato de calcio (G), carga (G1), plastificante (H) y otras sustancias (I), con la condición de que el segundo paso se efectúe solo si en el primer paso al menos un 50 % de grupos Si-OH en el componente (E) han reaccionado con el componente (B). En la zona de mezclado y el tramo de permanencia domina preferentemente una presión de 1,0 a 5,0 bar. La mezcla se evapora preferentemente a una presión absoluta de 50 a 500 mbar una vez concluido el segundo paso. La temperatura depende de la temperatura de partida de las materias primas y las condiciones del proceso, y se sitúa preferentemente en el intervalo de 30 a 80°C, si se ajustan temperaturas más elevadas debido al proceso, la mezcla se refrigera preferentemente a temperaturas por debajo de 80°C.

En otra forma preferente de realización del procedimiento según la invención,

en un primer paso

30 se mezcla continuamente un compuesto de organosilicio (E), en caso dado en mezcla con plastificante (H), con un compuesto (B) que contiene al menos dos grupos organiloxi en presencia de base (C1), seleccionada a partir de guanidinas, amidinas y bases que contienen litio, en caso dado en mezcla con agente diluyente, se bombea en un tramo de permanencia, y

en un segundo paso

35 se combina la mezcla de reacción obtenida de este modo con un compuesto de fósforo (C3) que presenta un grupo P=O, con la condición de que el segundo paso se efectúe solo si en el primer paso al menos un 50 % de grupos Si-OH en el componente (E) han reaccionado con el componente (B). En la zona de mezclado y el tramo de permanencia domina preferentemente una presión de 1,0 a 5,0 bar. Preferentemente, una vez concluido el segundo paso, la mezcla no se evapora y se envasa en un tanque de almacenamiento. La temperatura depende de la temperatura de partida de las materias primas y de las condiciones de proceso, y se sitúa preferentemente en el intervalo de 30 a 80°C, si se ajustan temperaturas más elevadas debido al proceso, la mezcla se refrigera preferentemente a temperaturas por debajo de 80°C.

En una forma especialmente preferente de realización del procedimiento según la invención,

en un primer paso

45 se desgasifica un compuesto de organosilicio (E), en caso dado en mezcla con plastificante (H) y/u otras sustancias (I), en caso dado a una presión absoluta de 50 a 300 mbar, y se ventila con aire anhidro o nitrógeno, con un

compuesto (B) que contiene al menos dos grupos organiloxi en presencia de base (C1), seleccionada a partir de guanidinas, amidinas y bases que contienen litio, en caso dado en mezcla con agente diluyente, en un agitador de pasta, y después de 5 a 15 minutos,

en un segundo paso,

- 5 se combina la mezcla de reacción obtenida de este modo con un compuesto de fósforo (C3) que presenta un grupo P=O, en caso dado en mezcla con agente diluyente, así como al menos un componente seleccionado a partir de catalizador (F), carbonato de calcio (G), carga (G1), plastificante (H) y otras sustancias (I). La mezcla se desgasifica preferentemente a una presión absoluta de 50 a 300 mbar, y se ventila con aire anhidro o nitrógeno. La temperatura depende de la temperatura de partida de las materias primas y de las condiciones de proceso, y se sitúa preferentemente en el intervalo de 20 a 60°C.

En otra forma especialmente preferente de realización del procedimiento según la invención,

en un primer paso

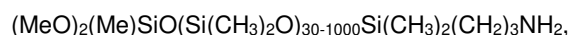
- 15 se desgasifica un compuesto de organosilicio (E), en caso dado en mezcla con plastificante (H) y/u otras sustancias (I), en caso dado a una presión absoluta de 50 a 300 mbar, y se ventila con aire anhidro o nitrógeno, con un compuesto (B) que contiene al menos dos grupos organiloxi en presencia de base (C1), seleccionada a partir de guanidinas, amidinas y bases que contienen litio, en caso dado en mezcla con agente diluyente, en un agitador de pasta, y después de 5 a 15 minutos,

en un segundo paso,

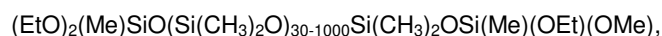
- 20 se combina la mezcla de reacción obtenida de este modo con el catalizador (F), a continuación se mezcla con un compuesto de fósforo (C3) que presenta un grupo P=O, en caso dado en mezcla con agente diluyente, así como al menos un componente seleccionado a partir de carbonato de calcio (G), carga (G1), plastificante (H) y otras sustancias (I). La mezcla se desgasifica preferentemente a una presión absoluta de 50 a 300 mbar, y se ventila con aire anhidro o nitrógeno. La temperatura depende de la temperatura de partida de las materias primas y de las condiciones de proceso, y se sitúa preferentemente en el intervalo de 20 a 60°C.

- 25 Conforme al procedimiento según la invención se pueden producir una pluralidad de compuestos de organosilicio que presentan grupos organiloxi, así como sus composiciones.

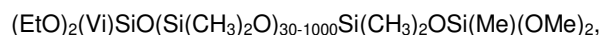
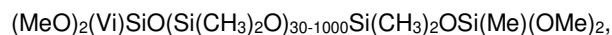
Son ejemplos de compuestos de organosilicio que presentan grupos organiloxi producidos según la invención



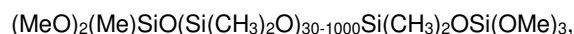
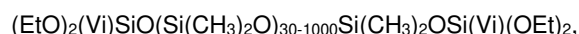
- 30 (MeO)₂(Me)SiO(Si(CH₃)₂O)₃₀₋₁₀₀₀Si(CH₃)₂OSi(Me)(OMe)₂,



- 35 (MeO)₂(Me)SiO(Si(CH₃)₂O)₃₀₋₁₀₀₀Si(CH₃)₂OSi(Me)₂(OMe),



- 40 (MeO)₂(Vi)SiO(Si(CH₃)₂O)₃₀₋₁₀₀₀Si(CH₃)₂OSi(Vi)(OMe)₂,



- 45 (EtO)₃SiO(Si(CH₃)₂O)₃₀₋₁₀₀₀Si(CH₃)₂OSi(OEt)₃,



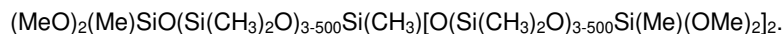
- 50 (MeO)₂(Me)SiO(Si(CH₃)₂O)₁₋₁₀₀Si(CH₃)₂(CH₂)₃O(CH₂CH(CH₃)O)₁₀₋





y

5



Otro objeto de la invención son composiciones que contienen compuestos de organosilicio (A) que presentan grupos organiloxi, así como sal (C) formada por una base (C1) y un compuesto de fósforo (C3) que presenta un grupo P=O.

10 En el caso de los compuestos de organosilicio (A) producidos según la invención se trata preferentemente de aquellos con 10 a 10 000, de modo especialmente preferente con 100 a 2000 átomos de silicio.

Los compuestos de organosilicio (A) que presentan grupos organiloxi producidos según la invención son especialmente parte de masas reticulables mediante reacción de condensación.

Aparte de los compuestos de organosilicio (A) que presentan grupos organiloxi y la sal (C), las composiciones según la invención pueden contener aún base (C1) o compuesto de fósforo (C3), así como otros componentes.

15 Las composiciones según la invención contienen preferentemente compuestos de organosilicio (A) que presentan grupos organiloxi, sal (C), en caso dado base (C1) o compuesto de fósforo (C3), componente (B), así como uno o varios de los componentes (D), (F), (G), (G1), (H) e (I).

20 Si en el caso de las composiciones según la invención, o bien producidas según la invención, se trata de masas reticulables mediante reacción de condensación, éstas contienen componente (A) en cantidades preferentemente de 10 a 70 partes en peso, de modo especialmente preferente de 20 a 65 partes en peso, en especial de 25 a 60 partes en peso, referido respectivamente a 100 partes en peso de mezcla total reticulable.

De modo especialmente preferente, en el caso de las masas según la invención se trata de masas reticulables mediante reacción de condensación, que contienen

(A) compuestos de organosilicio que presentan grupos organiloxi,

25 (B) compuestos de organosilicio que presentan al menos dos grupos organiloxi,

(C) sal,

en caso dado

(C1) base,

(D) disolvente orgánico,

30 (F) catalizador,

(G) carbonato de calcio,

en caso dado

(G1) otras cargas,

en caso dado

35 (H) plastificantes y

en caso dado

(I) otros componentes.

Además, de modo especialmente preferente, en el caso de las masas según la invención se trata de masas reticulables mediante reacción de condensación, que contienen

(A) compuestos de organosilicio que presentan grupos organiloxi,

(B) compuestos de organosilicio que presentan al menos dos grupos organiloxi,

5 (C) sal,

(C3) compuesto de fósforo,

en caso dado

(D) disolvente orgánico,

(F) catalizador,

10 (G) carbonato de calcio,

en caso dado

(G1) otras cargas,

en caso dado

(H) plastificantes y

15 en caso dado

(I) otros componentes.

En el caso de la sal (C) se trata preferentemente de

(TBDH)⁺[(CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂)P(=O)(OH)O]⁻,

20 (TBDH)⁺[P(=O)(OH)₂O]⁻,

(TBDH)⁺[(CH₃CH₂CH₂CH₂CH(CH₂CH₃)CH₂O)P(=O)(OH)O]⁻,

25 (TMGH)⁺[(CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂)P(=O)(OH)O]⁻,

(TMGH)⁺[P(=O)(OH)₂O]⁻,

(TMGH)⁺[(CH₃CH₂CH₂CH₂CH(CH₂CH₃)CH₂O)P(=O)(OH)O]⁻,

30 (DBUH)⁺[(CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂)P(=O)(OH)O]⁻,

(DBUH)⁺[P(=O)(OH)₂O]⁻,

(DBUH)⁺[(CH₃CH₂CH₂CH₂CH(CH₂CH₃)CH₂O)P(=O)(OH)O]⁻,

35 Li⁺[(CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂)P(=O)(OH)O]⁻,

Li⁺[P(=O)(OH)₂O]⁻

40 o

Li⁺[(CH₃CH₂CH₂CH₂CH(CH₂CH₃)CH₂O)P(=O)(OH)O]⁻,

significando 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno TBD, N,N,N',N'-tetrametilguanidina TMG y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno DBU.

5 En el caso de las masas según la invención se puede tratar de cualquier tipo de masas reticulables a base de compuestos de organosilicio conocido hasta el momento, como por ejemplo masas de organopolisiloxano de un componente o de dos componentes, vulcanizables a temperatura ambiente. En el caso de las masas según la invención se trata preferentemente de masas reticulables de un componente.

10 Para la reticulación de las masas según la invención, o bien producidas según la invención, es suficiente el contenido habitua en agua del aire. La reticulación de las masas según la invención se efectúa preferentemente a temperatura ambiente. En caso deseado, ésta se realizar también a temperaturas más elevadas o más reducidas que la temperatura ambiente, por ejemplo a -5° a 15°C o a 30° hasta 50°C y/o por medio de concentraciones de agua que superan el contenido en agua normal del aire.

La reticulación se realiza preferentemente a una presión de 100 a 1100 hPa, en especial a la presión de la atmósfera circundante.

15 Otro objeto de la presente invención son cuerpos moldeados, producidos mediante reticulación de masas según la invención, o bien obtenidas según la invención.

Las masas según la invención, o bien producidas según la invención, se pueden emplear para todos los fines de empleo para los que se pueden emplear hasta el momento las masas reticulantes almacenables bajo exclusión de agua, en el caso de admisión de agua a temperatura ambiente, para dar elastómeros.

20 Por consiguiente, las masas según la invención, o bien producidas según la invención, son extraordinariamente apropiadas, a modo de ejemplo, como masas de sellado para juntas, incluyendo juntas verticales, y espacios huecos similares, por ejemplo de 10 a 40 mm de diámetro interior, por ejemplo de edificios, vehículos terrestres, acuáticos y aéreos, o como pegamentos o masas de estucado, por ejemplo en construcción de ventanas o en la producción de acuarios o vitrinas, así como, por ejemplo, para la producción de revestimientos de protección, incluyendo aquellos para superficies expuestas a la acción constante de agua dulce o marina, o revestimientos que impiden el deslizamiento, o de cuerpos moldeados elásticos tipo goma, así como para el aislamiento de dispositivos eléctricos o electrónicos. Las masas producidas según la invención son especialmente apropiadas como masas de sellado para juntas en el sector de construcción, o bien de juntas de componentes, para los que se consideran requisitos más elevados en la reacción al fuego.

30 Las masas producidas según la invención tienen la ventaja de ser estables al almacenamiento y de módulo reducido.

El procedimiento según la invención tiene la ventaja de que se pueden producir compuestos de organosilicio que presentan grupos organiloxi de manera sencilla.

35 Por lo demás, el procedimiento la presente invención tiene la ventaja de que ya cantidades reducidas de preparado (C) posibilitan una rápida producción de compuestos de organosilicio terminados con organiloxi, que son empleables para la producción de masas endurecibles, sin calentamiento adicional.

El procedimiento según la invención tiene la ventaja de que los compuestos de organosilicio que presentan grupos organiloxi producidos según la invención se pueden emplear para la producción de masas reticulables inmediatamente tras la producción, sin aislamiento previo o elaboración posterior, como filtración o desactivación a través de temperaturas elevadas, para la producción de masas reticulables.

40 El procedimiento según la invención tiene además la ventaja de que la viscosidad ya no se modifica prácticamente tras la agitación (viscosidad de mezcla) y, por consiguiente, en la elaboración posterior ya no se producen problemas adicionales, como por ejemplo mediante aumento de viscosidad temporal o paulatino.

45 En los siguientes ejemplos, todos los datos de partes y porcentajes, en tanto no se indique lo contrario, se refieren al peso. En tanto no se indique lo contrario, los siguientes ejemplos se realizan a una presión de la atmósfera circundante, es decir, a aproximadamente 1000 hPa, y a temperatura ambiente, es decir, aproximadamente 20°C, o bien a una temperatura que se ajusta en la reunión de los reactivos a temperatura ambiente, sin calefacción o refrigeración adicional. Todos los datos de viscosidad indicados en los ejemplos se refieren a una temperatura de 25°C.

50 En los siguientes ejemplos se mide la viscosidad dinámica de compuestos de organosilicio según la norma DIN 53019. En este caso se procedió preferentemente como sigue: en tanto no se indica lo contrario, la viscosidad se mide a 25°C por medio de un reómetro de rotación "Physica MCR 300" de la firma Anton Paar. En este caso, para

viscosidades de 1 a 200 mPa.s se utiliza un sistema de medición cilíndrico coaxial (CC 27) con una ranura de medición anular de 1,13 mm, y para viscosidades mayores que 200 mPa.s se utiliza un sistema de medición de cono-placa (sistema Searle con cono de medición CP 50-1). La velocidad de cizallamiento se adapta a la viscosidad del polímero (1 a 99 mPa.s a 100 s^{-1} ; 100 a 999 mPa.s a 200 s^{-1} ; 1000 a 2999 mPa.s a 120 s^{-1} ; 3000 a 4999 mPa.s a 80 s^{-1} ; 5000 a 9999 mPa.s a 62 s^{-1} ; 10000 a 12499 mPa.s a 50 s^{-1} ; 12500 a 15999 mPa.s a $38,5 \text{ s}^{-1}$; 16000 a 19999 mPa.s a 33 s^{-1} ; 20000 a 24999 mPa.s a 25 s^{-1} ; 25000 a 29999 mPa.s a 20 s^{-1} ; 30000 a 39999 mPa.s a 17 s^{-1} ; 40000 a 59999 mPa.s a 10 s^{-1} ; 60000 a 149999 a 5 s^{-1} ; 150000 a 199999 mPa.s a $3,3 \text{ s}^{-1}$; 200000 a 299999 mPa.s a $2,5 \text{ s}^{-1}$; 300000 a 1000000 mPa.s a $1,5 \text{ s}^{-1}$).

Tras temperado del sistema de medición a la temperatura de medición se aplica un programa de medición de tres etapas constituido por una fase de admisión, un cizallamiento previo y una medición de viscosidad. La fase de admisión se efectúa mediante aumento gradual de la velocidad de cizallamiento en el intervalo de un minuto a la velocidad de cizallamiento indicada anteriormente, dependiente de la viscosidad a esperar, a la que se debe efectuar la medición. Tan pronto se alcanza ésta se efectúa el cizallamiento previo durante 30 s a velocidad de cizallamiento constante, a continuación se realizan 25 medidas individuales durante cada 4,8 s para la determinación de la viscosidad, a partir de las cuales se determina el valor medio. El valor medio corresponde a la viscosidad dinámica, que se indica en mPa.s.

Ejemplo 1

Se agitaron 10 minutos íntimamente de manera conjunta 324,3 g de un α,ω -dihidroxipolidimetilsiloxano con una viscosidad dinámica de 80 000 mPa.s, 180,0 g de un α,ω -trimetilsiloxipolidimetilsiloxano con una viscosidad dinámica de 1 000 mPa.s, 9,8 g de metiltrimetoxisilano, 2,9 g de viniltrimetoxisilano y 0,12 g de una disolución al 50 % en peso de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (disponible comercialmente en la firma Sigma-Aldrich Co., Alemania) en metanol, en un disolventor planetario bajo exclusión de humedad. Después se añadieron 4,32 g de una disolución al 50 % en peso de ácido n-octilfosfónico en metiltrimetoxisilano, y se agita 5 minutos más a 100 mbar. A continuación se complementó la mezcla mediante adición de 15,0 g de bis-(etilacetoacetato)diisobutoxititanato (disponible comercialmente bajo la denominación "Tyzor® IBAY" en Dorf Ketel Speciality Catalysts LLC, USA-Stafford), tras lo cual se agitó 10 minutos más a 100 mbar. A continuación se completó la mezcla mediante adición de 51,6 g de ácido silícico hidrófilo pirógeno con una superficie BET de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ (disponible comercialmente bajo la denominación HDK® V15 en Wacker Chemie AG, D-Munich) y 612 g de harina de mármol revestida con ácido esteárico, con un diámetro medio de partícula (D50 %) de aproximadamente $5,0 \mu\text{m}$ (disponible comercialmente bajo la denominación "OMYABOND 520 FL" en la firma OMYA, D-Colonia), y se homogeneizó 20 minutos a 100 mbar. Después se envasó la mezcla acabada en cartuchos de polietileno comerciales.

Se analizaron muestras de producto como se indica, los resultados se encuentran en la tabla 1.

Ejemplo 2

Se agitaron 10 minutos íntimamente de manera conjunta 324,3 g de un α,ω -dihidroxipolidimetilsiloxano con una viscosidad dinámica de 80 000 mPa.s, 180,0 g de un α,ω -trimetilsiloxipolidimetilsiloxano con una viscosidad dinámica de 1 000 mPa.s, 9,8 g de metiltrimetoxisilano, 2,9 g de viniltrimetoxisilano y 0,12 g de una disolución al 50 % en peso de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno en metanol, en un disolventor planetario bajo exclusión de humedad. A continuación se añadieron a esta mezcla 51,6 g de ácido silícico hidrófilo pirógeno con una superficie según BET de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ (disponible comercialmente bajo la denominación HDK® V15 en Wacker Chemie AG, D-Munich) y 612 g de harina de mármol revestida con ácido esteárico, con un diámetro medio de partícula (D50 %) de aproximadamente $5,0 \mu\text{m}$ (disponible comercialmente bajo la denominación "OMYABOND 520 FL" en la firma OMYA, D-Colonia), y se homogeneizó 20 minutos a 100 mbar. A continuación se completó la mezcla mediante adición de 15,0 g de bis-(etilacetoacetato)diisobutoxititanato y 4,32 g de una disolución al 50 % en peso de ácido n-octilfosfónico en metiltrimetoxisilano, y se agitó 5 minutos a 100 mbar. Después se envasó la mezcla acabada en cartuchos de polietileno comerciales.

Se analizaron muestras de producto como se indica, los resultados se encuentran en la tabla 1.

Ejemplo 3

Se agitaron 10 minutos íntimamente de manera conjunta 324,3 g de un α,ω -dihidroxipolidimetilsiloxano con una viscosidad dinámica de 80 000 mPa.s, 180,0 g de un α,ω -trimetilsiloxipolidimetilsiloxano con una viscosidad dinámica de 1 000 mPa.s, 9,8 g de metiltrimetoxisilano, 2,9 g de viniltrimetoxisilano y 0,12 g de una disolución al 50 % en peso de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno en metanol, en un disolventor planetario bajo exclusión de humedad. A continuación se complementó la mezcla mediante adición de 15,0 g de bis-(etilacetoacetato)diisobutoxititanato, y se agitó 10 minutos más a 100 mbar. A continuación se añadieron 51,6 g de ácido silícico hidrófilo pirógeno con una superficie según BET de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ (disponible comercialmente bajo la denominación HDK® V15 en Wacker Chemie AG, D-Munich) y 612 g de harina de mármol revestida con ácido

esteárico, con un diámetro medio de partícula (D50%) de aproximadamente 5,0 µm (disponible comercialmente bajo la denominación "OMYABOND 520 FL" en la firma OMYA, D-Colonia), y se homogeneizó 20 minutos a 100 mbar. A continuación se completó la mezcla mediante adición de 4,32 g de una disolución al 50 % en peso de ácido n-octilfosfónico en metiltrimetoxisilano, y se agitó 5 minutos a 100 mbar. Después se envasó la mezcla acabada en cartuchos de polietileno comerciales.

Se analizaron muestras de producto como se indica, los resultados se encuentran en la tabla 1.

Ejemplo 4

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la modificación de emplear, en lugar de 4,32 g de una disolución al 50 % en peso de ácido n-octilfosfónico en metiltrimetoxisilano, 8,64 de la misma disolución.

Se analizaron muestras de producto como se indica, los resultados se encuentran en la tabla 1.

Ejemplo 5

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 4, con la modificación de emplear, en lugar de 0,12 g de una disolución al 50 % en peso de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno en metanol, 0,06 g de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (disponible comercialmente en la firma Sigma-Aldrich Co., Alemania). Se analizaron muestras de producto como se indica; los resultados se encuentran en la tabla 1.

Ejemplo 6

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la modificación de emplear, en lugar de 0,12 g de una disolución al 50 % en peso de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno en metanol, 0,06 g N,N,N',N'-tetrametilguanidina (disponible comercialmente en la firma Sigma-Aldrich Co., Alemania). Se analizaron muestras de producto como se indica; los resultados se encuentran en la tabla 1.

Ejemplo 7

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la modificación de emplear, en lugar de 4,32 g de una disolución al 50 % en peso de ácido n-octilfosfónico en metiltrimetoxisilano, 7,31 g de fosfato de tris(trimetilsililo) (disponible comercialmente en la firma Sigma-Aldrich Co., Alemania). Se analizaron muestras de producto como se indica; los resultados se encuentran en la tabla 1.

Ejemplo 8

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la modificación de emplear, en lugar de 4,32 g de una disolución al 50 % en peso de ácido n-octilfosfónico en metiltrimetoxisilano, 5,70 g de una mezcla de fosfato de mono- y di-(etilhexilo) (disponible comercialmente en la firma ABCR GMBH & CO. KG, Alemania).

Se analizaron muestras de producto como se indica; los resultados se encuentran en la tabla 1.

Ejemplo 9

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la modificación de emplear, en lugar de 4,32 g de una disolución al 50 % en peso de ácido n-octilfosfónico en metiltrimetoxisilano, 2,14 g de una disolución al 50 % en peso de ácido metilfosfónico (disponible comercialmente en la firma ABCR GMBH & CO. KG, Alemania) en metiltrimetoxisilano.

Se analizaron muestras de producto, los resultados de encuentran en la tabla 1.

Ejemplo 10

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la modificación de emplear, en lugar de 4,32 g de una disolución al 50 % en peso de ácido n-octilfosfónico en metiltrimetoxisilano, 3,07 g de una disolución al 50 % en peso de ácido 1-butilfosfónico (disponible comercialmente en la firma ABCR GMBH & CO. KG, Alemania) en metiltrimetoxisilano.

Se analizaron muestras de producto como se indica; los resultados se encuentran en la tabla 1.

Ejemplo 11

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la modificación de emplear, en lugar de 4,32 g de una disolución al 50 % en peso de ácido n-octilfosfónico en metiltrimetoxisilano, 3,52 g de una disolución al 50 % en peso de ácido fenilfosfónico (disponible comercialmente en la firma Sigma-Aldrich Co., Alemania) en metiltrimetoxisilano.

- 5 Se analizaron muestras de producto como se indica; los resultados se encuentran en la tabla 1.

Ejemplo 13

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 4, con la modificación de emplear, en lugar de 0,12 g de una disolución al 50 % en peso de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno en metanol, 4,8 g de una disolución al 2 % en peso de hidróxido de litio (disponible comercialmente en la firma Sigma-Aldrich Co., Alemania) en metanol.

- 10 Se analizaron muestras de producto como se indica; los resultados se encuentran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la modificación de no emplear una disolución al 50 % en peso de ácido n-octilfosfónico en metiltrimetoxisilano.

- 15 Se analizaron muestras de producto como se indica; los resultados se encuentran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 3

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la modificación de emplear, en lugar de 4,32 g de una disolución al 50 % en peso de ácido n-octilfosfónico en metiltrimetoxisilano, 6,46 g de ácido diisooctilfosfónico (disponible comercialmente en la firma Sigma-Aldrich Co., Alemania).

- 20 Se analizaron muestras de producto como se indica; los resultados se encuentran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 5

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la modificación de emplear, en lugar de 4,32 g de una disolución al 50 % en peso de ácido n-octilfosfónico en metiltrimetoxisilano, 5,92 g de fosfato de tributilo (disponible comercialmente en la firma Sigma-Aldrich Co., Alemania).

- 25 Se analizaron muestras de producto como se indica; los resultados se encuentran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 6

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la modificación de emplear, en lugar de 4,32 g de una disolución al 50 % en peso de ácido n-octilfosfónico en metiltrimetoxisilano, 5,59 g de fosfonato de dibutilbutilo (disponible comercialmente en la firma Sigma-Aldrich Co., Alemania).

- 30 Se analizaron muestras de producto como se indica; los resultados se encuentran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 7

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 4, con la modificación de emplear, en lugar de 0,12 g de una disolución al 50 % en peso de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno en metanol, 0,274 g de una disolución ~ 1 molar de 1-terc-butil-4,4,4-tris(dimetilamino)-2,2-bis[tris(dimetilamino)-fosforanilidenamino]-2λ5,4λ5-catenadi(fosfacenos) en hexano (disponible comercialmente en la firma Sigma-Aldrich Co., Alemania).

- 35 Se analizaron muestras de producto como se indica; los resultados se encuentran en la tabla 2.

Se analizaron muestras de producto como se indica; los resultados se encuentran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 8

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la modificación de emplear, en lugar de 0,12 g de una disolución al 50 % en peso de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno en metanol, 0,155 g de hidrato de acetilacetato

de cinc (disponible comercialmente en la firma Merck, Alemania) y 0,604 g de dibutilamina (disponible comercialmente en la firma Merck, Alemania). Se analizaron muestras de producto como se indica; los resultados se encuentran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 9

- 5 Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 13, con la modificación de no emplear una disolución al 50 % en peso de ácido n-octilfosfónico en metiltrimetoxisilano. Se analizaron muestras de producto como se indica; los resultados se encuentran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 10

- 10 Se agitaron 5 minutos íntimamente de manera conjunta 312,3 g de un α,ω -dihidroxiplodidimetilsiloxano con una viscosidad dinámica de 80 000 mPa·s, 9,8 g de metiltrimetoxisilano y 2,9 g de viniltrimetoxisilano en un disolventor planetario bajo exclusión de humedad. Después se añadieron 0,78 g de ortotitanato de tetraetilo (disponible comercialmente en la firma ABCR GmbH & Co. KG, Alemania), y se continuó agitando. Tras el inicio del espesamiento se añadieron 15,6 g de metanol a la mezcla y se agitó 30 minutos a 100 mbar. La mezcla obtenida no se pudo elaborar posteriormente debido a la viscosidad elevada.
- 15 Se analizaron muestras de producto como se indica; los resultados se encuentran en la tabla 2.

Ejemplo 15

- 20 Se agitaron 10 minutos íntimamente de manera conjunta 492 g de un α,ω -dihidroxiplodidimetilsiloxano con una viscosidad dinámica de 80 000 mPa·s, 184 g de un α,ω -trimetilsiloxipodidimetilsiloxano con una viscosidad dinámica de 10 mPa·s, 10,3 g de una disolución, producida mediante mezclado de 16,5 g de metiltrimetoxisilano, 33,0 g de viniltrimetoxisilano, 0,250 g de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (disponible comercialmente en la firma Sigma-Aldrich Co., Alemania) y 1,0 g de 1,3-propanodiol, en un mezclador planetario bajo exclusión de humedad. Después se añadieron 16,0 g de metiltrimetoxisilano, 14,4 g de un agente adhesivo, que se produjo mediante equilibrado de 1 parte en peso de 3-aminopropiltriethoxisilano con 1 parte en peso de hidrolizado de metiltriethoxisilano con un contenido en etoxi de un 37 % en peso, 5,2 g de 3-aminopropiltrimetoxisilano y 2,40 g de una disolución al 50 % en peso de ácido n-octilfosfónico en metiltrimetoxisilano, y se agitó 5 minutos más. A continuación se complementó la mezcla mediante adición de 71 g de ácido silícico hidrófilo pirógeno con una superficie según BET de 150 m²/g (disponible comercialmente bajo la denominación HDK® V15 en Wacker Chemie AG, D-Munich), después se agitó 10 minutos más a 100 mbar. A continuación se completó la mezcla mediante adición de 2,3 g de un catalizador de estaño, que se produce mediante reacción de un 77 % en peso de diacetato de di-n-butilestano y un 23 % en peso de tetraetoxisilano (disponible bajo la denominación "Kat 416" en TIB Chemicals AG, D-Mannheim), y se homogeneizó 5 minutos a 100 mbar. Después se envasó la mezcla acabada en cartuchos de polietileno comerciales. Se analizaron muestras de producto como se indica; los resultados se encuentran en la tabla 1.
- 30

Ejemplo comparativo 12

- 35 Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 15, con la modificación de emplear, en lugar de 0,250 g de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (disponible comercialmente en la firma Sigma-Aldrich Co., Alemania) y 1,0 g de 1,3-propanodiol, 0,155 g de hidrato de acetilacetato de cinc (disponible comercialmente en la firma Merck, Alemania) y 0,604 g de dibutilamina (disponible comercialmente en la firma Merck, Alemania). La mezcla obtenida no se pudo elaborar posteriormente debido a la viscosidad elevada.

Descripción de métodos de ensayo

- 40 Antes de la valoración de las propiedades (tiempo de formación de película, módulo 100 %, resistencia a la tracción, dureza Shore A) según los métodos de ensayo descritos anteriormente se almacenaron muestras de producto, en primer lugar en cartuchos cerrados herméticamente a aire y humedad durante 24 horas a 23°C.
- 45 Por lo demás se almacenó una muestra a 70°C. Tras el almacenamiento previo de 14 días a 70°C, indicado en las tablas 1 y 2, las muestras se almacenaron de nuevo, en primer lugar durante 24 horas a 23°C, antes de la valoración de las propiedades. A continuación se determinaron las propiedades (tiempo de formación de película, módulo 100 %, resistencia a la tracción, dureza Shore A) según los métodos de ensayo descritos anteriormente.

El tiempo de formación de película se determinó a un 50 % de humedad relativa del aire y 23°C. En este caso se tocó ligeramente la superficie de una masa recién extendida con la punta de un lápiz con la dureza HB a intervalos de 3 minutos. El tiempo de formación de película se ha alcanzado si en la punta del lápiz ya no se engancha masa.

ES 2 725 475 T3

Para la determinación de la dureza Shore A según la norma DIN 53505 se produjeron cuerpos de ensayo de 6 mm de grosor, que se endurecieron durante 7 días a una humedad relativa del aire de un 50 % y una temperatura de 23°C mediante reacción con la humedad ambiental circundante.

- 5 Para la determinación de los valores característicos mecánicos (módulo 100 %, resistencia a la tracción) se extendieron capas de 2 mm de grosor sobre láminas de polietileno, que se desprendieron de la lámina tras un día de endurecimiento y se engancharon de modo que podía entrar aire desde todos los lados durante 6 días más, de modo que las muestras se endurecieron durante un total de 7 días. En este caso se ajustó la humedad relativa del aire a un 50 %, regulándose la temperatura a 23°C. De estas capas de vulcanizado se recortaron respectivamente a
- 10 continuación siete cuerpos de ensayo de forma S2 según la norma DIN 53504. El valor indicado para el módulo 100 % y para la resistencia a la tracción corresponde al respectivo valor medio de medidas individuales.

Los resultados de los ejemplos comparativos se encuentran en la tabla 1; los resultados de ejemplos comparativos no según la invención se encuentran en la tabla 2.

Tabla 1

	Almacenamiento previo	Unidad	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B13	B15
Tiempo de formación de película	1 día tras la producción	[min]	30	51	51	57	39	9	120	51	51	30	30	60	10
	14 días a 70°C	[min]	51	60	30	30	39	30	120	90	50	30	30	39	15
Dureza	1 día tras la producción	[Shore A]	22	21	23	24	22	23	15	21	26	25	26	25	20
	14 días a 70°C	[Shore A]	15	11	14	24	19	20	10	11	20	21	20	23	15
Módulo 100 %	1 día tras la producción	[MPa]	0,34	0,32	0,35	0,41	0,33	0,39	0,30	0,34	0,40	0,40	0,42	0,42	0,42
	14 días a 70°C	[MPa]	0,28	0,27	0,29	0,46	0,33	0,39	0,26	0,28	0,41	0,43	0,37	0,42	0,37
Resistencia a la tracción	1 día tras la producción	[MPa]	1,58	1,55	1,76	1,59	1,24	1,37	1,17	1,68	1,53	1,60	1,66	1,71	1,5
	14 días a 70°C	[MPa]	0,77	0,84	0,73	1,32	1,12	1,13	0,91	0,69	1,09	1,14	1,05	1,41	1,4

Tabla 2

	Almacenamiento previo	Unidad	V1	V3	V5	V6	V7	V8	V9	V10	V12
Tiempo de formación de película	1 día tras la producción	[min]	21	90	21	39	120	21	30	- ²	- ²
	14 días a 70°C	[min]	120	- ¹	- ¹	- ¹	120	60	- ¹	- ²	- ²
Dureza	1 día tras la producción	[Shore A]	23	19	21	19	11	22	23	- ²	- ²
	14 días a 70°C	[Shore A]	- ¹	- ¹	- ¹	- ¹	4	7	- ¹	- ²	- ²
Módulo 100 %	1 día tras la producción	[MPa]	0,38	0,33	0,37	0,32	0,19	0,38	0,37	- ²	- ²
	14 días a 70°C	[MPa]	- ¹	- ¹	- ¹	- ¹	0,10	0,18	- ¹	- ²	- ²
Resistencia a la tracción	1 día tras la producción	[MPa]	1,52	1,44	1,32	1,11	0,47	1,67	1,43	- ²	- ²
	14 días a 70°C	[MPa]	- ¹	- ¹	- ¹	- ¹	0,11	0,33	- ¹	- ²	- ²

-¹ Pasta, no se endurece

-² No susceptible de composición debido al aumento de viscosidad

REIVINDICACIONES

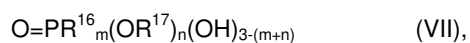
1.- Procedimiento para la producción de composiciones que contienen compuestos de organosilicio que presentan grupos organiloxi, caracterizado por que,

en un primer paso,

- 5 se mezcla un compuesto orgánico de silicio (E) que presenta al menos un grupo silanol con un compuesto (B) que contiene al menos dos grupos organiloxi en presencia de base (C1) seleccionada a partir de guanidinas, amidinas y bases que contienen litio, y se deja reaccionar, y,

en un segundo paso,

- 10 se combina la mezcla de reacción obtenida de este modo con un compuesto de fósforo (C3) que presenta un grupo P=O, caracterizado por que, en el caso del compuesto de fósforo (C3) que presenta un grupo P=O, se trata de aquellos seleccionados a partir de compuestos de fósforo de la fórmula general



siendo

- 15 m igual a 0 o 1,

n igual a 0, 1, 2 o 3,

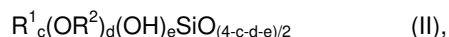
m+n igual a 1, 2 o 3, representando

R¹⁶ un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, pudiendo ser

- 20 R¹⁷ igual o diferente, y significando un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, que puede estar interrumpido con heteroátomos, un resto triorganosililo unido a través de Si, un resto organoalcoxililo unido a través de Si, o un resto fosfato unido a través de P,

con la condición de que, en el caso de R¹⁷ igual a un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, m sea igual a 0 y n igual a 1 o 2.

- 25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, en el caso del compuesto (B), se trata preferentemente de aquellos que contienen unidades de la fórmula



significando

R¹ restos hidrocarburo iguales o diferentes, unidos a través de SiC, pudiendo ser

- 30 R² iguales o diferentes, y significar un resto hidrocarburo, que puede estar sustituido con átomos de oxígeno, siendo

c 0, 1, 2 o 3,

d 0, 1, 2, 3 o 4, y

e 0 o 1,

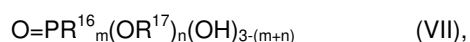
con la condición de que la suma de c+d+e sea ≤ 4, y por molécula estén presentes al menos dos restos -OR².

- 35 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que, en el caso de (C1), se trata de guanidinas.

4.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el segundo paso se lleva a cabo si en el primer paso al menos un 50 % de grupos OH unidos a través de Si en el componente (E) han reaccionado con el componente (B).

5 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el mezclado de los componentes individuales, tanto en el primer paso como también en el segundo paso, tiene lugar bajo exclusión de agua de la atmósfera circundante en la mayor medida posible.

10 6.- Composiciones que contienen compuestos de organosilicio (A) que contienen grupos organiloxi, así como sal (C), formada por una base (C1) seleccionada a partir de guanidinas, amidinas y bases que contienen litio, y un compuesto de fósforo (C3) que presenta un grupo P=O, seleccionado a partir de compuestos de fósforo de la fórmula general



siendo

m igual a 0 o 1,

15 n igual a 0, 1, 2 o 3,

m+n igual a 1, 2 o 3, representando

R¹⁶ un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, pudiendo ser

20 R¹⁷ igual o diferente, y significando un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, que puede estar interrumpido con heteroátomos, un resto triorganosililo unido a través de Si, un resto organoalcoxisililo unido a través de Si, o un resto fosfato unido a través de P,

con la condición de que, en el caso de R¹⁷ igual a un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, m sea igual a 0 y n igual a 1 o 2.

7.- Composiciones según la reivindicación 6, caracterizadas por que se trata de masas reticulables mediante reacción de condensación, que contienen

25 (A) compuestos de organosilicio que presentan grupos organiloxi,

(B) compuestos de organosilicio que presentan al menos dos grupos organiloxi,

(C) sal,

en caso dado

(C1) base,

30 (D) disolvente orgánico,

(F) catalizador,

(G) carbonato de calcio,

en caso dado

(G1) otras cargas,

35 en caso dado

(H) plastificantes y

en caso dado

(I) otros componentes.

8.- Composiciones según la reivindicación 6, caracterizadas por que se trata de masas reticulables mediante reacción de condensación, que contienen

5 (A) compuestos de organosilicio que presentan grupos organiloxi,

(B) compuestos de organosilicio que presentan al menos dos grupos organiloxi,

(C) sal,

(C3) compuesto de fósforo,

en caso dado

10 (D) disolvente orgánico,

(F) catalizador,

(G) carbonato de calcio,

en caso dado

(G1) otras cargas,

15 en caso dado

(H) plastificantes y

en caso dado

(I) otros componentes.

20 9.- Cuerpos moldeados, producidos mediante reticulación de masas según las reivindicaciones 6 a 8, o producidos según las reivindicaciones 1 a 5.