

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 716**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18 (2006.01)

C08K 5/5419 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2016** **E 16188603 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019** **EP 3293188**

54 Título: **Silanos y composiciones curables que comprenden dichos silanos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.09.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MEJIA, ESTEBAN;
WANG, DENGXU;
KRAGL, UDO;
GUTACKER, ANDREA;
HEMERY, THERESE y
DURACU, ADRIAN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 725 716 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 comprenden dichos silanos

5 La presente invención se refiere a nuevos silanos que tienen ésteres de malato, la preparación de los mismos, así como agentes de reticulación que comprenden los silanos y las composiciones curables que comprenden los silanos y poliorganosiloxanos.

10 Los polímeros de silicona (poliorganosiloxanos), en particular polidialquilsiloxanos tales como polidimetilsiloxano (PDMS), tienen gran importancia en la producción de adhesivo, sellado, revestimiento, espuma para pulverizar, y materiales de aislamiento, que han sido ampliamente utilizados en muchos campos tales como la construcción, electrónica, comunicación, aeroespacial, cosmética y medicina, etc. Entre éstos, los que se vulcanizan a bajas temperaturas y en condiciones ambientales, denominados materiales de caucho de silicona vulcanizados a temperatura ambiente (VTA) constituyen una parte no insignificante del mercado. Las formulaciones típicas
15 contienen un poliorganosiloxano reactivo, un agente de reticulación (o denominado endurecedor), catalizador, material de relleno y otros. Como regla general, el poliorganosiloxano reactivo es un poliorganosiloxano terminado en silanol, en el que el poliorganosiloxano tiene al menos uno, preferentemente dos grupos hidroxilo unidos a un átomo de silicio y el agente de reticulación es un compuesto polifuncional, comúnmente un compuesto tri- y/o tetrafuncional, que se utiliza para vincular el polisiloxano a las redes reticuladas. El término agente de curado
20 también se utiliza de vez en cuando en lugar de agente de reticulación. El poliorganosiloxano y el agente de reticulación pueden estar presentes como componentes separados. El poliorganosiloxano reacciona a menudo selectivamente con el agente de reticulación, sin embargo, para formar un poliorganosiloxano modificado, se añade dicho poliorganosiloxano modificado a la composición curable. La expresión protección terminal (protección del grupo terminal) también se utiliza en este sentido. Esto puede llevarse a cabo opcionalmente en presencia de un catalizador, mediante el cual el catalizador está dispuesto para mediar la protección terminal selectivamente sin curar simultáneamente el poliorganosiloxano.

Mediante el ajuste de la cantidad y especies de agente de reticulación, la tasa de polimerización, las propiedades químicas y físicas de los materiales de caucho de silicona resultantes pueden ser diseñadas y ajustadas.

30 Se conocen numerosos agentes de reticulación para los sistemas de silicona. Los agentes de reticulación elegidos con más frecuencia son compuestos a base de silano que contienen seis grupos hidrolizables, que se condensan con los grupos Si-OH de polisiloxanos para formar las redes reticuladas. Estos pueden diferenciarse en agentes de reticulación ácidos, básicos y neutros a base de los grupos salientes liberados durante la hidrólisis. Los agentes de reticulación ácidos típicos contienen grupos carboxilo hidrolizables, p. ej., acetato, y liberan los ácidos correspondientes, p. ej., ácido acético, durante la reacción de reticulación. Los agentes de reticulación básicos típicos liberan aminas, p. ej., hexilamina, durante la reacción de reticulación. Los representantes típicos de agentes de reticulación neutros tienen grupos hidrolizables, que disocian un alcohol, p. ej., metanol o etanol, u oxima, p. ej., metil-etil-cetoxima durante la reticulación. Estos compuestos liberados son habitualmente compuestos orgánicos volátiles (COVs), que tiene una presión de vapor alta a temperatura ambiente normal que dejan cantidades relativamente grandes de moléculas liberadas en el entorno circundante.

45 Los COV liberados a partir de silanos durante la reticulación son comúnmente tóxicos y perjudiciales para el medio ambiente, y los organismos humanos y animales. Por ejemplo, las aminas y los ácidos liberados de aminosilanos y acetoxisilanos son irritantes graves para la piel, los ojos y las membranas mucosas, y también son corrosivos para los metales, piedras o morteros. Los alcoholes, especialmente metanol, liberados de alcoxisilanos disponibles en el mercado, pueden causar a los seres humanos visión borrosa, dolor de cabeza, mareos y náuseas después de una exposición aguda (a corto plazo) o crónica (a largo plazo). Las oximas liberadas de otros oximosilanos comúnmente utilizados, especialmente viniltris(metiletiletetoximino)silano, pueden causar irritación ocular grave.

50 Además, todos los silanos mencionados anteriormente resultan desfavorables en que los COV liberados durante la reticulación tienen olores desagradables o irritantes, y, a veces un olor extremadamente horrible, lo que resulta en un gran malestar, especialmente cuando se trabaja con ellos en un espacio cerrado.

55 Los compuestos de silano que liberan ésteres de ácido α -hidroxicarboxílico o amidas del ácido α -hidroxicarboxílico, que tienen altos puntos de ebullición y por lo tanto baja volatilidad, durante la reticulación, ya han sido propuestos, por tanto, como agentes de reticulación alternativos.

60 La preparación de compuestos de silano adecuados se ha conocido durante mucho tiempo y se describe, por ejemplo, en M. M. Sprung en "Some α -carbalkoxyalkoxysilanes," J. Org. Chem., 1958, 23 (10), 1530-1534.

El documento DE 32 10 337 A1 desvela también compuestos de silano pertinentes y la preparación y uso de los mismos en las composiciones curables a base de polidiorganosiloxanos, que tienen grupos terminales condensables.

65 El documento EP 2 030 976 A1 desvela un endurecedor para materiales de caucho de silicona que comprenden un

compuesto de silano que comprende un radical del éster alquílico del ácido 2-hidroxi-propiónico, también denominado ésteres de lactato. Los compuestos liberados, es decir, ésteres de lactato, tienen puntos de ebullición más altos que los compuestos liberados comunes, lo que resulta en una menor volatilidad. Especialmente un éster etílico (lactato de etilo) es un aditivo alimenticio aprobado, tiene un aroma afrutado leve y es inofensivo para el medio ambiente y los organismos humanos y animales. Aunque los ésteres de lactato muestran menor volatilidad que los compuestos liberados comunes, todavía pueden ser vertidos en el ambiente circundante debido a su presión de vapor relativamente alta (lactato de etilo: 1,163 mmHg/25 °C) y bajo punto de ebullición (lactato de etilo: 152~154 °G).

Además, el uso de agentes de reticulación de silanos con grupos salientes de baja volatilidad puede dar lugar a materiales de caucho de silicona con algunas propiedades específicas. Woolfson *et al.* describen elastómeros de caucho de silicona que presentan una superficie lúbrica persistente y coeficientes de fricción que se aproximan a cero utilizando tetra (alcoxil)silano, especialmente tetra(oleiloxil)silano como agentes de reticulación, en los que los alcoholes con cadena de alquilo larga fueron liberados después de la reticulación (A. D. Woolfson, R. K. Malcolm, S. P. Gorman, D. S. Jones, A. F. Brown y Stephen D. McCullagh, J. Mater. Chem., 2003, 13, 2465-2470.). Sin embargo, los puntos de fusión de estos alcoholes son relativamente altos (p. ej., alcohol oleílico: 0~5 °C) y los alcoholes pueden convertirse en sólido a partir de líquido en la superficie de los materiales de caucho de silicona en espacios fríos, especialmente en invierno, lo que limita su campo de aplicación.

En consecuencia, todavía existe una necesidad de los agentes de reticulación para el curado de materiales de caucho de silicona que supere los inconvenientes de los agentes de reticulación a base de silano anteriormente mencionados.

El objeto de la presente invención por lo tanto es proporcionar nuevos compuestos de silano que pueden utilizarse como agentes de reticulación neutros en las composiciones curables a base de poliorganosiloxanos manteniendo al mismo tiempo propiedades de reticulación aceptables sin influir en el almacenamiento de las composiciones curables negativamente.

Se ha hallado que el objeto se logra mediante la introducción de compuestos con baja volatilidad en los silanos como los grupos hidrolizables. Para reducir los COV liberados del sistema, se requiere que los silanos se liberen en lugar de compuestos orgánicos con una volatilidad extremadamente baja en condiciones ambientales.

La presente invención proporciona por lo tanto compuestos de silano de ésteres de malato que pueden utilizarse como agentes de reticulación en composiciones curables a base de poliorganosiloxanos. Los compuestos liberados, es decir, ésteres de malato, durante la reticulación tienen una volatilidad extremadamente baja. Además, son no tóxicos y no corrosivos y tienen olores agradables. Además, malato de dietilo y malato de dibutilo son aditivos alimenticios aprobados.

Los silanos de la presente invención se pueden utilizar como agentes de reticulación para el curado de composiciones de silicona y otros polímeros, promotores de la adhesión para adhesivos y/o selladores, agentes de acoplamiento para la unión de polímeros orgánicos a materiales de relleno minerales o silíceos, modificadores de la superficie sobre diferentes sustratos, depuradores de agua, y agentes dispersantes, *etc.*

La presente invención proporciona compuestos de silano que tienen la fórmula general (I)



en la que

cada R^1 es idéntico o diferente y es, independientemente el uno del otro, seleccionado entre radicales que tienen la fórmula general (II)



en la que X es O o N, y

cada R^3 es idéntico o diferente y es, independientemente el uno del otro, seleccionado entre el grupo que consiste en radicales alquilo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos que tienen de 1 a 22 átomos de carbono, radicales arilo que tienen de 6 a 16 átomos de carbono, y radicales cicloalquilo que tienen de 5 a 27 átomos de carbono, en la que R^3 puede contener al menos un heteroátomo seleccionado entre O, N, S y/o Si;

cada R^2 es idéntico o diferente y es, independientemente el uno del otro, seleccionado entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, radicales hidrocarbonados monovalentes sustituidos o no sustituidos, preferentemente seleccionado entre radicales alquenoilo, alquilo, o arilo, que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, y radicales alcoxi que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono; y
n es 2, 3, o 4, preferentemente 3 o 4.

La presente invención se refiere además a un método para preparar el compuesto de silano de la presente

invención, agentes de reticulación que comprenden al menos un compuesto de silano de la invención, y uso del compuesto de silano como un agente de reticulación para un curado de una composición de silicona o como un promotor de la adhesión para adhesivos o selladores.

5 La presente invención se refiere además a composiciones curables que comprenden al menos un producto de reacción de al menos un compuesto de silano de la invención y al menos un poliorganosiloxano que tiene al menos un grupo hidroxilo, un grupo vinilo, o un átomo de hidrógeno unido a un átomo de silicona, y al menos un catalizador y su uso como adhesivos, selladores, espuma para pulverizar o revestimientos.

10 Una "composición curable" se entiende que es una sustancia o mezcla de múltiples sustancias, que es curable mediante medidas físicas o químicas. En este sentido, estas medidas químicas o físicas pueden ser, por ejemplo, el suministro de energía en forma de calor, luz, u otra radiación electromagnética, pero también simplemente ponerse en contacto con la humedad atmosférica, el agua, o un componente reactivo. La composición cambia de este modo a partir de un estado original a un estado que tiene una dureza más alta.

15 Se hace referencia proporcionada a los pesos moleculares de los oligómeros o polímeros en la presente solicitud, las cantidades, a menos que se indique lo contrario, se refieren al promedio de peso, es decir, el valor M_w , y no a la media aritmética. El peso molecular se determina por cromatografía de permeación en gel (GPC) con tetrahidrofurano (THF) como el eluyente según la norma DIN 55672-1: 2007-08, preferentemente a 35 °C. Los pesos moleculares de los compuestos monoméricos se calculan basándose en la fórmula molecular respectiva y los pesos moleculares conocidos de los átomos individuales.

"Al menos uno", como se utiliza en la presente memoria, significa 1 o más, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, o más. Con referencia a un ingrediente, la indicación se refiere al tipo de ingrediente y no al número absoluto de moléculas.

25 "Al menos un polímero" significa, por ende, por ejemplo, al menos un tipo de polímero, es decir, que se puede utilizar un tipo de polímero o una mezcla de varios polímeros diferentes. Junto con la indicación de peso, la indicación se refiere a todos los compuestos del tipo indicado que están contenidos en la composición/mezcla, es decir, que la composición no contiene otros compuestos de este tipo además de la cantidad indicada de los compuestos en cuestión.

30 El término "aproximadamente", como se utiliza en la presente memoria en relación con un valor numérico, se refiere a una varianza de $\pm 20\%$, preferentemente $\pm 10\%$ del valor respectivo.

35 A menos que se indique explícitamente lo contrario, todos los valores de porcentaje proporcionados junto con las composiciones descritas en la presente memoria se refieren a % en peso, en cada caso basándose en la mezcla en cuestión.

Un grupo/radical "alquilo", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un hidrocarburo alifático saturado que incluye grupos lineales y ramificados. El alquilo puede ser un alquilo intermedio, que tiene 5 a 6 átomos de carbono, o un alquilo inferior, que tiene 1 a 4 átomos de carbono, p. ej., metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, etc. Los grupos alquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. "Sustituido", como se utiliza en este contexto, significa que uno o más átomos de carbono y/o átomo(s) de hidrógeno del grupo alquilo se reemplazan con heteroátomos o grupos funcionales. Los grupos heteroalquilo en el que uno o más átomos de carbono están reemplazados con heteroátomos, en particular seleccionados entre O, S, N, y/o Si, se obtienen mediante el reemplazo de uno o más átomos de carbono con heteroátomos. Ejemplos de tales grupos heteroalquilo son, sin limitación, metoximetilo, etoxietil, propoxipropil, metoxietil, isopentoxipropil, etilaminoetil, trimetoxipropilsilil, etc. Los grupos funcionales que pueden reemplazar los átomos de hidrógeno se seleccionan particularmente entre =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 1 a 4 átomos de anillo son independientemente nitrógeno, oxígeno, o azufre, y un anillo heterocíclico de 5-10 miembros, en el que 1 a 3 átomos de anillo son independientemente nitrógeno, oxígeno, o azufre.

Un "alquenilo", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un grupo/radical alquenilo que consiste en al menos dos átomos de carbono y al menos un doble enlace carbono-carbono, p. ej., etenilo, propenilo, butenilo, o pentenilo e isómeros estructurales de los mismos, tal como 1- o 2-propenilo, 1-, 2-, o 3-butenilo, etc. Los grupos alquenilo pueden estar sustituidos o sin sustituir. Si están sustituidos, los sustituyentes son como se han definido anteriormente para alquilo.

Un "alquinilo", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un grupo/radical alquinilo que consiste en al menos dos átomos de carbono y al menos un triple enlace carbono-carbono, p. ej., etinilo (acetileno), propinilo, butinilo, o petinilo e isómeros estructurales de los mismos como se ha descrito anteriormente. Los grupos alquinilo pueden estar sustituidos o sin sustituir. Si están sustituidos, los sustituyentes son como se han definido anteriormente para alquilo.

65 Un grupo/radical "cicloalifático" o "cicloalquilo", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a grupos monocíclicos o policíclicos (un número de anillos con los átomos de carbono en común), en los que el anillo no tiene

un sistema de electrones pi completamente conjugado, p. ej., ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclobutenilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, etc. Los grupos cicloalquilo pueden estar sustituidos o sin sustituir. "Sustituido", como se utiliza en este sentido, significa que uno o más átomos de hidrógeno del grupo cicloalquilo se reemplazan con grupos funcionales. Los grupos funcionales que pueden reemplazar los átomos de hidrógeno se seleccionan en particular entre = O, = S, -OH, -SH, -NH₂, -NO₂, -CN, -F, -Cl, -Br, -I, -OCN, -NCO, alquilo C₁₋₁₀, alqueno C₂₋₁₀, alquino 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 de heterocíclico de 5-10 miembros, en el que de 1 a 3 átomos de anillo son independientemente nitrógeno, oxígeno, o azufre.

Un grupo/radical "arilo", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a grupos monocíclicos o policíclicos (es decir, anillos que tienen átomos de carbono vecinos en común) que tienen un sistema de electrones pi completamente conjugado. Ejemplos de grupos arilo son fenilo, naftalenilo, y antraceno. Los grupos arilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Si están sustituidos, los sustituyentes son como se han definido anteriormente para cicloalquilo.

Cada R¹ en la fórmula general (I) es idéntico o diferente y es, independientemente el uno del otro, seleccionado entre radicales que tienen la fórmula general (II)



X en la fórmula general (II) es O o N, preferentemente O. Cada R³ en la fórmula general (II) es idéntico o diferente y es, independientemente el uno del otro, seleccionado entre el grupo que consiste en radicales alquilo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos que tienen de 1 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, radicales arilo que tienen de 6 a 16 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 10 átomos de carbono, y los radicales cicloalquilo que tienen de 5 a 27 átomos de carbono, preferentemente de 5 a 16 átomos de carbono. R³ puede contener al menos un heteroátomo seleccionado entre O, N, S y/o Si. En realizaciones preferidas, R³ se selecciona entre radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 22 átomos de carbono y radicales cicloalquilo que tienen de 5 a 27 átomos de carbono, más preferentemente seleccionado entre un radical metilo, etilo, propilo, o n-butilo.

Los ésteres de ácido málico, en particular ésteres de dialquilo de ácido 2-hidroxi-butanodioico, son ampliamente utilizados en la industria alimentaria y en la industria cosmética debido a su baja toxicidad, olor agradable y una buena compatibilidad. Por ejemplo, el éster dietílico de ácido 2-hidroxi-butanodioico (malato de dietilo) tiene un aroma de caramelo medio y se ha utilizado como agente aromatizante y agente de fragancia cosmética en la industria alimentaria y en la industria cosmética. El éster dibutílico del ácido 2-hidroxi-butanodioico (malato de dietilo) se utiliza también como un agente aromatizante en la industria alimentaria. El ácido 2-hidroxi-butanodioico (ácido málico) es un compuesto orgánico de origen natural en diversas frutas y se utiliza como un aditivo alimenticio y conservante. Lo mismo es cierto de su éster dietílico y éster dibutílico.

Por lo tanto, los agentes de reticulación a base de silano según la invención tienen muchas ventajas en comparación con los agentes de reticulación tradicionales. Resulta ventajoso que los compuestos que tienen la fórmula general (I) liberen solo ésteres de 1,4-dialquil del ácido 2-hidroxi-butanodioico (malato de dialquilo) (cuando R³ es un alquilo) durante la reticulación y son inofensivos para el medio ambiente y organismos humanos y animales. Los ésteres etílicos y butílicos del ácido 2-hidroxi-butanodioico (malato de dietilo y malato de dibutilo) incluso son aditivos alimenticios aprobados.

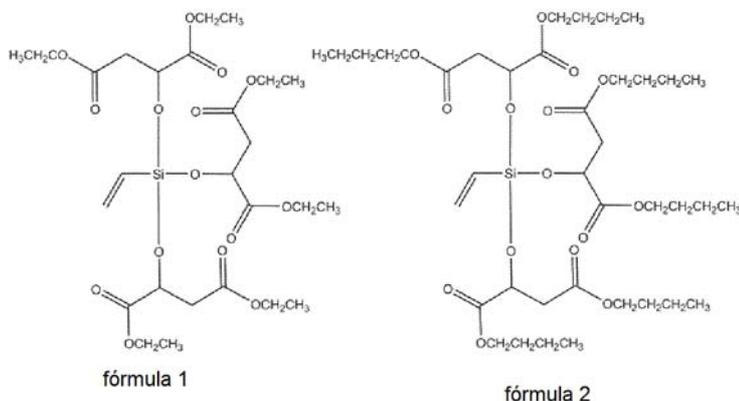
Además, el compuesto liberado después de la reacción de reticulación según la invención muestra menor toxicidad y una volatilidad extremadamente baja, mucho menor que los productos de hidrólisis de todos los agentes de reticulación a base de silano curados por humedad comercialmente disponibles. Además, los olores de los agentes de reticulación y los materiales de caucho de silicona que los contienen son agradables, a diferencia de la oxima con mal olor, y agentes de reticulación a base de silano y acetoxi. Más importante aún, el olor agradable puede ser transmitido a los productos que utilizan el agente de reticulación.

Cuando n es 2 o 3 en la fórmula general (I), cada R² es, independientemente el uno del otro, seleccionado entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, radicales hidrocarburos monovalentes sustituidos o no sustituidos que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, y radicales alcoxi que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono.

En realizaciones preferidas, R² se selecciona entre radicales hidrocarbonados monovalentes que tienen de 1 a 18 átomos de carbono. Más preferentemente, el radical hidrocarbonado se selecciona entre radicales alqueno, alquilo, o arilo.

Los radicales alqueno comprenden al menos uno, dos, o tres dobles enlaces C-C, preferentemente un doble enlace C-C. Los radicales alqueno pueden estar sustituidos o no sustituidos. Si están sustituidos, los sustituyentes son como se han definido anteriormente. El radical alqueno comprende cadenas hidrocarbonadas lineales o ramificadas. En realizaciones preferidas, el radical alqueno se selecciona entre un radical vinilo o un radical alilo.

Ejemplos de tales silanos son vinil-tri(malato de dietilo)silano (fórmula 1), vinil-tri(malato de dibutilo)silano (fórmula 2), vinil-tri(malato de dimetilo)silano, alil-tri(malato de dietilo)silano, alil-tri(malato de dibutilo)silano y alil-tri(malato de dimetilo)silano, etc.

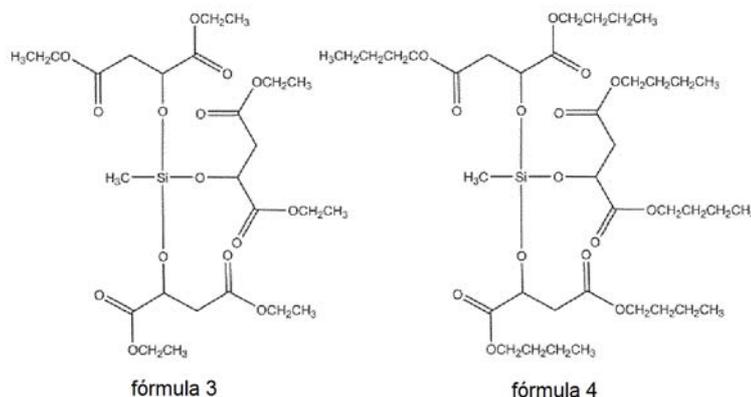


5

El radical alquilo comprende cadenas hidrocarbonadas lineales o ramificadas, que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, e hidrocarburo cíclico tal como cicloalquilo que comprende de 5 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 5 a 18 átomos de carbono, más preferentemente de 5 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de tales silanos son metil-tri(malato de dietilo)silano (fórmula 3), metil-tri(malato de dibutilo)silano (fórmula 4), metil-tri(malato de dimetilo)silano, metil-tri(malato de dietilo)silano, metil-tri(malato de dibutilo)silano, metil-tri(malato de dimetilo)silano, *n*-propil-tri(malato de dietilo)silano, *n*-propil-tri(malato de dibutilo)silano, *n*-propil-tri(malato de dimetilo)silano, *i*-propil-tri(malato de dietilo)silano, *i*-propil-tri(malato de dibutilo)silano e *i*-propilo-tri(malato de dimetilo)silano, etc.

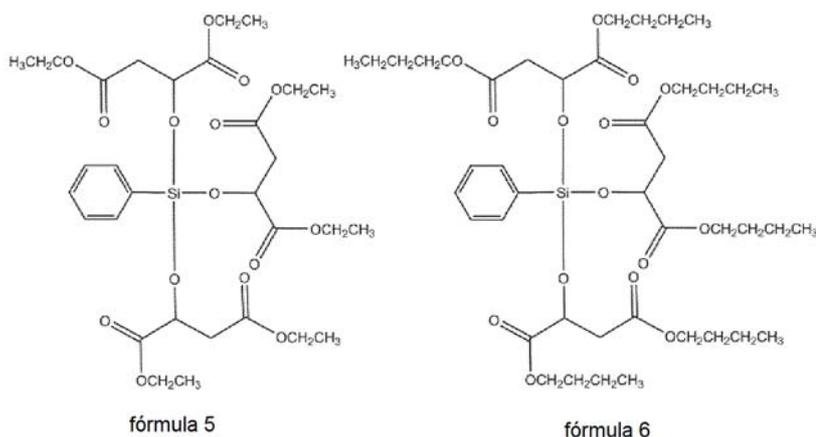
10

15

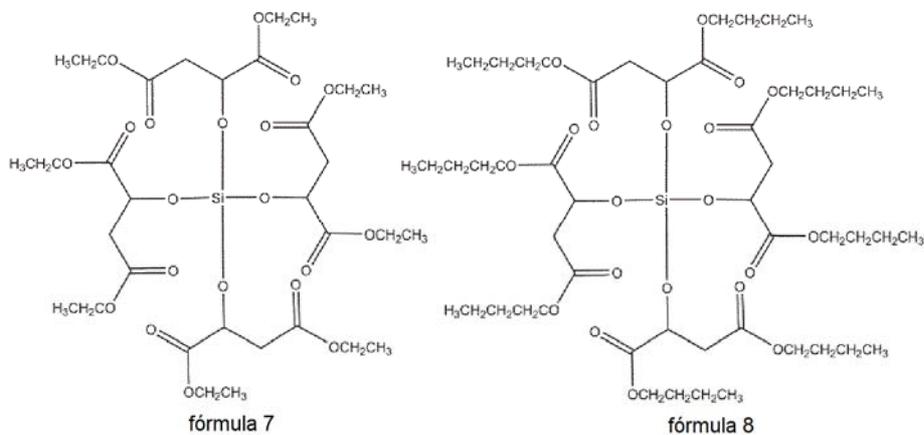


El radical arilo comprende anillos hidrocarbonados aromáticos, que tienen al menos cinco átomos de carbono, y se seleccionan preferentemente entre grupos fenilo y difenilo. Ejemplos de tales silanos son fenil-tri(malato de dietilo)silano (fórmula 5), fenil-tri(malato de dibutilo)silano (fórmula 6), fenil-tri(malato de dimetilo)silano, difenil-tri(malato de dietilo)silano, difenil-tri(malato de dibutilo)silano y difenil-tri(malato de dimetilo)silano, etc.

20



Cuando n es 4 en la fórmula general (I), los ejemplos de tales silanos son tetra(malato de dietilo)silano (fórmula 7), tetra(malato de dibutilo)silano (fórmula 8) y tetra(malato de dimetilo)silano, etc.



5 La presente invención también proporciona un método para preparar el compuesto de silano según la invención comprende una etapa de reacción de alcoholisis de un silano que tiene la fórmula general (III)



10 con n equivalentes de un compuesto que tiene la fórmula general de $\text{HOCH}(\text{CH}_2\text{COOR}^3)\text{COXR}^3$ en un disolvente y el uso de al menos una amina terciaria como depurador de ácido a temperatura ambiente. Cada R^4 es idéntico o diferente y es, independientemente el uno del otro, seleccionado entre el grupo que consiste en radicales alcoxi que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente un radical metoxi o etoxi, y Cl, preferentemente Cl, y R^2 , n, R^3 , y X son los mismos como se define para las fórmulas generales (I) y (II) anteriores.

15 Los disolventes preferidos son éter dietílico, tetrahidrofurano, benceno, tolueno, diclorometano, cloroformo, acetona, acetonitrilo, 1,2-dicloroetano, 1,2-dimetoxi-etano, N,N-dimetilformamida, 1,4-dioxano, y dimetilsulfóxido, etc.

20 Las aminas terciarias preferidas son trietilamina, tri(-propil)amina, tri(i-propil)amina, tri(n-butil)amina, tri(terc-butil)amina, 1-metilimidazol, piridina, quinuclidina, 4-dimetilaminopiridina, 2,6-lutidina, 3,5-lutidina, N,N-dimetilanilina, 1,4-dimetilpiperazina, 1,3,5-trimetilhexahidro-1,3,5-triazina, y N,N,N',N'-tetrametildiaminometano, etc.

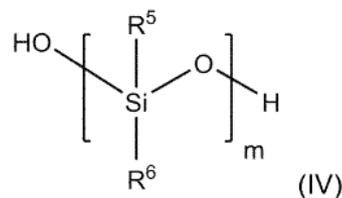
25 La presente invención también se dirige al uso de los compuestos de silano según la presente invención como un agente de reticulación para una composición de silicona curable, preferentemente a base de poliorganosiloxanos, o como un promotor de la adhesión para adhesivos o selladores.

30 La presente invención también está dirigida a agentes de reticulación que comprenden al menos un compuesto de silano que tiene la fórmula general (I) según la presente invención. El agente de reticulación según la invención puede comprender uno, dos, o más compuestos con la fórmula general (I) para permitir el ajuste ventajoso de la tasa de reticulación.

35 La presente invención también está dirigida a una composición curable que comprende (A) al menos un producto de reacción de:

- a) al menos un poliorganosiloxano que tiene al menos un grupo hidroxilo, un grupo vinilo, o un átomo de hidrógeno unido a un átomo de silicona; y
- b) al menos un compuesto de silano que tiene la fórmula general (I) según la presente invención; y
- c) al menos un catalizador.

40 El poliorganosiloxano es un polidiorganosiloxano, de preferencia un polidimetilsiloxano, que tiene al menos uno, preferentemente al menos dos grupos hidroxilo terminales. En realizaciones preferidas, el poliorganosiloxano se selecciona entre un poliorganosiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo que tiene la formulación general (IV)



5 en la que R⁵ y R⁶ son idénticos o diferentes y son, independientemente el uno del otro, seleccionados entre el grupo que consiste en radicales alquilo o alquenilo lineales o ramificados, preferentemente con un ciclo sustituido con al menos un átomo de halógeno o al menos un grupo funcional seleccionado entre grupos ciano, amino, hidroxilo o tiol, o no sustituidos, que tienen de 1 a 18 átomos de carbono o radicales arilo que tienen de 6 a 18 átomos de carbono, y m es 10 a 10000.

10 Los poliorganosiloxanos especialmente preferidos son, polidimetilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxi, polidietilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxi, polidivinilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxi, polidifenilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxi, polimetiltilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxi, polimetilvinilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxi, polimetilfenilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxi, polimetilclorometilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxi, polimetilcloropropilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxi, polietilvinilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxi, polietilfenilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxi, polivinilfenilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxi, etc. Estos polisiloxanos que tienen una viscosidad cinemática de 100 a 1000000 cSt a 25 °C, preferentemente de 20000 a 100000 cSt a 25 °C, más preferentemente de 40000 a 90000 cSt a 25 °C. Las mezclas que comprenden polidiorganosiloxanos que tienen viscosidades diferentes también pueden utilizarse.

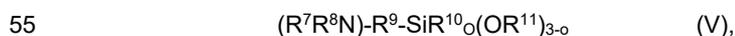
20 La cantidad de los poliorganosiloxanos en la composición descrita en la presente memoria es de 30 a 90 % en peso, más preferentemente de 35 a 80 % en peso, lo más preferentemente de 40 a 70 % en peso, basado en el peso total de la composición curable.

25 La composición curable contiene el silano de la fórmula general (I), preferentemente en una cantidad de 1 a 15 % en peso, con especial preferencia en una cantidad de 3 a 10 % en peso, más preferentemente de 3 a 6 % en peso, basado en cada caso en el peso total de la composición. Si se utiliza una mezcla de una serie de silanos de la fórmula general (I), los datos cuantitativos se refieren naturalmente a la cantidad total de silanos de la fórmula general (I) en la composición curable.

30 Las composiciones curables pueden contener el poliorganosiloxano, que tiene al menos un grupo hidroxilo, un grupo vinilo, o un átomo de hidrógeno unido a un átomo de silicio, y el silano de la fórmula general (I) como componentes separados. Es idénticamente posible, sin embargo, que estos componentes estén presentes en la forma de un prepolímero. El prepolímero es un producto de reacción de los dos componentes mencionados anteriormente, al menos un catalizador, y opcionalmente al menos un aminosilano. Reacciones adecuadas son conocidas y también se denominan protección terminal. Esto se puede llevar a cabo en presencia de al menos un catalizador de protección terminal, en el que el catalizador se emplea para mediar la protección terminal selectivamente sin curar simultáneamente el poliorganosiloxano. Los catalizadores adecuados son, por ejemplo, seleccionados entre el grupo que consiste en ácidos, compuestos de litio orgánicos, por ejemplo, como se describe en el documento EP 0564253
 40 A1, aminas, óxidos inorgánicos, acetato de potasio, compuestos de titanio tales como derivados de organotitanio, combinaciones de titanio/amina, compuestos de estaño, combinaciones de amina/ácido carboxílico, y catalizadores de hidrosililación, tales como catalizadores que contienen platino y/o rodio.

45 Si el poliorganosiloxano, que tiene al menos un grupo hidroxilo unido a un átomo de silicio, y el silano de la fórmula general (I) están presentes como un prepolímero, por ende los datos cuantitativos mencionados para poliorganosiloxano, por una parte, y el silano, por otra parte, para el prepolímero se deben aplicar de forma aditiva. Las composiciones curables, por lo tanto, contienen el prepolímero preferentemente en una cantidad de 32 a 97 % en peso, con especial preferencia en una cantidad de 44 a 66 % en peso, basado en cada caso en el peso total de la composición. Si se utiliza una mezcla de una serie de prepolímeros, los datos cuantitativos se refieren naturalmente a la cantidad total de prepolímeros en la composición.

El producto de reacción puede comprender además al menos un aminosilano. Preferentemente, el aminosilano se selecciona entre un aminosilano que tiene la fórmula general (V)



en la que

R⁷ se selecciona entre

un hidrógeno o
grupos alquilo, alquenilo, o alquinilo sustituidos o no sustituidos,

5 R⁸ se selecciona entre

un hidrógeno,
grupos alquilo, alquenilo, o alquinilo sustituidos o no sustituidos,
grupos cicloalifáticos o grupos arilo sustituidos o no sustituidos,
10 grupos que tienen la fórmula general de -R⁹-SiR¹⁰_o(OR¹¹)_{3-o}, en la que R⁹, R¹⁰, R¹¹, y o son los mismos que se definen a continuación,
grupos que tienen la fórmula general de -(CH₂)_p-COOR¹², en la que p es un número entero de 2 a 10, particularmente 2, y R¹² se selecciona entre grupos alquilo, alquenilo, o alquinilo sustituidos o no sustituidos,
o grupos cicloalifáticos o grupos arilo sustituidos o no sustituidos

15 R⁹ es independientemente el uno del otro seleccionado entre grupos alquilenos, opcionalmente interrumpida por un heteroátomo,

R¹⁰ es independientemente el uno del otro seleccionado entre grupos alquilo alquenilo o alquinilo sustituidos o no sustituidos, y

20 R¹¹ es independientemente el uno del otro seleccionado entre

grupos alquilo, alquenilo, o alquinilo sustituidos o no sustituidos,
grupos acilo, o
25 grupos que tienen la fórmula de -CR¹³₂COOR¹⁴, en la que R¹³ es independientemente el uno del otro, seleccionado entre un hidrógeno o grupos alquilo, alquenilo o alquinilo sustituidos o no sustituidos, o grupos que tienen la fórmula de -CH₂COOR³, en la que R³ tiene el significado definido en la fórmula general (II); y R¹⁴ se selecciona entre grupos alquilo, alquenilo, o alquinilo sustituidos o no sustituidos; y

o es 0, 1, o 2.

30 El aminosilano se selecciona preferentemente entre 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, aminometiltrimetoxisilano, aminometiltriethoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, (N-2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, (N-2-amino-etil)-3-aminopropiltriethoxisilano, dietilentriaminopropiltrimetoxisilano, fenilaminometil-trimetoxisilano, (N-2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-(N-fenilamino)propil-trimetoxisilano, 3-piperazinilpropilmetildimetoxisilano, 3-(N,N-dimetilaminopropil)amino-propilmetildimetoxisilano, tri[(3-trietoxisililo)propil]amina, tri[(3-trimetoxisilil)propil]amina, y los oligómeros de los mismos, 3-(N,N-dimetilamino)propiltrimetoxisilano, 3-(N,N-dimetilamino)-propiltriethoxisilano, (N,N-dimetilamino)metiltrimetoxisilano, (N,N-dimetilamino)metil-triethoxisilano, bis(3-trimetoxisilil)propilamina, bis(3-triethoxisilil)propilamina, y mezclas de los mismos, particularmente de forma preferente de 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, aminometiltrimetoxisilano, aminometiltriethoxisilano, 3-(N,N-dimetilamino)propil-trimetoxisilano, 3-(N,N-dimetilamino)propiltriethoxisilano, (N,N-dimetilamino)metil-trimetoxisilano, (N,N-dimetilamino)metiltriethoxisilano, bis(3-trimetoxisilil)propilamina, bis(3-triethoxisilil)propilamina, y mezclas de los mismos. También se pueden utilizar preferentemente aminosilanos sustituidos con malato.

45 El producto de reacción puede comprender el aminosilano, preferentemente en una cantidad de 0,05 a 4 % en peso, más preferentemente en una cantidad de 0,1 a 2 % en peso, con especial preferencia en una cantidad de 0,2 a 2 % en peso, basado en cada caso en el peso total de la composición. Si se utiliza una mezcla de una serie de aminosilanos, los datos cuantitativos se refieren naturalmente a la cantidad total de aminosilanos en la composición.

50 La composición curable que comprende el (A) al menos un producto de reacción puede contener además (B) al menos un catalizador de curado, preferentemente el compuesto de estaño.

En realizaciones preferidas, esto es un compuesto de organoestaño o una sal de estaño inorgánica. Estaño en estos compuestos de estaño es preferentemente bivalente o tetravalente. Se añade el compuesto (B) a la composición particularmente como un catalizador de reticulación. Sales de estaño inorgánicas adecuadas son, por ejemplo, cloruro de estaño (II) y cloruro de estaño (IV). Compuestos orgánicos de estaño (organilos de estaño) se utilizan sin embargo preferentemente como los compuestos de estaño. Compuestos orgánicos de estaño adecuados son, por ejemplo, los compuestos de 1,3-dicarbonilo de estaño bivalente o tetravalente, por ejemplo, los acetilacetatos, tales como di(n-butil)estaño(IV)di(acetilacetato), di(n-octil)estaño(IV)di(acetilacetato), (n-octil)(n-butil)estaño(IV)di(acetilacetato); dialquilo estaño(IV)dicarboxilatos, 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 de estaño tetravalente, por ejemplo, óxidos de dialquilestaño, tales como, por ejemplo, óxido de di-n-butilestaño y óxido de di-n-octilestaño; y carboxilatos de estaño (II) tales como octoato de estaño (II) o fenolato de estaño (II).

Además son compuestos adecuados, los 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, tal como, por ejemplo, di(n-butil)estaño(IV) di(maleato de metilo), di(n-butil)estaño(IV) di(maleato de butilo), di(n-octil)estaño(IV) di(maleato de metilo), di(n-octil)estaño(IV) di(maleato de butilo), di(n-octil)estaño(IV) di(maleato de isooctilo); y di(n-butil)estaño(IV) sulfuro, (n-butil)₂Sn(SCH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂CH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂CH₂COOCH₂CH₂OCOCH₂S), (n-butil)₂-Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂, (n-octil)₂Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂, y (n-octil)₂Sn(SCH₂COO-n-C₈H₁₇)₂.

Preferentemente, el compuesto de estaño se selecciona entre compuestos de 1,3-dicarbonilo de estaño bivalente 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 preferida, el compuesto de estaño es un dicarboxilato de dialquilestaño(IV), en particular dilaurato de di-n-butilestaño o dilaurato de di-n-octilestaño.

La composición curable puede contener el compuesto de estaño preferentemente en una cantidad de 0,01 a 2 % en peso, preferentemente en una cantidad de 0,05 a 2 % en peso, con especial preferencia en una cantidad de 0,1 a 0,5 % en peso, basado en cada caso en el peso total de la composición. Si se utiliza una mezcla de una serie de compuestos de estaño, los datos cuantitativos se refieren naturalmente a la cantidad total de compuestos de estaño en la composición.

Las composiciones de la invención se reticular en presencia de humedad y, al hacerlo se curan con la formación de enlaces Si-O-Si.

Si se desea, la composición curable según la invención puede comprender otros aditivos convencionales en adición. Los aditivos son catalizadores, plastificantes, estabilizadores, antioxidantes, materiales de relleno, colorantes, suavizantes, diluyentes reactivos, agentes de secado, agentes humectantes, promotores de la adhesión, estabilizadores de UV, agentes auxiliares de reología, disolventes y/u otros.

Los plastificantes y/o disolventes se pueden utilizar para reducir la viscosidad de la composición curable según la invención. Hidrocarburos alifáticos o aromáticos, hidrocarburos halogenados, cetonas, éteres, ésteres, alcoholes de ésteres, alcoholes ceto, ésteres ceto, y ésteres de éter son adecuados como disolvente.

La composición curable según la invención también puede contener plastificantes hidrófilos. Estos se utilizan para mejorar la absorción de humedad, y por lo tanto para potenciar la reactividad a temperaturas bajas. Adecuados como plastificantes, por ejemplo, son ésteres del ácido abiético, ésteres del ácido adípico, ésteres del ácido azelaico, ésteres del ácido benzoico, ésteres del ácido butírico, ésteres del ácido acético, ésteres de ácidos grasos superiores que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 44 átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos epoxidados, ésteres de ácidos grasos y grasas, ésteres del ácido glicólico, ésteres del ácido fosfórico, ésteres del ácido ftálico, ésteres de alcoholes lineales o ramificados que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, ésteres del ácido propiónico, ésteres del ácido sebácico, ésteres de ácidos sulfónicos, ésteres del ácido tiobutírico, ésteres del ácido trimelítico, ésteres del ácido cítrico, y ésteres a base de nitrocelulosa y polivinil acetato, y mezclas de dos o más de los mismos.

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

La composición curable según la invención puede también contener hasta un 20 % en peso de promotores de la adhesión usuales (agentes de pegajosidad) y/o agentes humectantes basados en el peso total de la composición. Adecuados como promotores de la adhesión, por ejemplo, son compuestos de silano, resinas, oligómeros de terpeno, resinas de cumarona/indeno, resinas petroquímicas alifáticas, y resinas fenólicas modificadas.

Los compuestos de silano preferidos son organosilanos que contienen grupos amina reactivos, grupos de ácido carboxílico, grupos epoxi o grupos tiol, que pueden ser idénticos a los silanos que tienen grupos reactivos según la invención. Muestras especialmente preferidas de compuestos de silano son 3-aminopropil-trietoxisilano, 3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-aminopropil-tri(malato de dietilo)silano, 3-aminopropil-tri(malato de dibutilo)silano, aminoetil-aminopropil-trimetoxisilano, butilaminopropil-trietoxisilano, butilaminopropil-trimetoxisilano, propilaminopropilo-trietoxisilano, propilaminopropilo-trimetoxisilano, N-ciclohexil-3-aminopropil-trietoxisilano, N-ciclohexil-3-aminopropil-trimetoxisilano, etc.

Adecuado dentro del alcance de la presente invención, por ejemplo, son resinas de hidrocarburos que se obtienen por polimerización de terpenos, principalmente α - o β -pineno, dipenteno o limoneno. La polimerización de estos monómeros se realiza en general catiónicamente con iniciación con catalizadores de Friedel-Crafts. Las resinas de terpeno también incluyen, por ejemplo, copolímeros de terpenos y otros monómeros, por ejemplo estireno, α -metilestireno, e isopreno. Se utilizan las resinas indicadas, por ejemplo, como promotores de la adhesión de los adhesivos de contacto y materiales de revestimiento. Del mismo modo son adecuadas las resinas fenólicas de

terpeno, que se producen mediante la adición catalizada por ácido de fenoles a terpenos o colofonia. Las resinas de terpeno fenólicas son solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos y aceites y miscibles con otras resinas, ceras y caucho. Del mismo modo son adecuadas como aditivos en el alcance de la presente invención resinas de colofonia y derivados de las mismas, por ejemplo ésteres de las mismas.

5 Además, la composición curable según la invención puede contener adicionalmente hasta aproximadamente 7 % en peso, en particular hasta aproximadamente 5 % en peso, de antioxidantes basados en el peso total de la composición.

10 La composición curable según la invención puede contener hasta aproximadamente un 2 % en peso, preferentemente de manera aproximada 1 % en peso, de estabilizadores de UV basado en el peso total de la composición. Los llamados estabilizadores ligeros de amina impedida (ELAI) son particularmente adecuados como estabilizadores de UV. Dentro del alcance de la presente invención, se prefiere utilizar un estabilizador de UV que tiene un grupo sililo y que se incorpora en el producto final durante la reticulación y el curado. Los productos Lowilite
15 75 y Lowilite 77 (Great Lakes, Estados Unidos) son particularmente adecuados para este fin. Además, benzotriazoles, benzofenonas, benzoatos, cianoacrilatos, acrilatos, fenoles estéricamente impedidos, fósforo, y/o azufre también se pueden añadir.

20 A menudo es oportuno estabilizar adicionalmente las composiciones según la invención contra la penetración de humedad mediante el uso de agentes de secado con el fin de ampliar aún más la vida útil de almacenamiento.

25 Tal una mejora en la vida útil de almacenamiento se puede conseguir, por ejemplo, por el uso de agentes de secado. Todos los compuestos que reaccionan con agua para formar un grupo que es inerte con respecto a los grupos reactivos presentes en la composición, y que en el proceso preferentemente experimentan poco cambio en su peso molecular, son adecuados como agente de secado. Además, la reactividad de los agentes de secado con respecto a la humedad que ha penetrado en la composición ha de ser mayor que la reactividad de los grupos del polímero que porta el grupo sililo según la invención presente en la composición.

30 Los isocianatos, por ejemplo, son adecuados como agente de secado.

Los silanos se utilizan ventajosamente como agente de secado. Son ejemplos de vinilsilanos tal como 3-vinilpropiltrióxosilano, silanos de oxima tales como metil-*O,O'*-butan-2-ona-trioximosilano u *O,O',O',O''*-butan-2-ona-tetraoximosilano (N.º CAS 022984-54-9 y 034206-40-1), o benzamidosisilanos tales como bis(*N*-metilbenzamido) metiletoxosilano (N.º CAS 16230-35-6) o carbamatosilanos tales como carbamatometiltrimetoxosilano. Sin embargo,
35 el uso de metil-, etil-, o viniltrimetoxosilano o tetrametoxi- o tetraetoxosilano también es posible. Con respecto a la eficiencia y costo, viniltrimetoxosilano y tetraetoxosilano se prefieren particularmente en la presente memoria.

40 Del mismo modo, adecuados como agente de secado son los diluyentes reactivos anteriormente mencionados, siempre que tengan un peso molecular (M_n) inferior a aproximadamente 5000 g/mol y que tengan grupos terminales cuya reactividad con respecto a la humedad penetrada es al menos tan alta como, preferentemente superior a, la reactividad de los grupos reactivos del polímero que porta el grupo sililo según la invención.

45 Por último, ortoformiatos u ortoacetatos de alquilo, por ejemplo ortoformiato de metilo o etilo, ortoacetato de metilo o etilo, también se pueden utilizar como agente de secado.

La composición curable según la invención contiene generalmente de aproximadamente 0 a aproximadamente 6 % en peso de agente de secado en base al peso total de la composición.

50 La composición curable según la invención puede contener adicionalmente materiales de relleno. Ejemplos adecuados son tiza, polvo de cal, ácido silícico precipitado y/o pirógeno, zeolitas, bentonitas, carbonato de magnesio, tierra de diatomeas, alúmina, arcilla, talco, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de zinc, arena, cuarzo, sílex, mica, polvo de vidrio y otras sustancias minerales del suelo. Además, materiales de relleno orgánicos se pueden utilizar también, en particular, negro de carbono, grafito, fibra de madera, harina de madera, serrín, celulosa, algodón, pulpa, virutas de madera, paja picada, y paja menuda. Además, se pueden añadir fibras cortas tales como
55 fibras de vidrio, filamentos de vidrio, poliacrilonitrilo, fibra de carbono, fibra de Kevlar, o también fibra de polietileno. Aluminio en polvo es idénticamente adecuado como material de relleno.

60 Los ácidos silícicos pirógenos y/o precipitados tienen ventajosamente un área superficial BET de 10 a 90 m²/g. Durante el uso, éstos no causan un aumento adicional de la viscosidad de la composición según la invención, sino que contribuyen a reforzar de la composición curada. Asimismo, es concebible el uso de ácidos silícicos pirógenos y/o precipitados que tienen un área mayor de superficie BET, ventajosamente 100-250 m²/g, en particular 110-170 m²/g, como material de relleno. Debido al área de superficie BET mayor, el mismo efecto, por ejemplo el fortalecimiento de la composición curada, puede ser obtenido en una fracción de peso inferior. Otras sustancias por lo tanto se pueden utilizar para mejorar la composición según la invención con respecto a otros requisitos.

65 Para algunas aplicaciones, se prefieren materiales de relleno que imparten tixotropía a las composiciones. Tales

5 materiales de relleno se describen también como agentes tixotrópicos, a menudo referidos también como agentes auxiliares de la reología, por ejemplo aceite de ricino hidrogenado, amidas de ácido graso, o plástico hinchables tales como PVC. Para permitir que sean fácilmente presionadas fuera de un dispositivo de dosificación adecuado (un tubo, por ejemplo), tales composiciones tienen una viscosidad de 3000 a 15000 mPa s, preferentemente de 40000 a 80000 mPa·s, o también de 50000 a 60000 mPa s.

10 Además, esferas huecas que tienen una envoltura mineral o una envoltura de plástico son adecuadas como material de relleno. Estas pueden ser, por ejemplo, esferas de vidrio huecas que están disponibles comercialmente con el nombre comercial Glass Bubbles®. Esferas huecas a base de plástico, por ejemplo Expancel® o Dualite®, se describen en el documento EP 0 520 426 B1, por ejemplo. Estas se componen de sustancias inorgánicas u orgánicas, que tienen cada una un diámetro de 1 mm o menos, preferentemente 500 µm o menos.

Los óxidos de metal son también útiles como colorantes, por ejemplo, óxido de titanio como colorante blanco.

15 Los materiales de relleno se utilizan preferentemente en una cantidad de 1 a 80 % en peso, basado en el peso total de la composición.

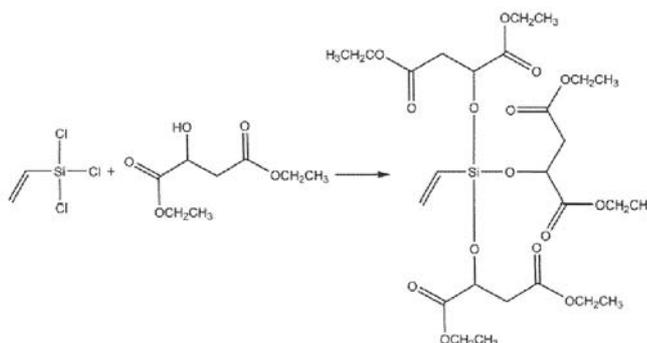
20 La invención se dirige además al uso de una composición según la invención como adhesivos, selladores, espuma para pulverizar y revestimientos. Las composiciones encuentran aplicaciones en el área de la construcción, electrónica, comunicación, aeroespacial, cosmética y medicina, etc., una aplicación preferida en el sector de la construcción como un sellador o adhesivo para juntas en edificios y proyectos de ingeniería civil, para metales, elementos de vidrio y ventanas y en instalaciones sanitarias.

25 En principio, en la presente invención, todas las características mencionadas en el contexto del presente texto, en particular las realizaciones, los intervalos de proporciones, componentes y otras características de la composición según la invención y de los usos según la invención mostradas como preferentes y/o especiales pueden ser implementadas en todas las combinaciones posibles y no mutuamente exclusivas, con combinaciones de características mostradas como preferentes y/o también especiales que son consideradas como preferentes y/o especiales.

30 Los siguientes ejemplos se utilizan para explicar la invención; sin embargo, la invención no se limita a los mismos.

Ejemplo 1:

35 Síntesis de vinil-tri(malato de dietilo)silano (fórmula 1)

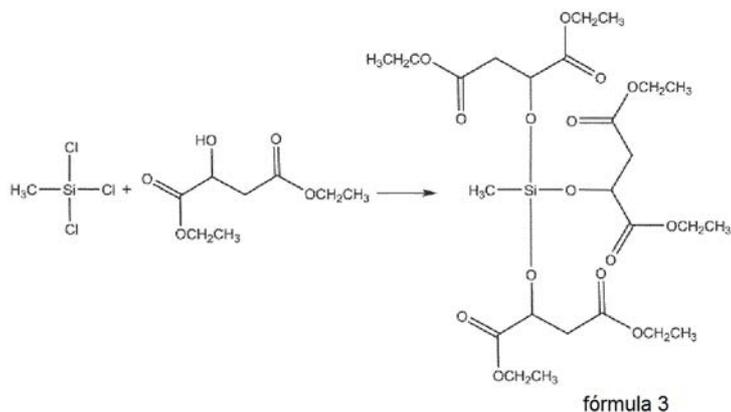


40 En un matraz de tres bocas de 250 ml, viniltriclorosilano (3,23 g, 20 mmol) se añadió gota a gota a la mezcla de malato de dietilo (11,41 g, 60 mmol), trietilamina (6,07 g, 60 mmol) en tolueno (150 ml) bajo una atmósfera de argón a temperatura ambiente. Después de la compleción de la adición, la mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, se filtró y se lavó con tolueno. Los filtrados combinados se destilaron al vacío para eliminar el tolueno y el exceso de trietilamina. El producto se produjo como un aceite de color amarillo claro (11,6 g, rendimiento: 93 %).

45

Ejemplo 2:

Síntesis de metil-tri(malato de dietilo)silano (fórmula 3)



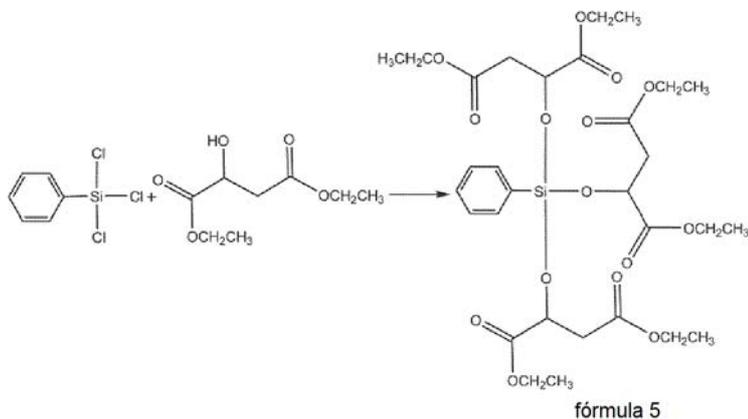
5

En un matraz de tres bocas de 250 ml, metiltriclorosilano (2,99 g, 20 mmol) se añadió gota a gota a la mezcla de malato de dietilo (11,41 g, 60 mmol), trietilamina (6,07 g, 60 mmol) en tolueno (120 ml) bajo una atmósfera de argón a temperatura ambiente. Después de la compleción de la adición, la mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, se filtró y se lavó con tolueno. Los filtrados combinados se destilaron al vacío para eliminar el tolueno y el exceso de trietilamina. El producto se produjo como un aceite de color amarillo claro (10,9 g, rendimiento: 89 %).

10

Ejemplo 3:

15 Síntesis de fenil-tri(malato de dietilo)silano (fórmula 5)



20

En un matraz de tres bocas de 250 ml, feniltriclorosilano (4,23 g, 20 mmol) se añadió gota a gota a la mezcla de malato de dietilo (11,41 g, 60 mmol), trietilamina (6,07 g, 60 mmol) en tolueno (120 ml) bajo una atmósfera de argón a temperatura ambiente. Después de la compleción de la adición, la mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, se filtró y se lavó con tolueno. Los filtrados combinados se destilaron al vacío para eliminar el tolueno y el exceso de trietilamina. El producto se produjo como un aceite de color amarillo claro (11,9 g, rendimiento: 89 %).

25 Ejemplos 4 a 6 (E4 a E6): Preparación de composiciones curables

Las composiciones curables se prepararon según la siguiente formulación: 5 g de polidimetilsiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo con una viscosidad de 20.000 mPa·s, 0,01 g de n-butillitio (soluciones en hexanos 1,5 M) y 0,02 g de dilaurato de dioctilestaño. En cada caso, 0,5 g de fenil-tri(malato de dietilo)silano, metil-tri(malato de dietilo)silano y vinil-tri(malato de dietilo)silano se añadieron como agentes de reticulación para los Ejemplos 4, 5 y 6, respectivamente.

30

Ejemplo comparativo 1 (C1):

35 Una composición curable se preparó con 5 g de polidimetilsiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo con una viscosidad de 20.000 mPa·s, 0,5 g de viniltriethylactatosilano, 0,1 g de n-butillitio (soluciones en hexanos 1,5 M) y 0,02 g de

dilaurato de dioctilestaño.

Después de la exposición al aire, se determinaron las propiedades de reticulación incluyendo la formación de piel (FDP) y tiempo de pegajosidad (TDP). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Método de prueba para FDP y TDP

FDP: Las composiciones antes mencionadas se homogeneizaron y se aplicaron en un marco (50 x 130 x 2 mm). Cada mezcla se distribuye de manera uniforme de modo que el marco puede estar completamente lleno. Se obtuvo así una película delgada de polímero. Se determinó el tiempo para formar una piel (formación de piel/FDP) para estas composiciones utilizando una herramienta que tiene una espátula redondeada en la punta (150 x 5 mm). La punta de la espátula se puso en contacto suavemente con la superficie de la película de polímero cada 1 a 5 minutos y se retiró cuidadosamente. La FDP se midió una vez sin que quede más residuo de la formulación sobre la espátula al retirarlo de la superficie de la película de polímero. A continuación, la cadena resultante ha de ser retirada de la espátula sin residuos. La película de polímero volvió a su forma original. Al examinar la TDP una parte diferente de la superficie de la película de polímero ha de ser utilizada cada vez. El ensayo se realizó a temperatura ambiente.

TDP: Para determinar la pegajosidad superficial de un material de sellado adhesivo, las composiciones antes mencionadas se homogeneizaron y se aplicaron en un marco (50 x 130 x 2 mm) de la misma manera como la determinación de FDP. Después de transcurrir 60 minutos, la pegajosidad de la superficie se evaluó utilizando una herramienta que tiene una espátula redondeada en la punta (150 x 5 mm) mediante un contacto cuidadoso con la superficie de la película de polímero, TDP de "<60 min" indica "no pegajoso" y de ">60 min" indica "pegajoso (incluyendo ligeramente pegajoso)".

Tabla 1

	Formación de piel (min)	Tiempo de pegajosidad (min)
E4	33	>60
E5	32	<60
E6	10	<60
C1	35	<60

Ejemplos 7 a 9 (E7 a E9):

Las composiciones curables se prepararon según la siguiente formulación: 5 g de polidimetilsiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo con una viscosidad de 20.000 mPa·s, 0,04 g de (3-aminopropil)-trimetoxisilano, y 0,02 g de dilaurato de dioctilestaño.

En cada caso, 0,5 g de fenil-tri(malato de dietilo)silano, metil-tri(malato de dietilo)silano y vinil-tri(malato de dietilo)silano se añadieron como agentes de reticulación para los Ejemplos 7, 8 y 9, respectivamente.

Ejemplos comparativos 2 a 5 (C2 a C5):

Ejemplo comparativo 2 (silicona de alcoxi): Una composición curable se preparó según la siguiente formulación: 5 g de polidimetilsiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo con una viscosidad de 20.000 mPa s, 0,5 g de viniltrimetoxisilano, 0,01 g de butilitio (1,6 M en hexanos), y 0,02 g de carboxilato de dioctilestaño.

Ejemplo comparativo 3 (silicona de acetoxi): Una composición curable se preparó según la siguiente formulación: 5 g de polidimetilsiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo con una viscosidad de 20.000 mPa·s, 0,5 g de etiltriacetoxisilano, y 0,02 g de dilaurato de dioctilestaño.

Ejemplo comparativo 4 (silicona de lactato): Una composición curable se preparó según la siguiente formulación: 5 g de polidimetilsiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo con una viscosidad de 20.000 mPa s, 0,04 g de (3-aminopropil)-trietoxisilano, 0,5 g de viniltriethylactatosilano, y 0,02 g de dilaurato de dioctilestaño.

Ejemplo comparativo 5 (silicona de oxima): Una composición curable se preparó según la siguiente formulación: 5 g de polidimetilsiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo con una viscosidad de 80.000 mPa·s, 0,18 g de una mezcla de propan-2-ona-O,O'(metoxivinilsilandiil)dioxima; propan-2-ona-O-(dimetoxivinilsilil)oxima; propan-2-ona-O,O',O''-(vinilsilantril)trioxima, 0,09 g de viniltris(metiletacetoxima)silano, 0,27 g de una mezcla de propan-2-ona-O,O'(metoxivinilsilandiil)dioxima; propan-2-ona-O-(dimetoxivinilsilil)oxima; propan-2-ona-O,O',O''-(vinilsilantril)trioxima, con viniltris(metiletacetoxima)silano con 0,01 g de dineodecanoato de dimetilestaño.

Después de la exposición al aire, las propiedades de reticulación incluyendo la formación de piel se determinaron según los métodos descritos anteriormente. Todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Formación de piel (min)
E7	60
E8	>120
E9	<5
C2	15
C3	15
C4	>120
C5	15

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de silano que tiene la fórmula general (I)



en la que cada R^1 es idéntico o diferente y es, independientemente el uno del otro, seleccionado entre radicales que tienen la fórmula general (II)



en la que X es O o N, y

cada R^3 es idéntico o diferente y es, independientemente el uno del otro, seleccionado entre el grupo que consiste en radicales alquilo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos que tienen de 1 a 22 átomos de carbono, radicales arilo que tienen de 6 a 16 átomos de carbono y radicales cicloalquilo que tienen de 5 a 27 átomos de carbono, en la que R^3 puede contener al menos un heteroátomo seleccionado entre O, N, S y/o Si; cada R^2 es idéntico o diferente y es, independientemente el uno del otro, seleccionado entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, radicales hidrocarburos monovalentes sustituidos o no sustituidos que tienen de 1 a 18 átomos de carbono y radicales alcoxi que tienen de 1 a 8 átomos de carbono; y n es 2, 3, o 4.

2. El compuesto de silano según la reivindicación 1, en el que R^3 se selecciona entre el grupo que consiste en radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 22 átomos de carbono y radicales cicloalquilo que tienen de 5 a 27 átomos de carbono.

3. El compuesto de silano según la reivindicación 1 o 2, en el que R^3 se selecciona entre el grupo que consiste en un radical metilo, etilo, propilo, y n-butilo.

4. El compuesto de silano según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que n es 3 o 4.

5. Un método para preparar el compuesto de silano que tiene la fórmula general (I) según al menos una de las reivindicaciones precedentes, que comprende una etapa de reacción de alcoholisis de un silano que tiene la fórmula general (III)



con n equivalentes de un compuesto que tiene la fórmula general de $\text{HOCH}(\text{CH}_2\text{COOR}^3)\text{COXR}^3$ en un disolvente y el uso de al menos una amina terciaria a temperatura ambiente,

en la que cada R^4 es idéntico o diferente y es, independientemente el uno del otro, seleccionado entre el grupo que consiste en radicales alcoxi que tienen de 1 a 4 átomos de carbono y Cl; R^2 y n son los mismos como se define para la fórmula general (I) en la reivindicación 1; y R^3 y X son los mismos como se define para la fórmula general (II) en la reivindicación 1.

6. El método según la reivindicación 5, en el que el disolvente se selecciona entre el grupo que consiste en éter dietílico, tetrahydrofurano, benceno, tolueno, diclorometano, cloroformo, acetona, acetonitrilo, 1,2-dicloroetano, 1,2-dimetoxi-etano, N,N-dimetilformamida, 1,4-dioxano, y dimetilsulfóxido.

7. El método según la reivindicación 5 o 6, en el que la amina terciaria se selecciona entre el grupo que consiste en trietilamina, tri(n-propil)amina, tri(i-propil)amina, tri(n-butil)amina, tri(terc-butil)amina, 1-metilimidazol, piridina, quinuclidina, 4-dimetilaminopiridina, 2,6-lutidina, 3,5-lutidina, N,N-dimetilanilina, 1,4-dimetilpiperazina, 1,3,5-trimetilhexahidro-1,3,5-triazina, y N,N,N',N'-tetrametildiaminometano.

8. Un agente de reticulación para una composición de silicona curable que comprende al menos un compuesto de silano que tiene la fórmula general (I) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4.

9. Uso del compuesto de silano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 como un agente de reticulación para una composición de silicona curable o como un promotor de la adhesión para adhesivos o selladores.

10. Una composición curable que comprende (A) al menos un producto de reacción de:

a) al menos un poliorganosiloxano que tiene al menos un grupo hidroxilo, un grupo vinilo o un átomo de hidrógeno unido a un átomo de silicona; y

b) al menos un compuesto de silano que tiene la fórmula general (I) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4; y

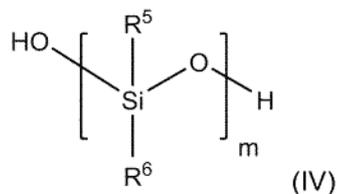
c) al menos un catalizador.

11. La composición curable según la reivindicación 10, en la que el producto de reacción comprende además al menos un aminosilano.

5 12. La composición curable según la reivindicación 10 u 11, en la que el poliorganosiloxano es un polidiorganosiloxano que tiene al menos uno, preferentemente al menos dos, grupos hidroxilo terminales.

13. La composición curable según la reivindicación 12, en la que el poliorganosiloxano es un poliorganosiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo que tiene la fórmula general (IV)

10



en la que R^5 y R^6 son idénticos o diferentes y son, independientemente el uno del otro, seleccionados entre el grupo que consiste en radicales alquilo o alqueniilo lineales o ramificados, de ciclo sustituido o no sustituido, que tienen de 1 a 18 átomos de carbono o radicales arilo que tienen de 6 a 18 átomos de carbono, y m es 10 a 10.000.

15

14. La composición curable según al menos una de las reivindicaciones 10 a 13, que comprende además (B) al menos un catalizador de curado.

20

15. Uso de la composición según al menos una de las reivindicaciones 10 a 14 como adhesivo, sellador, espuma para pulverizar y/o revestimiento.