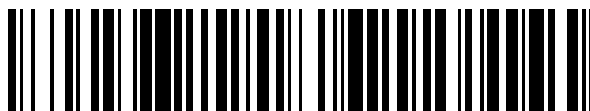


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 746**

51 Int. Cl.:

**C07F 7/21** (2006.01)  
**C08G 77/388** (2006.01)  
**C09J 183/00** (2006.01)  
**C07F 7/10** (2006.01)  
**C09D 183/08** (2006.01)  
**C08G 77/08** (2006.01)  
**C08G 77/26** (2006.01)  
**C09J 183/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2014** **E 14179788 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019** **EP 2840087**

54 Título: **Empleo de compuestos que presentan grupos guanidina, que contienen grupos silicio semiorgánicos, para el endurecimiento de compuestos que contienen grupos alcoxisililo**

30 Prioridad:

**23.08.2013 DE 102013216787**

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

**28.10.2019**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Straße 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**KNOTT, WILFRIED;  
FERENZ, MICHAEL;  
FIEDEL, MICHAEL;  
HOJAK, WOLFGANG;  
BRUGGER, BASTIAN MATTHIAS;  
SCHUBERT, FRANK y  
LEWIN, ANKE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 728 746 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

Empleo de compuestos que presentan grupos guanidina, que contienen grupos silicio semiorgánicos, para el endurecimiento de compuestos que contienen grupos alcoxisililo

5 Empleo de compuestos que presentan grupos guanidina, que contienen grupos silicio semiorgánicos, para el endurecimiento de compuestos que contienen grupos alcoxisililo.

En el ámbito de la invención, se entiende por "compuestos semiorgánicos que presentan grupos silicio" que los citados compuestos presentan al menos una unidad siloxano, es decir, de este modo éstos presentan al menos una unidad Si-O-Si. Los citados compuestos semiorgánicos que contienen grupos silicio presentan preferentemente un esqueleto de siloxano, que presenta, por lo tanto, varios átomos de silicio y oxígeno alternantes. Para la clasificación  
10 definatoria de tales compuestos como compuestos semiorgánicos se remite al capítulo "Silicone" de Römpp-Lexikon, editorial Thieme, autora J. H. Schreier, y a W. Noll - "Chemie und Technologie der Silicone" 2ª edición, editorial Chemie GmbH, Weinheim, 1968, páginas 2 y siguientes, que indica a tal efecto que las siliconas adoptan una posición media o intermedia entre compuestos inorgánicos y orgánicos en especial entre silicatos y polímeros orgánicos.

15 Para el endurecimiento de mono-, oligo- o polímeros que portan grupos alcoxisililo, en principio son apropiados todos aquellos catalizadores que favorecen tanto la hidrólisis de la función alcoxi y/o la condensación de silanoles formados a partir de la misma. Se encuentran descripciones muy tempranas de compuestos apropiados en W. Noll - "Chemie und Technologie der Silicone", 2ª edición, editorial Chemie GmbH, Weinheim, 1968, páginas 162 y siguientes.

20 Se pueden producir polímeros que portan grupos trialcoxisililo mediante diferentes reacciones, no solo son conocidos poliuretanos que portan grupos alcoxisililo, poliésteres, poliéteres, poliacrilatos o similares, sino también otros cauchos, o bien otros polímeros. Además son conocidos polímeros que portan los silanoles obtenibles a partir de la hidrólisis de funciones alcoxi (R1 R2R3-Si-OH). Tales compuestos pueden estar a su vez basados en silano, o también presentar un carácter polimérico inorgánico marcado, como por ejemplo en el caso de poli(dimetil)siloxanoles (PDM siloxanos).  
25

Como es sabido por el especialista, la reacción de hidrólisis y condensación de funciones trialcoxisililo experimenta un máximo de reacción en el intervalo de pH fuertemente ácido, como también en el fuertemente alcalino. No obstante, además de los ácidos y las bases (de Lewis) fuertes, también son conocidos otros compuestos (metálicos) para favorecer la hidrólisis/condensación, cuyo mecanismo catalítico exacto, no obstante, no se ha aclarado  
30 suficientemente hasta la fecha.

El documento WO 2009/106720 (US 2011/040033) da a conocer sulfonatos metálicos y fluoralquilsulfonatos metálicos como catalizadores de policondensación, que endurecen composiciones de organopolisiloxano para dar elastómeros de siloxano. Tales catalizadores tienen el gran inconveniente de no poderse emplear en presencia de componentes básicos, como aminas o cargas básicas (por ejemplo cretas), además de una disponibilidad limitada y un precio elevado. Estas últimas se emplean precisamente en formulaciones en el sector de pegamentos y materiales de sellado.  
35

Se considera lo mismo para catalizadores ácidos de Lewis fuertes, como por ejemplo halogenuros de boro, halogenuros metálicos, como  $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $FeCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $ZnCl_2$ , o bien sus complejos amínicos, que se reivindicaban en el documento EP 2119745 (US 2010/152373), y cuyo perfil toxicológico parece igualmente cuestionable.  
40

Los preparados catalizadores más inofensivos desde el punto de vista toxicológico, como carboxilatos metálicos en combinación con compuestos amínicos, como se describen, por ejemplo, en el documento EP 1445287 (US7115695), muestran una velocidad de endurecimiento insuficiente de la matriz de agente aglutinante, de hasta 5 días. Tales tiempos de endurecimiento largos no son aceptables generalmente para la mayor parte de aplicaciones.

45 Parecía prometedor el empleo de catalizadores de endurecimiento a base de titanatos, o bien complejos de titanio, que presentaban, no obstante, coloraciones amarillas intensas de las masas de endurecimiento, y por lo demás presentaban también en parte incompatibilidades con otros componentes de amina presentes en la masa de endurecimiento.

Los compuestos de organoestaño muestran buenos resultados de endurecimiento sin los efectos secundarios no deseados descritos. Éstos son suficientemente conocidos por el especialista del estado de la técnica (Alwyn Davis - "Organotin compounds in technology and industry", Journal of Chemical Research, 4, 2010, páginas 186, ISBN  
50

0308-2342, o bien Alwyn G. Davies "Organotin Chemistry", 2004, Wiley-VCH, ISBN 3-527-31023-1, página 383), pero se valoran de manera cada vez más crítica desde el punto de vista toxicológico. Por lo tanto, el empleo de compuestos de organoestaño es muy cuestionable, precisamente también ya que a éste se impusieron limitaciones debidas a la modificación de la normativa EU 76/769 EWG del 28.05.2009. Se encuentran ejemplos de empleo de compuestos orgánicos de estaño, entre otros, en los documentos DE 103 19 303 y DE 10 2006 060 357, en los que se emplea la catálisis por medio de compuestos de dibutil-, o bien dioctilestaño para el endurecimiento de compuestos de poli(dimetilsiloxano) (compuestos PDM).

Por lo tanto, es de esperar que también las sales de estaño se valoren de manera más crítica desde el punto de vista toxicológico en el futuro. De este modo, en principio también son empleables carboxilatos de estaño como catalizadores de endurecimiento, como muestra el documento WO 0056817 (US 6703442).

El documento WO 2010/086299 (US2011288245) describe mezclas de reacción reticulantes con humedad, que contienen polímeros que portan grupos trialcóxisililo y se endurecen por medio de compuestos de niobio y tántalo. Tales catalizadores se consideran poco rentables, ya que su disponibilidad en el mercado mundial está limitada y el precio de la materia prima es muy elevado. Se considera lo mismo para el empleo de alcóxidos de hafnio, o bien germanio, como se describen en el documento JP 2004043738, o bien JP2006052353.

El especialista conoce suficientemente catalizadores que favorecen el endurecimiento de grupos alcóxisililo. A continuación citense a modo de ejemplo: compuestos de estaño, como diacetato de estaño, dioctoato de estaño, diacetilacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, tetraacetato de estaño, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dioleato de dibutilestaño, dimetoxidibutilestaño, dimetilestaño, bencilmaleato de dibutilestaño, bis(trietoxisiloxi)dibutilestaño, diacetato de difenilestaño, compuestos de titanio, como tetraetoxititanio, tetra-n-propoxititanio, tetra-i-propoxititanio, tetra-n-butoxititanio, tetra-i-butoxititanio, tetraquis(2-etilhexoxi)titanio, di-i-propoxibis(etilacetatoacetato)titanio, dipropoxibis(acetilacetato)titanio, di-i-propoxibis(acetilacetato)titanio, dibutoxibis(acetilacetato)titanio, acetato de tri-i-propoxialilititanio, isopropoxioctilenglicol u óxido de bis(acetilacetato)titanio, compuestos metaloalifáticos, como diacetato de plomo, di-2-etilhexanoato de plomo, dineodecanoato de plomo, tetraacetato de plomo, tetrapropionato de plomo, acetilacetato de cinc, 2-etilcaproato de cinc, diacetato de cinc, bis(ácido 2-etilhexanoico)cinc, dineodecanoato de cinc, diundecenoato de cinc, dimetacrilato de cinc, tetraquis(ácido 2-etilhexanoico)circoniodicloruro, tetraquis(ácido metacrílico)circonio dicloruro, diacetato de cobalto. Por lo demás, también se pueden emplear catalizadores de bismuto, compuestos de hierro (II) y hierro (III), por ejemplo acetilacetato de hierro (III) o diacetato de hierro, compuestos de aluminio, por ejemplo acetilacetato de aluminio, compuestos de calcio, por ejemplo metilendiaminotetraacetato de calcio, compuestos de magnesio, por ejemplo etilendiaminotetraacetato de magnesio.

También se pueden emplear aminas, como por ejemplo trietilamina, tributilamina, aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, tetrametilguanidina o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undeceno, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, 1,5-diazabicyclo-[4.3.0]non-5-eno, N,N-bis-(N,N-dimetil-2-aminoetil)-metilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilfenilamina, N-etilmorfolina, etc, o bien sus sales de ácido mineral, de Brönstedt, Lewis o carboxílico. Del mismo modo son catalíticamente activos los compuestos de tetraalquilamonio, como hidróxido de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxipropilamonio, 2-etilhexanoato de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxipropilamonio o 2-etilhexanoato de colina. También son apropiados como catalizadores ácidos de Brönstedt orgánicos o inorgánicos, como ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido dodecylbencenosulfónico, ácido 1-naftalinsulfónico, ácido canfosulfónico, ácido acético, ácido trifluoroacético o cloruro de benzoilo, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, sus mono- y/o diésteres, como fosfato de butilo, fosfato de (iso)propilo, fosfato de dibutilo, etc. También son apropiadas como catalizadores bases de Brönstedt inorgánicas y orgánicas, como por ejemplo hidróxido sódico, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido potásico o hidróxido de tetrabutilamonio. Naturalmente, también se pueden emplear combinaciones de varios catalizadores.

También son conocidas como catalizadores de endurecimiento las denominadas bases fotolantes, como se describen en el documento WO 2005/100482. Preferentemente se entiende por bases fotolantes bases orgánicas con uno o varios átomos de nitrógeno básicos, que se presentan primeramente en una forma bloqueada, y liberan la forma básica solo tras la irradiación con luz UV, luz visible o radiación IR, mediante disociación de la molécula.

También son catalíticamente activos catalizadores que se distribuyen por la firma DuPont bajo la denominación comercial Tyzor®. Se considera lo mismo para catalizadores de tipo Kenreact® (Kenrich), Borch Kat® (Borchers), o bien K-Cure® / Nacure® (King Industries).

El documento WO 2010/117744 (US2012022210) da a conocer el empleo de catalizadores de fosfaceno superbásicos para la condensación de PDM-OH siloxanos. No obstante, éstos muestran un perfil toxicológico desfavorable, son poco rentables y, por lo tanto, no son empleables en una variedad de aplicaciones, o bien requieren una costosa separación, o bien reelaboración.

Una agrupación de nitrógeno fuertemente básica, la denominada función guanidina, se presenta frecuentemente en la naturaleza, por ejemplo en forma del aminoácido arginina. Un acceso sencillo a estructuras de guanidina es la reacción de compuestos de nitrógeno, como amoniaco, aminas o derivados de amina con carbodiimidas, que contienen la característica estructural de una agrupación  $R-N=C=N-R$ . Tales carbodiimidas se encuentran disponibles comercialmente de modo conveniente, por ejemplo en forma de cianamida, N,N-diciclohexilcarbodiimida, bis-isopropilcarbodiimida, hidroclozuros de N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida, 1,3-di-p-tolilcarbodiimida, y otros derivados de carbodiimida.

La diversidad de reacción de carbodiimidas es conocida por el especialista y está incluida en la literatura, de este modo también la reacción con nucleófilos, como por ejemplo grupos oxigenados y nitrogenados. Tales reacciones se encuentran, por ejemplo, en Frederick Kurzer, K. Douragh-Zader - "Advances in the Chemistry of Carbodiimides" (Chemical Reviews, Vol. 67, N° 2, 1967, páginas 99 y siguientes), o bien en Henri Ulrich -"Chemistry and Technology of Carbodiimides" (John Wiley & Sons Ltd., ISBN 978-0-470-06510-5, 2007).

La producción de estructuras de guanidina es posible mediante la reacción de aminas y carbodiimidas bajo la catálisis de trifluorometanosulfonato de iterbio ( $Yb(OTf)_3$ ), que conduce a una migración de hidrógeno 1,3 selectiva en el caso de reacción de aminas priarias. También es posible la reacción con ayuda de otros triflatos metálicos, como lantano, neodimio, samario, europio o erbio. La reacción descrita por Qi Shen et al. Puede conducir además a rendimientos de producto elevados en condiciones de reacción muy suaves (J. Org. Chem. 2009, 74, 6347-6349), el citado documento es componente de la presente invención en su totalidad.

Además son accesibles estructuras de guanidina mediante la sustitución de compuestos que portan grupos alquilo halogenado con guanidinas, como por ejemplo la tetrametilguanidina. Tal sustitución en un cloropropilsilano se describe, por ejemplo, en el documento US 4248992.

El documento EP 1 844 106 B (US 7,825,207) da a conocer un acceso a estructuras de guanidina semiorgánicas poliméricas. Por medio de apertura de anillo de siloxanos epoxifuncionales mediante compuestos de guanidina que portan grupos amino son obtenibles siloxanos con funcionalidad guanidina, que son apropiados para el empleo, por ejemplo, en formulaciones cosméticas.

El documento EP 1985666 (US 2009/182091) describe amidinas, y el documento EP 2123720 (US 2010/004367) describe guanidinas con restos orgánicos para el endurecimiento de poliéteres que portan grupos sililo terminales. A pesar de la modificación orgánica, que debería conducir a una mayor compatibilidad en la matriz polimérica a endurecer, los derivados de guanidina orgánicos de bajo peso molecular empleados en este caso muestran una cinética de endurecimiento insuficiente, o bien se deben disolver, o bien dispersar de manera compleja en un paso de proceso previo. Además, debido a su carácter de dispersión, los preparados de catalizador producidos de este modo son difíciles de incorporar, lo que conlleva claros inconvenientes técnicos de aplicación. Las sustancias auxiliares empleadas, así como los catalizadores, son aptos para migración en los productos finales, es decir, se pueden difundir en la superficie (la denominada "exudación"), y modifican la misma de manera desfavorable. Estas modificaciones conducen, por ejemplo, a una variación de la sensación táctil, en especial en sustancias de sellado conducen a la formación de una película superficial, que conduce por su parte, por ejemplo, a una contaminación acrecentada de la fuga de sellado rellena.

El especialista sabe generalmente que los poliéteres que contienen oxipropileno no son miscibles ilimitadamente con silanos y/o siloxanos. Por lo tanto, se debe partir de que una modificación con sililo en la función guanidina catalíticamente activa conduce a una merma de la compatibilidad en un poliéter y, por lo tanto, a una velocidad de endurecimiento reducida. En consonancia con este pensamiento es de esperar además que los derivados de polidimetilsiloxano semiorgánicos con funciones guanidina presenten igualmente este inconveniente, o incluso manifiesten el mismo más intensamente.

Ya que un grupo silano o siloxano presenta una buena compatibilidad con siloxanos, no es sorprendente, como se muestra también en el documento EP 2182031, que el endurecimiento de siloxanos que portan grupos alcoxisililo terminales sea posible con catalizadores de endurecimiento basados en silanos que portan grupos tetrametilguanidina.

El documento US 4,248,993 da a conocer el empleo de siloxanos que presentan grupos guanidinilo para el endurecimiento de organopolisiloxanos y un procedimiento para el endurecimiento de siloxanos con siloxanos que presentan grupos guanidinilo.

El documento US 4,248,992 da a conocer el empleo de siloxanos como microbicida.

El documento WO 2011/014273 A1 da a conocer el empleo de polisiloxanos sustituidos con guanidilo como material de absorción de dióxido de carbono.

El documento EP 0459300 A2 da a conocer el empleo de alcoxisilanos en masas de sellado.

5 El documento WO 2011/095261 A1 da a conocer el empleo de alcoxisilanos funcionalizados con aminoalquilo en composiciones de pegamento y sustancias de sellado.

El documento EP 2388297 A1 da a conocer polímeros que contienen trialcoxisililo y composiciones que contienen éste, y el empleo de tales composiciones y compuestos de amidina en masas de sellado y adhesivas.

G.G. Freeman: "Silicones", 1962, The Plastics Institute, páginas 22-23, es un manual sobre siloxanos, enseña la aplicación de la fórmula "MDTM" para la descripción de siloxanos.

10 El documento JP 2002 167437 A da a conocer el empleo de siloxanos que contienen grupos guanidinilo en agentes de tratamiento del cabello y fibras.

El documento EP 2557107 A1 da a conocer el empleo de siloxanos que contienen grupos guanidinilo como componente de agentes de lavado y limpieza.

15 El documento EP 2444447 A2 da a conocer el empleo de siloxanos que contienen grupos guanidinilo como aditivo textil, de lavado y limpieza.

Muchos métodos para la catálisis de compuestos de alcoxisililo descritos en el estado de la técnica se distinguen por propiedades indeseables y dificultan de este modo una aplicabilidad amplia. De este modo, éstos son poco rentables, muestran velocidades de endurecimiento insuficientes, efectos de migración, que conducen a una mala imagen superficial de las masas de endurecimiento, o son cuestionables desde el punto de vista toxicológico.

20 Por lo tanto, existía una demanda de catalizadores que no presentaran las deficiencias descritas anteriormente.

Por lo tanto, es tarea de la presente invención encontrar catalizadores de endurecimiento exentos de metales pesados, o bien completamente exentos de metales, que aceleren el endurecimiento de compuestos que contienen grupos alcoxisililo, y superar al menos uno de los inconvenientes del estado de la técnica.

Descripción de la invención:

25 Sorprendentemente, se descubrió que esta tarea se pudo solucionar mediante compuestos que presentan grupos guanidina, que contienen grupos silicio semiorgánicos.

Por lo tanto, es objeto de la presente invención el empleo de compuestos que presentan grupos guanidina, que contienen grupos silicio semiorgánicos, que se describen a continuación, según las medidas de la reivindicación 1, para el endurecimiento de compuestos que contienen grupos alcoxisililo.

30 Una ventaja de los compuestos que presentan grupos guanidina, que contienen grupos silicio semiorgánicos, o siloxanos que presentan grupos guanidina, es su alta estabilidad al almacenamiento.

35 Una ventaja del empleo según la invención de compuestos que presentan grupos guanidina, que contienen grupos silicio semiorgánicos, como catalizadores de endurecimiento es que las propiedades mecánicas de los productos presentan una dependencia nula, o bien reducida a través de un amplio intervalo de concentración del catalizador en la composición.

Otra ventaja del empleo según la invención es una seguridad de producto elevada.

Otra ventaja del empleo según la invención es una mejor compatibilidad toxicológica en comparación con otros sistemas catalizadores conocidos en el estado de la técnica.

40 En este caso se describen también composiciones que contienen componente (a) al menos un compuesto que presenta grupos guanidina, que presenta grupos silicio semiorgánicos, y componente (b) al menos un compuesto que contiene grupos alcoxisililo.

Estas composiciones tienen la ventaja de presentar un resultado de endurecimiento claramente mejor en comparación con derivados de guanidina modificados orgánicamente, así como otras ventajas técnicas de aplicación significativas, en el endurecimiento de compuestos que contienen grupos alcoxisililo.

5 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para el endurecimiento de compuestos que contienen grupos alcoxisililo, conduciendo los compuestos que presentan grupos guanidina, que contienen grupos silicio semiorgánicos, al endurecimiento de los polímeros que contienen grupos alcoxisililo, bajo formación de enlaces Si-O-Si, según la reivindicación 4.

El procedimiento según la invención es ventajoso, ya que para el endurecimiento no se añaden catalizadores metálicos.

10 Además, el procedimiento es ventajoso, ya que el endurecimiento se realiza a temperatura ambiente. De este modo, el procedimiento es más eficiente desde el punto de vista energético.

El procedimiento según la invención es ventajoso, ya que no se añaden compuestos metálicos, cuestionables desde el punto de vista toxicológico, para el endurecimiento.

15 Los compuestos que presentan grupos guanidina, que contienen grupos silicio semiorgánicos, a emplear según la invención, están caracterizados por que los compuestos que contienen grupos silicio semiorgánicos son siloxanos, como se caracterizan en las reivindicaciones 1 a 3.

También son preferentes los compuestos que presentan grupos guanidina, que contienen grupos silicio semiorgánicos, o siloxanos que presentan grupos guanidina exentos de grupos alcoxisililo. De este modo aumenta la estabilidad al almacenamiento.

20 Compuestos que presentan grupos guanidina, que contienen grupos silicio semiorgánicos, a emplear según la invención, son los de la fórmula (I)



a = mayor que 1 a menor que 3,

25 b = 0 a 10, preferentemente 0 a 5, de modo especialmente preferente mayor que 0 a 4, en especial preferentemente mayor que 1 a menor que 3,

c = 0 a 350, preferentemente 1 a 150, más preferentemente mayor que 1 a 15, de modo especialmente preferente 2 a 10, en especial preferentemente mayor que 2 a 5,

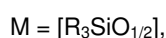
d = 1 a 4,

30 e = 0 a 50, preferentemente mayor que 0 a 30, más preferentemente 0 a 10, de modo especialmente preferente mayor que 1 a 5, en especial preferentemente 2 a menor que 4,

f = 0 a 10, preferentemente mayor que 0 a 5, de modo especialmente preferente 0 a menor que 5, en especial preferentemente mayor que 1 a menor que 3,

35 siendo la suma de los índices b y d igual o mayor que 1 a 20, preferentemente mayor que 1 a 15, en especial preferentemente 2 a 10,

con la condición de que, para el índice a igual a 2 y simultáneamente la suma de los índices b, c, e y f igual a cero, el índice d sea distinto de 1,



D = [R<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>],

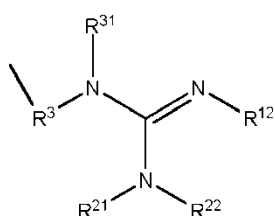
D<sup>G</sup> = [R<sup>G</sup>RSiO<sub>2/2</sub>],

T = [RSiO<sub>3/2</sub>],

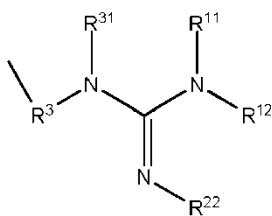
Q = [SiO<sub>4/2</sub>],

5 R son, independientemente entre sí, iguales o diferentes, restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados, así como mono- o poliinsaturados, que pueden estar interrumpidos por heteroátomos y/o pueden estar sustituidos una o varias veces con restos hidroxilo, amino, carboxilo o arilo, preferentemente con restos amino,  
 10 restos hidrocarburo preferentes, que pueden estar sustituidos opcionalmente con restos hidroxilo y amino, son poliéter, restos alquilo o arilo, más preferentemente restos alquilo o arilo, de modo más preferente restos alquilo, en especial restos metilo o propilo, pudiendo los restos arilo estar sustituidos también con restos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alquilo,

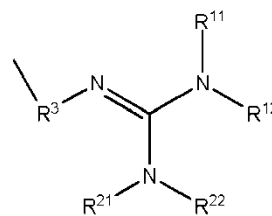
15 R<sup>G</sup> un resto que contiene grupos guanidina de la Fórmula (IIa), (IIb) o (IIc), sus tautómeros y/o sales



Fórmula (IIa)



Fórmula (IIb)



Fórmula (IIc)

20 R<sup>3</sup> son restos divalentes, independientemente entre sí, restos hidrocarburo lineales o ramificados iguales o diferentes, que contienen 1 a 50 átomos de carbono, preferentemente 2 a 20, de modo especialmente preferente 3 a 10, en especial preferentemente más de 3 a 8, que pueden estar interrumpidos por heteroátomos, los heteroátomos preferentes son oxígeno, nitrógeno o azufre y/o pueden estar sustituidos una o varias veces con restos hidroxilo o amino, de modo especialmente preferente, el resto hidrocarburo es un resto propileno;

25 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>31</sup> son, independientemente entre sí, iguales o diferentes, hidrógeno, hidrocarburos lineales o ramificados o cíclicos que contienen 1 a 15 átomos de carbono, preferentemente más de 1 a 10, en especial 2 a 7, pudiendo contener los hidrocarburos también 1 o 2 heteroátomos, los heteroátomos preferentes son nitrógeno, oxígeno y silicio.

30 En siloxanos que presentan grupos guanidina de la Fórmula (I) especialmente preferentes, los restos R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> en R<sup>G</sup> de la Fórmula (IIc) son hidrógeno o metilo en su totalidad, más preferentemente metilo en su totalidad.

35 En siloxanos de la Fórmula (I) que presentan grupos guanidina empleables además de modo especialmente preferente, los restos R<sup>12</sup> y R<sup>22</sup> de la Fórmula (IIc) son idénticos solo para el caso de que ambos restos R<sup>11</sup> y R<sup>21</sup> sean iguales a hidrógeno y R<sup>31</sup> no esté presente.

Son restos R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> de la Fórmula (IIc) preferentes metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, ciclohexilo, fenilo, 4-nitrofenilo, p-tolilo, trimetilsililo, 2-morfolinoetilo, 3-dimetilaminopropilo o hidrógeno. Son restos especialmente preferentes etilo, isopropilo o ciclohexilo, en especial son preferentes metilo y ciclohexilo.

Además, los restos R<sup>12</sup> y R<sup>22</sup> de la Fórmula (IIc) son preferentemente idénticos.

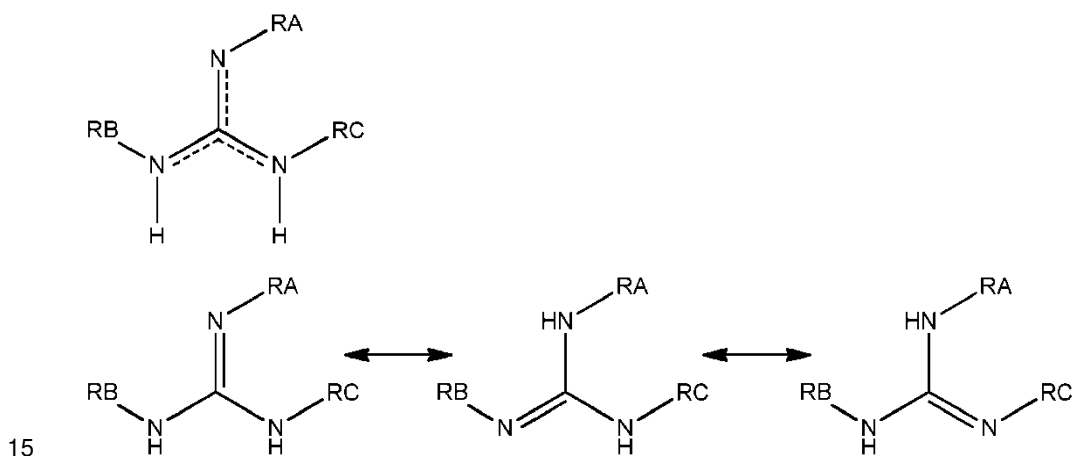
40 De modo especialmente preferente, los restos R<sup>12</sup> y R<sup>22</sup> de la Fórmula (IIc) son idénticos e iguales a etilo, isopropilo o ciclohexilo, de modo especialmente preferente, los restos R<sup>12</sup> y R<sup>22</sup> son idénticos e iguales a ciclohexilo.

Los diferentes fragmentos de compuestos de la Fórmula (I) pueden estar distribuidos estadísticamente.

Los índices numéricos aquí representados y los intervalos de valores de los índices indicados se entienden como valores medios de la posible distribución estadística de las verdaderas estructuras presentes y/o sus mezclas. Esto se considera también para fórmulas estructurales representadas exactamente en sí como tales, como por ejemplo para Fórmulas (I) y (III).

- 5 Las distribuciones estadísticas pueden ser en bloques, con un número arbitrario de bloques y estar sujetas a una secuencia arbitraria o una distribución aleatoria, también pueden presentar estructura alternante o también formar un gradiente a lo largo de la cadena, en especial pueden formar todas las formas mixtas en las que se pueden presentar sucesivamente, en caso dado, grupos de diferentes distribuciones. Las realizaciones especiales pueden conducir a que las distribuciones estadísticas experimenten limitaciones debidas a la realización. Para todos los intervalos que no están afectados por la limitación no se modifica la distribución estadística.

Los grupos guanidina según la invención se pueden presentar como tautómeros, que se pueden expresar, por ejemplo, mediante las fórmulas



- 20 En especial están incluidas todas las especies mesoméricas y tautoméricas, así como especies radicalarias, como se indican, por ejemplo, en "Organische Chemie: Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur" (Eberhard Breitmaier, Günther Jung; editorial Thieme, 2009, 6ª ed, capítulo 25.7.1).

En las anteriores estructuras, uno de los restos RA, RB o RC representa preferentemente el resto que presenta grupos siloxano de la Fórmula (I).

Todos los dobles enlaces, aunque reflejen una constitución preferente, significan configuración tanto E como también Z, o bien significan configuración tanto cis como también trans.

- 25 Los compuestos que presentan grupos guanidina, que contienen grupos silicio semiorgánicos, pueden estar cargados positivamente mediante adición de ácidos, por ejemplo ácidos de Brönstedt o Lewis. En especial, los grupos guanidina pueden estar cargados positivamente. La adición de ácidos se puede efectuar en cantidad estequiométrica o subestequiométrica respecto al número de grupos guanidina. En el caso de dosificación subestequiométrica, no todos los grupos guanidina están cargados positivamente.

- 30 Son ácidos de Brönstedt preferentes ácidos minerales o ácidos carboxílicos. Son ácidos minerales apropiados cloruro de hidrógeno o ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido nítrico. Son ácidos carboxílicos preferentes ácidos mono-, di- y tricarbónicos alifáticos, saturados e insaturados.

Son ácidos de Lewis preferentes compuestos de boro, como por ejemplo boranos.

- 35 En relación con esta invención, el fragmento de la palabra "poli" comprende no solo exclusivamente compuestos con al menos 3 unidades recurrentes de uno o varios monómeros en la molécula, sino en especial también aquellas composiciones de compuestos que presentan una distribución de peso molecular, y poseen en este caso un peso molecular medio de al menos 200 g/mol. En esta definición se considera la circunstancia de que, en el campo de la técnica observado, ya es habitual denominar polímeros estos compuestos, aunque no parezcan cumplir una definición de polímero análoga a las normas OECD o REACH.



Los compuestos que presentan grupos guanidina, que contienen grupos silicio semiorgánicos, a emplear según la invención, y los siloxanos que presentan grupos guanidina, se pueden producir según los métodos conocidos por el estado de la técnica.

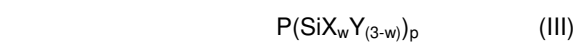
5 Por ejemplo, éstos se producen preferentemente mediante sustitución. A tal efecto se hacen reaccionar siloxanos que presentan grupos alquilo halogenado con guanidinas. Las guanidinas se emplean preferentemente en exceso. Las cantidades no transformadas de guanidina se eliminan al final de la reacción con ayuda de procedimientos de separación térmicos, un procedimiento de separación térmico preferente es la destilación.

10 Además es preferente la reacción de siloxanos que presentan grupos aminoalquilo con carbodiimidias, como por ejemplo dietilcarbodiimida, diisopropilcarbodiimida, metilpropilcarbodiimida, dicitclohexilcarbodiimida, hexametilencarbodiimida, heptametilencarbodiimida, 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida, 1-ciclohexil-3-(2-morfolinoetil)carbodiimida-meso-p-toluenosulfonato, 1-terc-butil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida, difenilcarbodiimida, 4,4'-dinitrodifenilcarbodiimida, di-p-tolilcarbodiimida y bis(trimetilsilil)carbodiimida. Las carbodiimidias se emplean preferentemente en cantidades hasta equivalencia estequiométrica, la proporción de carbodiimida respecto a grupos amino asciende preferentemente a 0,5 hasta 1, de modo especialmente preferente a 0,7 hasta 0,95, en especial preferentemente a 0,75 hasta 0,85. Por consiguiente, los datos de conversión en los 15 ejemplos se refieren a las carbodiimidias, empleadas en exceso eventual.

Empleo de los compuestos que presentan grupos guanidina, que contienen grupos silicio semiorgánicos, para el endurecimiento de compuestos que contienen grupos alcoxisililo.

20 Los compuestos que contienen grupos alcoxisililo son preferentemente aquellos que son polímeros que contienen grupos alcoxisililo.

Más preferentemente, los compuestos que contienen grupos alcoxisililo o polímeros que contienen grupos alcoxisililo son los polímeros de la fórmula (III)



en la cual

P puede ser cualquier polímero,

30 preferentemente un resto polimérico seleccionado a partir del grupo constituido por resinas alquídicas, resinas alquídicas de modificación oleosa, poliésteres saturados o insaturados, aceites naturales, epóxidos, poliamidas, policarbonatos, polietilenos, polipropilenos, polibutilenos, poliestirenos, copolímeros de etileno-propileno, (met)acrilatos, (met)acrilamidas y sus sales, resinas fenólicas, homo- y copolímeros de polioximetileno, poliuretanos, polisulfonas, cauchos de polisulfuro, nitrocelulosas, butiratos de vinilo, polímeros de vinilo, etilcelulosas, acetatos y/o butiratos de celulosa, rayón, goma-laca, ceras, copolímeros de etileno, cauchos orgánicos, polisiloxanos, polietersiloxanos, resinas de silicona, poliéteres, ésteres de 35 poliéter y/o carbonatos de poliéter,

X es, independientemente entre sí, igual o diferente, un resto alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente etoxi y/o metoxi,

40 Y es, independientemente entre sí, igual o diferente, preferentemente un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, más preferentemente más que 1 a 10 átomos de carbono, en especial preferentemente 2 a 5 átomos de carbono,

w es, independientemente entre sí, igual o diferente, un índice de 1 a 3, preferentemente mayor que 1 a 3, de modo especialmente preferente mayor que 1 a menor que 3,

p es igual a 1 hasta 100, preferentemente mayor que 1 a 50, más preferentemente 2 a 25, de modo más preferente mayor que 2 a 10.

45 Los polímeros que contienen grupos alcoxisililo preferentes, o polimeros de la Fórmula (III), son poliéteres.

Los polímeros que contienen grupos alcoxisililo de la Fórmula (III) preferentes contienen unidades oxipropileno. Más preferentemente, los polímeros de la Fórmula (III) contienen más de 50 % en peso de unidades oxipropileno, referido a la molécula polimérica total, en especial más de 80 % en peso.

5 Los polímeros que contienen grupos alcoxisililo de la Fórmula (III) preferentes contienen, además de unidades oxipropileno, otros heteroátomos aparte de oxígeno, estos heteroátomos se seleccionan preferentemente a partir de nitrógeno y azufre, en especial nitrógeno. Polímeros más preferentes de la Fórmula (III) presentan nitrógeno como parte de los grupos funcionales seleccionados a partir del grupo amina, grupo amida, grupo tioamida, grupo carbamato, grupo tiocarbamato, grupo uretano y grupo tiouretano, pudiendo ser varios átomos de nitrógeno parte de diferentes grupos funcionales.

Los polímeros que contienen grupos alcoxisililo de la Fórmula (III) preferentes presentan los grupos alcoxisililo en forma de peine y/o en posición terminal respecto al esqueleto del polímero.

10 Las posibles composiciones se distinguen por que contienen los compuestos que presentan grupos guanidina, que presentan grupos silicio semiorgánicos, empleables según la invención, como componente (a), así como al menos un compuesto que contiene grupos alcoxisililo como componente (b).

15 Como componente (a), las composiciones contienen preferentemente siloxanos o silanos que presentan grupos guanidina, más preferentemente siloxano. De modo más preferente, los siloxanos son los de la Fórmula (I), como se describe anteriormente. Además, como componente (b), las composiciones contienen polímeros que contienen grupos alcoxisililo. De modo más preferente, los polímeros son los polímeros de la Fórmula (III), como se describe anteriormente.

Además son preferentes composiciones que contienen los siloxanos o silanos que presentan grupos guanidina empleables según la invención, así como (b) al menos un polímero que contiene grupos alcoxisililo.

20 Además son preferentes composiciones que contienen los compuestos de la Fórmula (I) que presentan grupos guanidina, que presentan grupos silicio semiorgánicos, empleables según la invención, así como (b) al menos un compuesto que contiene grupos alcoxisililo.

Además son preferentes composiciones que contienen los compuestos que presentan grupos guanidina, que contienen grupos silicio semiorgánicos, empleables según la invención, así como (b) al menos un polímero de la Fórmula (III), como se describe anteriormente.

25 En especial son preferentes composiciones que contienen los compuestos de la Fórmula (I) que presentan grupos guanidina, que contienen grupos silicio semiorgánicos, empleables según la invención, así como (b) al menos un polímero de la Fórmula (III) que contiene grupos alcoxisililo, como se describe anteriormente.

Además son preferentes las composiciones en las que el componente (a) está exento de grupos alcoxisililo.

30 Se encuentran ejemplos según la invención de polímeros que contienen grupos alcoxisililo en: WO2002/034838, US 2010/068534, WO 1996/033249, WO 2011/080034, EP1081191, US7053135, WO 2012/020560, WO 2010/070666, WO 2011/046235, EP2388297, WO 2010/070894, EP2338938, EP2289997, EP2267083, WO 2009/020040, WO 2008/133265, WO 2006/134995, US 2006/241249, US 6541593, WO 2012/081483, EP1146062, EP1614717, WO 2011/032914, WO 2012/084762, WO 2012/084760, WO 2003/006534, WO 2011/026658, WO 2005/078036, US 2002/115811, US 2012/065308, US 2008/111103, US 2007/066768, US7365145, US 2007/179236, US 2009/005498, WO0037533, EP1264854, WO 2008/001784, WO 2009/022743, US5840806, EP1229092, WO 2002/053664, US5968681, EP0885913, US3201071, US6159389, US6162563, US 2003/124432, US 2003/110947, EP0819749, US 2011/154772, EP2289988, US5705590, EP2036944, WO 2011/054782, US 2011/232825, DE202006010035U, WO2008/014224, EP1738737, WO 2008/064872, DE102004045358, EP1563822, EP1650257, WO 2012/095826, EP1867693, US2005/113547, EP2003155, EP1380625, US2002016418, EP1457527, 35 40 DE20201100010U, WO 2012/098115, WO 2009/145245, US 2008/312369, US7605203, EP2386287, US3388079, US5880245.

45 Son polímeros que contienen grupos alcoxisililo especialmente preferentes como componente de las composiciones los de la serie TEGOPAC® (TEGOPAC es una marca registrada de Evonik Industries AG, Essen), los de la serie MS Polymer™ (MS Polymer es una marca registrada de Kaneka, Japan), por ejemplo MS Polymer S203H, ~ S303H, ~ S227 con la especificación ~ S327, los de la serie MS Silyl™ (MS Silyl es una marca registrada de Kaneka), por ejemplo MS Silyl de la subserie ~ SAT, por ejemplo con la especificación ~ 010 (MS Silyl SAT010) con la especificación ~ 145, de la subserie ~ SAX, por ejemplo con la especificación ~ 015 (MA Silyl SAX015), ~ 220, ~ 260, ~ 350, ~ 400, ~ 510, ~ 520, ~ 530, ~ 580 con la especificación ~ 590, de la subserie ~ MA, por ejemplo con la especificación ~ 451 (MS Silyl MA451), ~ 850 con la especificación ~ 480, de la subserie ~ MAX, por ejemplo con la especificación ~ 602 (MS Silyl MAX602), ~ 923 con la especificación ~ 951, los de la serie Desmoseal® (Desmoseal es una marca registrada de Bayer MaterialScience, Alemania), por ejemplo Desmoseal de la subserie ~ S XP con la especificación ~ 2458 (Desmoseal S XP 2458), ~ 2636, ~ 2774 con la especificación ~ 2749, los de la serie 50

5 Genioseal® (Genioseal es una marca registrada de Wacker Chemie AG, Burghausen), por ejemplo Genioseal de la subserie ~ N, por ejemplo con la especificación ~ 35 (Genioseal N35), ~ 35C, ~ 45, ~ 45-HAT, ~ 70 con la especificación ~ 70-HAT, de la subserie ~ WP, por ejemplo con la especificación ~ 1 (Genioseal WP1) con la especificación ~ 2, de la subserie XB, por ejemplo con la especificación ~ 502 (Genioseal XB 502), de la subserie ~ STP-E, por ejemplo con la especificación ~ 10 (Genioseal STP-E10), ~ 15, ~ 30 con la especificación ~ 35, los de la serie SPUR+ - Serie (SPUR+ es una marca registrada de Momentive Performance Materials Inc., Leverkusen), por ejemplo SPUR+ 1015LM, ~ 1050MM, ~ 3100HM con la especificación ~ 3200HM, los de la serie Polymer ST der Evonik Industries AG, por ejemplo Polymer ST 47, ~ 48, ~ 61, ~ 61LV, ~ 75, ~ 77, ~ 80 con la especificación ~ 81.

Las composiciones pueden contener otros aditivos.

10 Los aditivos preferentes de las composiciones se pueden seleccionar a partir del grupo de diluyentes, cocatalizadores, plastificantes, cargas, disolventes, emulsionantes, agentes adhesivos, aditivos reológicos, aditivos para el secado químico, y/o estabilizadores contra cargas térmicas y/o químicas y/o cargas a través de luz ultravioleta y visible, agentes tixótrópicos, agentes ignífugos, agentes propulsores o antiespumantes, agentes de ventilación, polímeros filmógenos, sustancias antimicrobianas y conservantes, antioxidantes, pinturas, colorantes y pigmentos, anticongelantes, fungicidas, diluyentes reactivos, complejantes, agentes humectantes, correticulantes, agentes auxiliares de pulverización, vitaminas, sustancias de crecimiento, hormonas, principios activos farmacológicos, sustancias aromatizantes, capturadores de radicales y/u otras cargas.

De modo más preferente, además de los componentes (a) y (b), las composiciones contienen otros aditivos.

20 Las composiciones contienen 0,5 a 4 %, en especial 1 a 2 % de siloxanos que presentan grupos guanidina, empleables según la invención, respecto a la masa total de todos los componentes de la composición.

25 Las composiciones son apropiadas preferentemente para la unión adhesiva y/o el sellado de sustratos particulados o planos. Otra posibilidad de empleo es el uso en la industria de la construcción o en construcción de vehículos, para el sellado y la unión adhesiva de elementos de construcción y componentes, así como como para el revestimiento de sustratos porosos o no porosos, particulados o planos. Los productos de alcoxilación empleados en esta invención, como base de una composición endurecible, se pueden emplear de manera óptima para el revestimiento y la modificación de superficies y fibras. En este caso, cítense como otros ejemplos las aplicaciones a metales, aquí sobre todo los materiales de construcción como hierro, acero, acero refinado y hierro fundido, materiales de hierro, aluminio, sustratos minerales, como piedra, pavimento, mortero y hormigón, cerámicas, vidrios, materiales cerámicos, sobre todo basados en óxidos metálicos o no metálicos sólidos, o carburos, óxido de aluminio, óxido de magnesio u óxido de calcio, así como sustratos minerales o sustratos orgánicos, poliéster, poliéster reforzado con fibra, poliamida, materiales textiles y tejidos de algodón y poliéster, corcho y/o madera. Asimismo, la composición se puede utilizar para la unión, el refuerzo y el nivelado de sustratos desiguales, porosos o frágiles, como por ejemplo sustratos minerales, maderas aglomeradas y tableros de fibra de madera o corcho, materiales compuestos, como por ejemplo materiales compuestos de madera, como placas MDF (placas de fibra de densidad media), artículos WPC (Wood Plastic Composites), maderas aglomeradas, artículos de corcho, artículos laminados, cerámicas, pero también fibras naturales y fibras sintéticas.

40 A través de este amplio espectro de adherencias, éstas son apropiadas también para la unión adhesiva de combinaciones de materiales a partir de los sustratos citados. En este caso no es decisivo que los materiales sean lisos o esmerilados o porosos. Debido a la mayor superficie de contacto con el pegamento son preferentes superficies esmeriladas o porosas.

Las composiciones son preferentes además para el revestimiento.

La aplicación de masas de revestimiento tiene lugar en general mediante aplicación por pulverización, pero también se puede efectuar mediante otras técnicas de aplicación, como por ejemplo extensión, rodadura, inundación, inmersión, limpieza, colada.

45 Los objetos a revestir pueden presentar una superficie lisa, pero también pueden presentar superficies irregulares, como por ejemplo en el caso de materiales textiles.

Como sustratos son apropiados sustratos metálicos, como por ejemplo acero, acero moldeado, acero refinado, aluminio, aluminio moldeado o acero galvanizado. Para una mejor adherencia, el sustrato se puede esmerilar mediante chorreo de arena o lijado.

50 También se pueden emplear sustratos no metálicos, como vidrio, cerámicas y tejidos, en especial tejidos textiles.

La seguridad de producto especial del empleo según la invención está caracterizada por una protección ante dosificaciones erróneas, en especial dosis excesivas de catalizador en las composiciones. Las propiedades mecánicas, como por ejemplo la velocidad de curado, la tensión de rotura, el alargamiento de rotura o la resistencia al cizallamiento por tracción, son dependientes en gran medida de la concentración de catalizador en la composición total en un amplio intervalo. De este modo, por ejemplo varas de hombro S2 presentan solo una variación relativa máxima de la tensión de rotura de 25 %. La variación se calcula mediante substracción de los valores, y se refiere al valor más elevado en cada caso. Además, las uniones adhesivas presentan solo una variación máxima de la resistencia al cizallamiento por tracción de hasta 20 % o menos.

Por el contrario, los productos que se produjeron con ayuda, por ejemplo, de catalizadores de estaño, presentan variaciones relativamente grandes. De este modo, en el caso de duplicación de la cantidad de catalizador, la resistencia al cizallamiento por tracción se reduce en más de 25 %, preferentemente más de 30 %. En el caso de aumento de la cantidad de catalizador de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 1 % en peso, la resistencia al cizallamiento por tracción se reduce en más de 40 %, referido a la masa de la composición total.

Además, la seguridad de producto especial del empleo según la invención está caracterizada por un mejor perfil toxicológico de catalizadores en comparación con una variedad de sistemas catalizadores que contienen metales pesados del estado de la técnica, así como sistemas catalizadores que contienen organoestaño o que contienen organobismuto, en especial sistemas catalizadores que contienen organoestaño.

El procedimiento según la invención para el endurecimiento de compuestos que contienen grupos alcoxisililo bajo formación de enlaces Si-O-Si según la reivindicación 4, con ayuda de al menos un compuesto que presenta grupos guanidina, que contiene grupos silicio semiorgánicos, empleable según la invención, como acelerador de endurecimiento, se realiza preferentemente a temperatura ambiente.

Es preferente el procedimiento según la invención en el que los compuestos que contienen grupos alcoxisililo se endurecen sin adición de compuestos metálicos.

Son catalizadores metálicos preferentes compuestos de estaño, como por ejemplo diacetato de estaño, dioctoato de estaño, diacetilacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, tetraacetato de estaño, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dioleato de dibutilestaño, dimetoxidibutilestaño, dimetilestaño, bencilmaleato de dibutilestaño, bis(trietoxisiloxi)dibutilestaño, diacetato de difenilestaño, así como mezclas de bismuto, como por ejemplo carboxilatos de bismuto, así como compuestos de titanio, como por ejemplo tetraetoxititanio, tetra-n-propoxititanio, tetra-i-propoxititanio, tetra-n-butoxititanio, tetra-i-butoxititanio, tetraquis(2-etilhexoxi)titanio, di-i-propoxibis(etilacetoacetato)titanio, dipropoxibis(acetilacetato)titanio, di-i-propoxibis(acetilacetato)titanio, dibutoxibis(acetilacetato)titanio, tri-i-acetato-propoxialquiltitanio, isopropoxioctilenglicol u óxido de bis(acetilacetato)titanio, así como compuestos de plomo, como por ejemplo diacetato de plomo, di-2-etilhexanoato de plomo, dineodecanoato de plomo, tetraacetato de plomo, tetrapropionato de plomo, así como compuestos de cinc, como por ejemplo acetilacetato de cinc, 2-etilcaproato de cinc, diacetato de cinc, bis(ácido 2-etilhexanoico)cinc, dineodecanoato de cinc, diundecenoato de cinc, dimetacrilato de cinc, así como compuestos de circonio, como por ejemplo dicloruro de tetraquis(ácido 2-etilhexanoico)circonio, dicloruro de tetraquis(ácido metacrílico)circonio, diacetato de cobalto. Por lo demás, también se pueden emplear catalizadores de bismuto, así como compuestos de hierro (II) y hierro (III), por ejemplo acetilacetato de hierro (III) o diacetato de hierro, así como compuestos de aluminio, por ejemplo acetilacetato de aluminio, así como compuestos de calcio, por ejemplo etilendiaminotetraacetato de calcio, así como compuestos de magnesio, por ejemplo etilendiaminotetraacetato de magnesio.

Son especialmente preferentes los procedimientos en los que los compuestos que contienen grupos alcoxisililo se endurecen sin adición de compuestos de estaño y/o bismuto.

Anteriormente se han descrito compuestos que contienen grupos alcoxisililo preferentes, que se pueden endurecer con el procedimiento según la invención.

Los productos del procedimiento según la invención presentan las ventajas citadas anteriormente respecto a dosificaciones erróneas de catalizador. Los productos según el procedimiento presentan en especial las ventajas mecánicas citadas anteriormente.

Además, la buena manejabilidad de catalizadores líquidos y estables al almacenamiento resultó ser más ventajosa frente a catalizadores lábiles en hidrólisis clásicos. En este caso se debe poner de relieve especialmente la estabilidad a la hidrólisis, ya que los catalizadores, como por ejemplo titanatos o circonatos, se desactivan mediante hidrólisis y subsiguiente autocondensación. Los catalizadores según la invención no presentan esta deficiencia, no sufren una pérdida de actividad.

Los compuestos que presentan grupos guanidina, que contienen grupos silicio semiorgánicos, empleables según la invención, las composiciones que contienen al menos un compuesto que presenta un grupo guanidina, que contiene grupos silicio semiorgánicos, así como el empleo según la invención de los compuestos que presentan grupos guanidina, que contienen grupos silicio semiorgánicos, y sus composiciones, y además el procedimiento según la invención bajo empleo de los compuestos que presentan grupos guanidina, que contienen grupos silicio semiorgánicos, se describen a continuación de manera ejemplar, sin que la invención se deba limitar a estas formas de realización ejemplares. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos deben comprender no solo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener mediante extracción de valores individuales (intervalos) o compuestos. Si en el ámbito de la presente invención se citan documentos, su contenido pertenecerá completamente al contenido divulgativo de la presente invención. Si a continuación se indican datos en %, si no se indica lo contrario se trata de datos en % en peso. En el caso de composiciones, si no se indica lo contrario, los datos en % se refieren a la composición total. Si a continuación se indican valores medios, si no se indica lo contrario se trata de media másica (media ponderal). Si a continuación se indican valores de medición, si no se indica lo contrario, éstos valores de medición se determinaron a una presión de 101325 Pa y a una temperatura de 25 °C.

## Ejemplos

### Métodos y materiales generales

Ftalato de diisononilo	Vestinol (DINP)	9	Evonik Industries AG, Essen
Ftalato de diisoundecilo	DIUP		Evonik Industries AG, Essen
Carbonato de calcio precipitado	Socal U1S2		Solvay Chemicals GmbH, Rheinberg
Dióxido de titanio	Kronos 2310		Kronos Titan GmbH, Leverkusen
Aerosil R202			Evonik Industries AG, Essen
Aerosil R974			Evonik Industries AG, Essen
Irganox 1135			BASF, Ludwigshafen
Tinuvin 292			BASF, Ludwigshafen
Tinuvin 1130			BASF, Ludwigshafen
Titanato de butilo	TYZOR®TBT		Du Pont Europe, Belgium
Preparación de catalizador de Karstedt, 1% de Pt <sup>o</sup> en decametilciclopentasiloxano			Evonik Industries AG, Essen
Dicetonato de dioctilestaño	TIB KAT® 223		TIB Chemicals, Mannheim
Óxido de polipropileno	PPG (2000 g/mol)		BayerMaterial Science, Leverkusen
Diisocianato de isoforona	IPDI		Evonik Industries AG, Essen
Hexametildisiloxano, 98%	N <sup>o</sup> de cat. AB111176		ABCR, Karlsruhe
Decametilciclopentasiloxano, 97%	N <sup>o</sup> de cat. AB111012		ABCR, Karlsruhe
Fenilmetilciclosiloxano, 95%	N <sup>o</sup> de cat. AB153228		ABCR, Karlsruhe
Bis(aminopropil)tetrametildisiloxano, 97%	N <sup>o</sup> de cat. AB110832		ABCR, Karlsruhe
Ácido trifluorometanosulfónico, >99%	N <sup>o</sup> de cat. 347817		Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München
1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG), 99%	N <sup>o</sup> de cat. 241768		Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München
N,N-diciclohexilcarbodiimida (DCC), 99%	N <sup>o</sup> de cat. D80002		Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München
Hidróxido de tetrametilamonio * 5H <sub>2</sub> O, >97% Lewatit®	N <sup>o</sup> de cat.		Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München

K 2621	T7505	LANXESS Deutschland GmbH, Leverkusen
3-glicidiloxipropiltriétoxissilano	Dynasytan GLYEO	Evonik Industries AG, Essen
Dynasytan® 1505		Evonik Industries, Essen
Dynasytan 1146		Evonik Industries AG, Essen
Dynasytan VTMO		Evonik Industries AG, Essen
Dynasytan AMMO		Evonik Industries AG, Essen

#### Viscosidad:

5 La determinación de las viscosidades se efectuó por medio de un viscosímetro de husillo tipo Brookfield LV-DV-I+. Los viscosímetros de Brookfield son viscosímetros de rotación con juegos de husillos definidos como cuerpos de rotación. En el caso de los cuerpos de rotación se trata de un juego de husillos LV. Debido a la dependencia de la viscosidad respecto a la temperatura, las temperaturas de viscosímetro y líquido de medición se mantienen constantes exactamente a +/- 0,5 °C durante la medición. Otros materiales empleados, además del juego de husillos LV, serían un baño de agua termostático, un termómetro de 0 a 100°C (grados de escala 1°C, o bien menores) y un cronómetro (valores de escala no mayores que 0,1 segundos). Para la medición se cargaron 100 ml de muestra en una botella de cuello ancho; se temperó y se midió sin burbujas de aire una vez efectuado un calibrado previo. Para la determinación de la viscosidad, el viscosímetro se posicionó respecto a la muestra de modo que el husillo se sumergía en el producto hasta la marca. La medición se desencadena con ayuda de una tecla de inicio, asegurándose que la medición se efectúe en el intervalo de medición conveniente de un 50 % (+/- 20%) del momento de giro mensurable como máximo. El resultado de la medición se emite en la pantalla del viscosímetro en mPas, proporcionando la división entre la densidad (g/ml) la viscosidad en mm<sup>2</sup>/s.

#### Análisis espectroscópicos:

20 El registro y la interpretación de espectros de NMR es conocido por el especialista. Como referencia indíquese el libro "NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives", A. Brandolini y D. Hills, 2000, Marcel Dekker, Inc. Los espectros se registraron con un espectrómetro Bruker Spectrospin a temperatura ambiente, la frecuencia de medición en el registro de espectros protónicos ascendía a 399,9 MHz, en el registro de espectros de <sup>13</sup>C a 100,6 MHz, o bien en el caso de registro de espectros de <sup>29</sup>Si a 79,5 MHz. Debido a la basicidad de los guanidinosiloxanos producidos se prescindió del empleo de disolvente clorado deuterado, y en su lugar se empleó acetona-d<sub>6</sub>, o bien metanol-d<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich).

25 La identificación de guanidinas se consiguió a través del rastreo de la formación de producto en <sup>13</sup>C-NMR. De este modo, por ejemplo la señal de carbono de carbodiimida (RN=C=NR) se muestra en δ = 140 ppm, y la señal del grupo guanidina, en dependencia del tipo de sustitución de guanidina HRN-C(=NR)-NRH, se muestra en δ = 150 - 160 ppm. En este punto remítase de nuevo a la publicación de Xuehua Zhu, Zhu Du, Fan Xu y Qi Shen (J. Org. Chem. 2009, 74, 6347-6349) y a los manuales de Frederick Kurzer, K. Douragh-Zader - "Advances in the Chemistry of Carbodiimides" (Chemical Reviews, Vol. 67, Nº 2, 1967, páginas 99 y siguientes), o bien Henri Ulrich - "Chemistry and Technology of Carbodiimides" (John Wiley & Sons Ltd., ISBN 978-0-470-06510-5, 2007).

#### Determinación del contenido en nitrógeno total:

La determinación de nitrógeno básico se efectúa a través de una titración potenciométrica en medio no acuoso con ácido perclórico.

35 Determinación del peso molecular relativo de una muestra polimérica por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC): los análisis mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) se efectuaron con un aparato tipo 1100 de la firma Hewlett-Packard bajo empleo de una combinación de columnas SDV (1000/10000 Å, respectivamente 65cm, diámetro interno 0,8 cm, temperatura 30°C), THF como fase móvil con una tasa de flujo de 1ml/min y un detector RI (Hewlett-Packard). El calibrado del sistema se efectuó frente a un patrón de poliestireno en el intervalo de 162 - 2.520.000 g/mol.

40

Modo de trabajo inerte:

Se entiende por condiciones "inertes" que el espacio gasométrico dentro de la instalación está cargado con un gas inerte, por ejemplo nitrógeno o argón. Esto se consigue mediante la inundación de la instalación, garantizando la aplicación de una corriente de gas inerte la inertización continua.

## 5 Ejemplo 1: ejemplos de síntesis

S1 (E6): producción de un condensado de aminopropil-metil-dimetoxisilano

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, introducción de nitrógeno, sensor de temperatura y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 100 g (520 mmoles) de aminopropilmetildietoxisilano (Dynasilan® 1505) y se calentó a 80°C. Acto seguido se añadieron en porciones 18,8 g (1,04 moles) de agua VE, y se mantuvo durante dos horas a 75 - 85 °C. Una vez concluida la hidrólisis se concentró por evaporación en el evaporador rotatorio a 80°C y 10 - 25 mbar. De este modo se pudo obtener un producto claro, y que presentaba una viscosidad claramente más elevada frente al educto, de la fórmula general HO-[Si<sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>Me]<sub>n</sub>-OH con n = 11-16.</sup>

S2 (E1): producción de un aminosiloxano lineal mediante equilibrado de un condensado producido según S1 con HMDS

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, introducción de nitrógeno, sensor de temperatura y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 75,08 g de un condensado según S1 con un valor de nitrógeno de N<sub>ges.</sub> = 11,5 % en peso y una viscosidad de 807 mPas (Brookfield), y se mezclaron con 74,9 g de hexametildisiloxano. A continuación, bajo agitación de la mezcla de reacción se efectuó la adición de 0,08 g (= 0,05 % en peso) de hidróxido de tetrametilamonio y se calentó a 90°C. La mezcla de reacción bifásica, turbia e incolora, se volvió homogénea y clara después de 1 hora de tiempo de reacción, pero se enturbió ligeramente de nuevo durante el tiempo de reacción total de 6,5 horas. La destrucción del catalizador se efectuó al final del tiempo de reacción en el evaporador rotatorio durante 3 horas a 150°C y 1 mbar. En este caso se determinó una fracción de componentes volátiles de 31,8 % en peso. El análisis por <sup>29</sup>Si-NMR del producto final confirmó la estructura de M-[D<sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>3,3</sub>-M, y se determinó un valor de nitrógeno en N<sub>ges</sub>= 8,5 % en peso.</sup>

S3 (H1): hidrosililación de alilglicidiléter en un hidrógeno siloxano

En un matraz de varias bocas de 1000 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, introducción de nitrógeno, sensor de temperatura y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 95,4 g (0,84 moles) de alilglicidiléter, y se calentó a 70°C. A continuación se añadieron en contracorriente de nitrógeno 198 mg de una preparación de catalizador de Karstedt (correspondiente a 5 ppm de Pt<sup>o</sup>). En el intervalo de 30 minutos se añadieron después 300 g de un hidrógeno siloxano en posición lateral (2,23 moles de SiH/kg) a través de un embudo de goteo. En este caso, la velocidad de goteo se reguló de modo que se alcanzó una temperatura de reacción como máximo de 90°C. Después de 3 horas se determinó la conversión de SiH en 82 % por medio de volumetría de gases. Para completar la reacción se añadieron otros 20 g (0,18 moles) de alilglicidiléter y 99 mg de preparación de catalizador de Karstedt (correspondiente a 2,5 ppm de Pt<sup>o</sup>), y de este modo se dirigió la reacción a 70°C en el intervalo de otras 7 horas hasta una conversión de SiH > 99 %. El producto obtenido se destiló en el evaporador rotatorio a 130°C y una presión < 1 mbar durante varias horas. El siloxano epoxifuncional se pudo obtener de este modo como líquido claro, ligeramente amarillento. La investigación por medio de <sup>29</sup>Si-NMR confirmó la estructura objetivo.

S4 (N1): apertura de anillo de epóxido S3 con amoniaco

El producto S3 obtenido se sometió a una apertura de anillo epoxídica por medio de amoniaco análogamente al documento WO2011095261 (US 2012/282210). A tal efecto se absorbieron 50 g de epoxisiloxano en 100 g de isopropanol, y se trasladaron a un tubo de autoclave. Por medio de una mezcla de etanol/hielo seco se enfrió la pared externa del tubo de autoclave de modo que la condensación de 10,9 g de amoniaco se consiguió mediante introducción simple por medio de una frita de vidrio en el intervalo de 30 minutos. Se cerró el tubo y se calentó 4 horas a 100°C. A continuación se destiló el isopropanol y amoniaco excedente en el evaporador rotatorio en el intervalo de una hora a 60°C y < 1 mbar. La determinación química en húmedo del valor de nitrógeno primario mostraba 2,8 % en peso, de acuerdo con el valor teórico.

S5 (G1): producción de una guanidina mediante reacción del producto de síntesis S4

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, puente de destilación con avance de vacío, cubierta de nitrógeno, sensor de temperatura y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 71,13 g (147,34 mmoles/-NH<sub>2</sub>) de siloxano aminofuncional a partir del precursor, y 28,87 g (139,92 mmoles) de *N,N*-díciclohexilcarbodiimida, y éstos se hicieron reaccionar entre sí a 90°C durante 10 horas. Una vez concluido el tiempo de reacción se destilaron todos los componentes volátiles a 90°C y 20 mbar de vacío de bomba de membrana en el intervalo de una hora. La investigación por medio de <sup>29</sup>Si- y <sup>13</sup>C- NMR confirmó la estructura objetivo del producto claro, ligeramente amarillento.

#### S6 (H2) hidrosililación de alilglicidiléter en un hidrógeno siloxano cíclico

En un matraz de varias bocas de 1000 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, introducción de nitrógeno, sensor de temperatura y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 93,3 g (0,82 moles) de alilglicidiléter, y se calentó a 70°C. A continuación se añadieron en contracorriente de nitrógeno 197 mg de una preparación de catalizador de Karstedt (correspondiente a 5 ppm de Pt°). En el intervalo de 30 minutos se añadieron después 300 g de un hidrógeno siloxano en posición lateral (2,18 moles de SiH/kg) a través de un embudo de goteo. En este caso, la velocidad de goteo se reguló de modo que se alcanzó una temperatura de reacción como máximo de 90°C. Después de 3,5 horas se determinó la conversión de SiH en 74 % por medio de volumetría de gases. Para completar la reacción se añadieron otros 19 g (0,17 moles) de alilglicidiléter y 197 mg de preparación de catalizador de Karstedt (correspondiente a 5 ppm de Pt°), y de este modo se dirigió la reacción a 70°C en el intervalo de otras 7 horas hasta una conversión de SiH > 99 %. El producto obtenido se destiló en el evaporador rotatorio a 100°C y una presión de 15 mbar durante varias horas. El siloxano epoxifuncional se pudo obtener de este modo como líquido claro, ligeramente amarillento. La investigación por medio de <sup>29</sup>Si-NMR confirmó la estructura objetivo con un valor de epoxi teórico de 2,79 %.

#### S7 (N2): apertura de anillo de epóxido S6 con amoniaco

El producto obtenido (S6) se sometió a una apertura de anillo epoxídica por medio de amoniaco análogamente al documento WO2011095261 (US 2012/282210). A tal efecto se absorbieron 250 g de epoxisiloxano (valor de epoxi teórico 2,79 %) en 500 g de isopropanol, y se trasladaron a un tubo de autoclave. Por medio de una mezcla de etanol/hielo seco se enfrió la pared externa del tubo de autoclave de modo que la condensación de 60 g de amoniaco (710 % de exceso) se consiguió mediante introducción simple por medio de una frita de vidrio en el intervalo de 30 minutos. Se cerró el tubo y se calentó 4 horas a 100°C, pudiéndose registrar un aumento de presión hasta 22 bar. Una vez concluido el tiempo de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se descomprimió el recipiente de presión. Se destiló el isopropanol y amoniaco excedente en el evaporador rotatorio en el intervalo de una hora a 60°C y < 1 mbar. La determinación química en húmedo del valor de nitrógeno primario mostraba 2,8 % en peso, de acuerdo con el valor teórico.

#### S8 (G2): producción de un siloxano cíclico que presenta grupos guanidina

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, puente de destilación con avance de vacío, cubierta de nitrógeno, sensor de temperatura y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 75,72 g (156,84 mmoles/-NH<sub>2</sub>) de siloxano aminofuncional a partir del precursor S7, y 24,28 g (117,67 mmoles) de *N,N*-díciclohexilcarbodiimida, y éstos se hicieron reaccionar entre sí a 90°C durante 10 horas. Una vez concluido el tiempo de reacción se destilaron todos los componentes volátiles a 90°C y 20 mbar de vacío de bomba de membrana en el intervalo de una hora. La investigación por medio de <sup>29</sup>Si- y <sup>13</sup>C- NMR confirmó la estructura objetivo del producto claro, ligeramente naranja.

S9 (E3): equilibrado del condensado S1 para dar un aminopropilsiloxano cíclico. En un matraz de varias bocas de 1000 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, introducción de nitrógeno, sensor de temperatura, embudo de goteo y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 61,2 g (522 mmoles/-NH<sub>2</sub>) de un condensado producido según S1, y 38,8 g (523 mmoles / D) de octametilciclotetrasiloxano, 400 g de xileno y 2,5 g de hidróxido de tetrametilamonio \* pentahidrato (TMAH\*5H<sub>2</sub>O). La mezcla de reacción se calentó durante 6 horas a 90°C y después durante 8 horas a temperatura de reflujo para la destrucción del catalizador. En este caso se midió la salida de amina continua en la corriente de nitrógeno por medio de un papel pH. Una vez concluida la destrucción del catalizador se eliminó el disolvente en el evaporador rotatorio, y se destiló intensivamente a 100°C y < 1 mbar durante 1 hora en el evaporador rotatorio. El producto ligeramente turbio se filtró finalmente a través de un filtro de pliegues, de modo que se pudo obtener un producto claro e incoloro.

#### S10 (G3): producción de una guanidina cíclica mediante reacción de un aminosiloxano cíclico con DCC

En un matraz de varias bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, introducción de nitrógeno, sensor de temperatura y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 80 g de



aminopropilsiloxano cíclico S9, y se mezclaron con 82,6 g (400 mmoles) de *N,N*-diciclohexilcarbodiimida (DCC). La mezcla se hizo reaccionar durante seis horas a 90°C, y a continuación se destilaron componentes volátiles durante una hora a 15 mbar. El producto se pudo obtener como producto claro, ligeramente amarillento, que era sólido a temperatura ambiente. El análisis por medio de espectroscopía <sup>13</sup>C-NMR dio por resultado una conversión completa de carbodiimida.

S11 (E4): equilibrado del condensado S1 para dar un aminopropilfenilmetilsiloxano cíclico

En un matraz de varias bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, introducción de nitrógeno, sensor de temperatura, embudo de goteo y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 11,6 g (99 mmoles/-NH<sub>2</sub>) de un condensado producido según S1, y 13,5 g (99 mmoles / D<sup>PhMe</sup>) de fenilmetilciclotetrasiloxano (CAS 546-45-2), 100 g de xileno y 0,6 g de hidróxido de tetrametilamonio pentahidrato (TMAH\*5H<sub>2</sub>O). La mezcla de reacción se calentó durante 6 horas a 90°C, y después se calentó durante 8 horas a temperatura de reflujo para la destrucción del catalizador. En este caso se midió la salida de amina continua en la corriente de nitrógeno por medio de un papel pH. Una vez concluida la destrucción del catalizador se eliminó el disolvente en el evaporador rotatorio, y se destiló intensivamente a 100°C y < 1 mbar durante una hora en el evaporador rotatorio. El producto ligeramente turbio se filtró finalmente a través de un filtro de pliegues, de modo que se pudo obtener un producto claro e incoloro.

S12 (G4): producción de un siloxano cíclico que presenta grupos guanidina mediante reacción de un aminopropilfenilmetilsiloxano cíclico con DCC

En un matraz de varias bocas de 100 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, introducción de nitrógeno, sensor de temperatura y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 21,4 g (84,5 mmoles /-NH<sub>2</sub>) de aminopropilfenilmetilsiloxano cíclico (S11), y se mezclaron con 16,6 g (80,5 mmoles) de *N,N*-diciclohexilcarbodiimida (DCC). La mezcla se hizo reaccionar durante seis horas a 90°C, y a continuación se destilaron componentes volátiles durante una hora a 15 mbar. El producto se pudo obtener como producto claro, ligeramente amarillento, que era sólido a temperatura ambiente. El análisis por medio de espectroscopía <sup>13</sup>C-NMR dio por resultado una conversión completa de carbodiimida.

S13 (G5): síntesis de un ciclotetrasiloxano que presenta grupos guanidina mediante reacción de tetra(cloropropil)tetrametilciclosiloxano con tetrametilguanidina

En un matraz de varias bocas de 500 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, introducción de nitrógeno, sensor de temperatura y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 50 g (0,37 moles) de tetra(cloropropil)tetrametilciclosiloxano D<sub>4</sub><sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl</sup>, que se obtuvo mediante hidrólisis acuosa/condensación previa de un cloropropildiclorometilsilano, se calentó a 60°C, y en el intervalo de 30 minutos se añadió una cantidad de 126,4 g (1,1 moles) de tetrametilguanidina. La temperatura de reacción se aumentó a 130°C y se mantuvo durante 6 horas, pudiéndose observar una fuerte formación de sales con tiempo de reacción progresivo. Una vez concluido el tiempo de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se diluyó con 100 ml de tolueno. Acto seguido se liberó el producto de sal por medio de una prensa filtrante (Seitz K300), y a continuación se liberó de tetrametilguanidina no transformada en el evaporador rotatorio durante 1 hora a 100°C y una presión <1 mbar. Tras destilación se pudo obtener el tetraguanidinopropiltetrasiloxano cíclico como producto turbio, ligeramente amarillento. La investigación por medio de <sup>1</sup>H- y <sup>29</sup>Si-NMR confirmó la estructura.

S14 (G6): síntesis de un guanidinosiloxano cíclico mediante reacción de 2,4,6,8-tetraquis(3-cloropropil)-2,4,6,8-tetrametil-ciclotetrasiloxano [D<sub>4</sub><sup>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Cl)</sup>] con TMG

En un matraz de varias bocas de 500 ml, equipado con agitador KPG, embudo de goteo, sensor de medición de temperatura interna y alimentación de gas inerte, tras inertización exhaustiva con nitrógeno se dispusieron 100 g (183 mmoles = 732 mmoles/-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Cl) de 2,4,6,8-tetraquis(3-cloropropil)-2,4,6,8-tetrametil-ciclotetrasiloxano [CAS 96322-87-1], y se calentó a 60°C. Acto seguido se añadieron 252,8 g (2,2 moles) de tetrametilguanidina y se calentó durante 6 horas a 130°C. Tras la fuerte precipitación salina establecida se añadieron 200 ml de tolueno para garantizar la agitabilidad de la carga. Una vez concluida la reacción se separó la sal por medio de una prensa filtrante a través de un filtro Seitz K300. A continuación se destiló del filtrado la tetrametilguanidina no transformada en vacío intensivo de bomba de aceite (< 1mbar) durante 1 hora a 100°C. El producto viscoso obtenido, ligeramente amarillento y turbio, se envasó bajo gas inerte.

S15 (E5): equilibrado de fenilmetilciclosiloxano y 2,4,6,8-tetraquis(3-cloropropil)-2,4,6,8-tetrametil-ciclotetrasiloxano

En un matraz de varias bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, embudo de goteo, sensor de medición de temperatura interna y alimentación de gas inerte, tras inertización exhaustiva con nitrógeno se dispusieron 20 g (147 mmoles) de fenilmetilciclosiloxano (CAS 546-45-2). Después se añadieron 20 g (36,6 mmoles = 147 mmoles/ $C_3H_6Cl$ ) de tetraquis(3-cloropropil)-2,4,6,8-tetrametil-ciclotetrasiloxano, 160 g de tolueno y 12 g de Lewatit® K2621. Acto seguido se equilibró durante 6 horas a 60°C, y se separó el catalizador Lewatit® a través de un filtro de pliegues. El filtrado se liberó de tolueno en el evaporador rotatorio, y acto seguido se destiló una hora a 70°C y < 1 mbar. El producto claro e incoloro obtenido de este modo se envasó bajo gas inerte.

S16 (G7): síntesis de un guanidinosiloxano cíclico mediante reacción de S15 con tetrametilguanidina

En un matraz de varias bocas de 500 ml, equipado con agitador KPG, embudo de goteo, sensor de medición de temperatura interna y alimentación de gas inerte, tras inertización exhaustiva por medio de nitrógeno se dispusieron 30 g (55 mmoles = 110 mmoles/ $C_3H_6Cl$ ) de producto de equilibrado S15, y se dotaron de 38 g (330 mmoles) de tetrametilguanidina, así como 40 g de xileno. La mezcla de reacción se calentó y se mantuvo durante 6 horas a una temperatura de reacción de 130°C. Una vez concluida la reacción se separó de hidrocloreuro de tetrametilo precipitado por medio de una prensa filtrante a través de un filtro Seitz K300. A continuación se destilaron la tetrametilguanidina no transformada y el disolvente a partir del filtrado en vacío intensivo de bomba de aceite (< 1mbar) durante una hora a 100°C. El producto altamente viscoso obtenido, ligeramente amarillento y claro, se envasó bajo gas inerte.

S17 (G8): síntesis de 2',2'-((1,1,3,3-tetrametildisiloxano-1,3-diil)bis(propano-3,1-diil))bis(1,3-diciclohexilguanidina)

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, cubierta de nitrógeno, sensor de temperatura y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 24,85 g (100 mmoles) de 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxano, y se añadieron 40,44 g (196 mmoles) de *N,N*-diciclohexilcarbodiimida. Bajo agitación continua se hizo reaccionar la mezcla de reacción durante 6 horas a 90°C; y a continuación se destilaron todos los componentes volátiles en vacío de bomba de membrana en el intervalo de 30 minutos. Se obtuvo un producto claro, viscoso, que presentaba una conversión completa de carbodiimida según análisis por medio de  $^{13}C$ -NMR.

S18 (G9): reacción del condensado S1 con DCC

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, cubierta de nitrógeno, sensor de temperatura y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 128,09 g de un condensado según S1 (valor de N = 11,3 % en peso, 122,5 g/eq  $-NH_2$ , = 1,05 moles  $-NH_2$ ), y se añadieron 71,91 g (348,52 mmoles) de *N,N*-diciclohexilcarbodiimida. Bajo agitación continua se hizo reaccionar la mezcla de reacción durante 6 horas a 90°C; y a continuación se destilaron todos los componentes volátiles en vacío de bomba de membrana en el intervalo de 30 minutos. Se obtuvo un producto (S18) claro, viscoso, que presentaba una conversión completa de carbodiimida según análisis por medio de  $^{13}C$ -NMR.

S19 (G10): reacción del condensado S1 con DCC

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, cubierta de nitrógeno, sensor de temperatura y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 94,21 g de un condensado según S1 (valor de N = 11,3 % en peso, 122,5 g/eq  $-NH_2$ , =769,1 mmoles), y se añadieron 105,79 g (512,72 mmoles) de *N,N*-diciclohexilcarbodiimida. Bajo agitación continua se hizo reaccionar la mezcla de reacción durante 6 horas a 90°C; y a continuación se destilaron todos los componentes volátiles en vacío de bomba de membrana en el intervalo de 30 minutos. Se obtuvo un producto claro, altamente viscoso en calor, que presentaba una conversión completa de carbodiimida según análisis por medio de  $^{13}C$ -NMR. Tras enfriamiento a RT, el producto solidificó para dar una masa clara, que se podía fundir, no obstante, de manera reversible.

S20 (E7): producción de un siloxano lineal de la fórmula  $MD_3D^{C^3H_6Cl}M$

En un matraz de una boca de 250 ml se dispusieron 39,3 g (288 mmoles/ $D^{C^3H_6Cl}$ ) de un condensado de hidrólisis de cloropropildiclorometilsilano, 64 g (863 mmoles/ $D$ ) de decametilciclopentasiloxano y 46,7 g (288 mmoles/ $MM$ ) de hexametildisiloxano. Bajo agitación magnética se añadieron 0,15 g de ácido trifluorometanosulfónico y se agitó durante la noche. Al día siguiente se se completó el equilibrado en el evaporador rotatorio durante 4 horas a 90°C, y después se desactivó el ácido por medio de adición de 8 g de hidrogenocarbonato sódico. La filtración a través de un filtro de pliegues proporcionó 158 g de un líquido incoloro, claro. El análisis por medio de espectroscopía  $^{29}Si$ -NMR confirmó la estructura  $[MD_3D^{C^3H_6Cl}M]$ .

S21 (G11): producción de un siloxano lineal que presenta grupos guanidinopropilo

5 En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, entrada de nitrógeno, sensor de temperatura y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 80 g (153 mmoles/ $D^{C^3H_6Cl}$ ) de S20, y se calentó a 100°C. Acto seguido se dosificaron a través de un embudo de goteo 53 g (460 mmoles) de tetrametilguanidina en el intervalo de una hora, y se mantuvo a 130°C 8 horas más. Una vez concluida la reacción se filtró el hidrocloreuro de tetrametilguanidina precipitado, y se destiló el producto en vacío de bomba de aceite a 6 mbar a 130°C durante una hora. Una nueva filtración proporcionó 55 g de un producto claro. Las investigaciones por  $^{29}Si$ - y  $^{13}C$ - NMR confirmaron la estructura.

S22 (E8): producción de un siloxano lineal de la fórmula  $MD_3D^{C^3H_6NH_2}M$

10 En un matraz de varias bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, entrada de nitrógeno, sensor de temperatura, embudo de goteo y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 35 g (300 mmoles/-NH<sub>2</sub>) de un condensado según S1 con un valor de nitrógeno de  $N_{ges.} = 11,5$  % en peso y una viscosidad de 807 mPas (Brookfield), y se añadieron 66,58 g (900 mmoles / D) de octametilciclotetrasiloxano, 48,5 g (300 mmoles/ MM) de hexametildisiloxano y 60 mg de hidróxido de tetrametilamonio \* pentahidrato (TMAH\*5H<sub>2</sub>O).  
15 La mezcla de reacción se calentó durante 6 horas a 90°C, y después se calentó durante 3 horas a 130°C en el evaporador rotatorio para la destrucción del catalizador. Una vez concluida la destrucción del catalizador se eliminó el disolvente en el evaporador rotatorio, y se destiló intensivamente a 100°C y < 1 mbar durante 1 hora en el evaporador rotatorio. Finalmente se filtró el producto ligeramente turbio a través de un filtro de pliegues, de modo que se pudo obtener un producto incoloro, que presentaba, según  $^{29}Si$  NMR, una estructura aproximada de  
20  $M(DD^{C^3H_6NH_2})_{7,4}M$ .

S23 (G12): producción de un siloxano lineal que porta grupos guanidina de la fórmula  $MD_3D^{C^3H_6-GUA}M$

25 En un matraz de varias bocas de 100 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, entrada de nitrógeno, sensor de temperatura, embudo de goteo y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 50 g (135 mmoles / -NH<sub>2</sub>) de aminosiloxano lineal (S22) producido previamente ( $N_{teor.} = 3,787$  %), y se mezclaron con 26,5 g (128 mmoles) de *N,N*-dodiclohexilcarbodiimida. La mezcla de reacción obtenida de este modo se hizo reaccionar durante 6 horas a 90°C, pudiéndose obtener un producto incoloro, ligeramente turbio. La investigación por medio de espectroscopía  $^{13}C$ - NMR dio por resultado una conversión completa de carbodiimida. En el transcurso posterior se determinó una longitud de cadena de siloxano de  $N = 5,6$  mediante espectroscopía  $^{29}Si$ - NMR, de modo que se puede suponer una estructura de  $M(DD^{C^3H_6GUA})_{3,6}M$ .

30 S24 (E9): producción de un aminopropilsiloxano lineal mediante equilibrado de S1 con HMDS

35 En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, introducción de nitrógeno, sensor de temperatura y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 90 g de un condensado según S1 con un valor de nitrógeno de  $N_{ges.} = 11,5$  % en peso y una viscosidad de 807 mPas (Brookfield), y se mezcló con 60 g de hexametildisiloxano. Acto seguido se efectuó la adición de 0,08 g (= 0,05 % en peso) de hidróxido de tetrametilamonio bajo agitación, y se calentó a 90°C. La mezcla de reacción bifásica, turbia e incolora, se volvió homogénea y clara después de 1 hora de tiempo de reacción. La destrucción del catalizador se efectuó en el evaporador rotatorio durante 3 horas a 150 °C y 1 mbar una vez concluido el tiempo de reacción. En este caso se determinó una fracción de componentes volátiles de 20 % en peso. El análisis por  $^{29}Si$ -NMR del producto final confirmó la estructura de  $M-[D^{(CH_2)3NH_2}]_{3,5}-M$ , y se determinó un valor de nitrógeno en  $N_{ges} = 8,7$  % en peso.  
40

S25 (G14): producción de un siloxano lineal que presenta grupos guanidinopropilo

45 En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, introducción de nitrógeno, sensor de temperatura y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 104,05 g (646 mmoles / -NH<sub>2</sub>) de aminosiloxano lineal S24 producido previamente ( $N_{teor.} = 8,7$  %), y se mezclaron con 126,8 g (614 mmoles) de *N,N*-dodiclohexilcarbodiimida. La mezcla de reacción obtenida de este modo se hizo reaccionar durante 6 horas a 90°C, pudiéndose obtener un producto incoloro en calor, ligeramente amarillento, que solidificó en el enfriamiento, pero, no obstante, se podía fundir de manera reversible. La investigación por medio de espectroscopía  $^{13}C$ -NMR dio por resultado una conversión completa de carbodiimida. En el transcurso posterior se determinó una longitud de cadena de siloxano de  $N = 5,5$  mediante espectroscopía  $^{29}Si$ - NMR, de modo que se puede suponer una estructura de  $M(D^{C^3H_6GUA})_{3,5}M$ .  
50

S26 (G14): producción de un siloxano lineal que presenta grupos guanidinopropilo y aminopropilo

5 En un matraz de cuatro bocas de 100 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, introducción de nitrógeno, sensor de temperatura y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 49,18 g (299 mmoles / -NH<sub>2</sub>) de un aminosiloxano lineal análogo a S24, con un valor de nitrógeno de N<sub>teor.</sub> = 8,5 % en peso, y se mezclaron con 30,8 g (149 mmoles) de *N,N*-diciclohexilcarbodiimida. La mezcla de reacción obtenida de este modo se hizo reaccionar durante 6 horas a 90°C, pudiéndose obtener un producto incoloro, claro. La investigación por medio de espectroscopía <sup>13</sup>C dio por resultado una conversión completa de carbodiimida. En el transcurso posterior se determinó una longitud de cadena de siloxano de N = 5,6 mediante espectroscopía <sup>29</sup>Si-NMR, de modo que se puede suponer una estructura de M(D<sup>C<sup>3</sup>H<sub>6</sub>NH<sub>2</sub></sup>)<sub>-1,8</sub>(D<sup>C<sup>3</sup>H<sub>6</sub>-GUA</sup>)<sub>-1,8</sub>M.

10 S27 (G15): producción de un siloxano lineal que presenta grupos guanidinopropilo

15 En un matraz de cuatro bocas de 100 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, introducción de nitrógeno, sensor de temperatura y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 37,7 g (215 mmoles / -NH<sub>2</sub>) de un aminosiloxano lineal producido análogamente a S24 (N = 8,7 % en peso), y se mezclaron con 42,2 g (204 mmoles) de *N,N*-diciclohexilcarbodiimida. La mezcla de reacción obtenida de este modo se hizo reaccionar durante 8 horas a 90°C, pudiéndose obtener un producto ligeramente amarillento, claro y viscoso. La investigación por medio de espectroscopía <sup>13</sup>C dio por resultado una conversión completa de carbodiimida. En el transcurso posterior se determinó una longitud de cadena de siloxano de N = 4,7 mediante espectroscopía <sup>29</sup>Si-NMR, de modo que se puede suponer una estructura de M(DD<sup>C<sup>3</sup>H<sub>6</sub>GUA</sup>)<sub>2,7</sub>M.

S28: producción de un condensado de siloxano lineal terminado en hidroxilo, que presenta grupos guanidina

20 En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, cubierta de nitrógeno, sensor de temperatura y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 102,08 g (232,24 mmoles -NH<sub>2</sub>) de un condensado de siloxano lineal, que presenta grupos propilo y aminopropilo y está terminado en hidroxilo (N<sub>prim.</sub> = 3,64 % en peso, M<sub>w</sub> = ~730 g/moles), y se añadieron 47,92 g (232,24 mmoles) de *N,N*-diciclohexilcarbodiimida. Bajo agitación continua se hizo reaccionar la mezcla de reacción durante 6 horas a 90°C; y a continuación se destilaron todos los componentes volátiles en vacío de bomba de membrana en el intervalo de 30 minutos. Se obtuvo un producto (S18) claro, viscoso, que presentaba una conversión completa de carbodiimida según análisis por medio de <sup>13</sup>C-NMR.

S29 (H3): hidrosililación de N-etilmetalilamina (NEMALA) en un hidrógeno siloxano cíclico

30 En un matraz de varias bocas de 2000 ml, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, introducción de nitrógeno, sensor de temperatura, embudo de goteo y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 756,3 g de un hidrógeno siloxano cíclico (0,1332 % en peso, correspondiente a 756,3 g/eq. De SiH), se mezclaron con 4,43 g de carbonato sódico, y se calentó a una temperatura de reacción de 130°C. Poco antes de alcanzar la temperatura de reacción se añadieron 48 mg de catalizador de di-μ-clorodiclorobis(ciclohexeno)diplatino(II), y acto seguido se añadieron en porciones a través de un embudo de goteo 35 885,25 g de N-etilmetalilamina (NEMALA), de modo que no se sobrepasó una temperatura de reacción de 145°C. La reacción se condujo a 130°C en el intervalo de siete horas hasta una conversión de SiH >99%, efectuándose el control de reacción cada hora por medio de una determinación por volumetría de gases. La mezcla de reacción obtenida de este modo se enfrió a temperatura ambiente, se filtró durante la noche, obteniéndose 881,50 g (teoría 885,25 g). La siguiente destilación de varias horas en vacío de bomba de aceite a 130°C y < 1 mbar proporcionó 40 403,5 g (teoría 406,24 g) de producto, pudiéndose condensar bajo refrigeración de nitrógeno líquido 474 g (teoría 478,96 g) de compuestos volátiles. El siloxano aminofuncional cíclico se pudo obtener como líquido claro, ligeramente amarillento. La investigación por medio de <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- y <sup>29</sup>Si-NMR confirmó la estructura objetivo.

S30 (G16): producción de una guanidina mediante reacción del producto de síntesis S29

45 En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, puente de destilación con avance de vacío, cubierta de nitrógeno, sensor de temperatura y manguito de calefacción, se dispusieron bajo condiciones inertes 203,12 g (500 mmoles/-NH-) de siloxano aminofuncional a partir del precursor S29, y 59,95 g (475 mmoles) de *N,N*-diisopropilcarbodiimida, y se hicieron reaccionar entre sí a 90°C durante 10 horas. Una vez concluido el tiempo de reacción se destilaron todos los componentes volátiles a 100°C y 20 mbar en vacío de bomba de membrana durante una hora más. La investigación por medio de <sup>29</sup>Si- y <sup>13</sup>C-NMR confirmaba la estructura del producto claro, 50 ligeramente amarillento.

**Ejemplo 2: composiciones/formulaciones**

En las siguientes composiciones, los datos cuantitativos "partes" se refieren a partes en masa de cualquier unidad uniforme, que no se suman para dar 100.

## Composición Z1:

- 5 Se mezclaron 25,9 partes de un polímero que porta grupos alcoxisililo con 18,1 - 18,6 partes de ftalato de diisoundecilo, 50,5 partes de una creta precipitada (Socal® U1S2, Solvay) y 0,5 partes del pigmento dióxido de titanio (Kronos® 2310, Kronos), y se homogeneizaron con ayuda de un Speedmixer (Speedmixer® FVS 600, Hausschild) (2300 rpm, 4 min.). Después se enfrió la mezcla a aproximadamente 30°C y se añadieron 1,4 partes de agente adhesivo (Dynasytan® AMMO, Evonik), 1,1 partes de agente desecante (Dynasytan® VTMO, Evonik), 1,5 partes de mezcla de antioxidante-estabilizador (proporción Irganox® 1135:Tinuvin® 1130:Tinuvin® 292 = proporción 1:2:2) y 0,5 - 2,0 partes de catalizador de endurecimiento. Se homogeneizó de nuevo la mezcla con un Speedmixer (2300 rpm, 1 min).

## Composición Z2:

- 15 Se mezclaron 25,9 partes de un polímero que porta grupos alcoxisililo con 20,1 partes de ftalato de diisoundecilo, 50,5 partes de una creta precipitada (Socal® U1S2, Solvay), 0,5 partes de dióxido de titanio (Kronos® 2310, Kronos), y se homogeneizaron con ayuda de un Speedmixer (Speedmixer® FVS 600, Hausschild) (2300 rpm, 4 min.). Después se enfrió la mezcla a aproximadamente 30°C y se añadieron 1,4 partes de agente adhesivo (Dynasytan® AMMO, Evonik), 1,1 partes de agente desecante (Dynasytan® VTMO, Evonik) y 0,5 partes de catalizador de endurecimiento. Se homogeneizó de nuevo la mezcla con un Speedmixer (2300 rpm, 1 min).

## 20 Composición Z3:

- 25 Se mezclaron 25,9 partes de un polímero que porta grupos alcoxisililo con 17,1 - 18,1 partes de plastificante (ftalato de diisoundecilo) y 50,5 partes de una creta precipitada como carga (Socal® U1S2, Solvay), y se homogeneizaron con ayuda de un Speedmixer (Speedmixer® FVS 600, Hausschild) (2300 rpm, 4 min.). Después se enfrió la mezcla a aproximadamente 30°C y se añadieron 1,4 partes de agente adhesivo (Dynasytan® 1446, Evonik), 1,1 partes de agente desecante (Dynasytan® VTMO, Evonik), 1,5 partes de mezcla de antioxidante-estabilizador (proporción Irganox® 1135:Tinuvin® 1130:Tinuvin® 292 = proporción 1:2:2) y 0,5 - 2,0 partes de catalizador de endurecimiento. Se homogeneizó de nuevo la mezcla con un Speedmixer (2300 rpm, 1 min).

## Composición Z4:

- 30 Se mezclaron 36,1 partes de un producto de alcoxilación que porta grupos alcoxisililo con 11,0 partes de ftalato de diisoundecilo, 44,8 partes de una creta precipitada (Socal® U1S2, Solvay), 3,5 % en peso de sílice (Aerosil® R 974, Evonik) y 0,4 partes de dióxido de titanio (Kronos® 2310, Kronos), y se homogeneizaron con ayuda de un Speedmixer (Speedmixer® FVS 600, Hausschild) (2300 rpm, 4 min.). Después se enfrió la mezcla a aproximadamente 30°C y se añadieron 1,7 partes de agente adhesivo (Dynasytan® AMMO, Evonik), 1,5 partes de agente desecante (Dynasytan® VTMO, Evonik), 0,5 partes de Irganox® 1135 y 0,5 partes de catalizador de endurecimiento. Se homogeneizó de nuevo la mezcla con un Speedmixer (2300 rpm, 1 min).

## Composición Z5:

- 40 Se mezclaron 36,8 partes de un producto de alcoxilación que porta grupos alcoxisililo con 44,2 partes de una creta precipitada (Socal® U1S2, Solvay), 11 partes de un aditivo reológico (Vestinol 9 (DINP), Evonik), 0,4 partes de dióxido de titanio (Kronos® 2310, Kronos) y 3,5 partes de un aditivo reológico (Aerosil R202®), y se homogeneizaron con ayuda de un Speedmixer (Speedmixer® FVS 600, Hausschild) (2300 rpm, 4 min.). Después se enfrió la mezcla a aproximadamente 30°C y se añadieron 1,0 partes de agente desecante (Dynasytan® VTMO, Evonik), 1,7 partes de agente adhesivo (Dynasytan® AMMO, Evonik), 0,5 partes de estabilizador (Irganox® 1135, BASF) y 0,5 - 2,0 partes de catalizador de endurecimiento. Se homogeneizó de nuevo la mezcla con un Speedmixer (2300 rpm, 1 min).

45

Tabla 1: composiciones (según la invención Z1.1 a Z1.8, Z2.1), (no según la invención Z1.10, Z1.11) que contienen un polioxipropileno que porta grupos alcoxisililo en posición lateral (TP-2)

Composición	Catalizador	Cantidad de cat. [partes]
Z1.1	S25	1,0
Z1.2	S25	2,0
Z1.3	S26	1,0
Z1.4	S26	2,0
Z1.5	S27	1,0
Z1.6	S27	2,0
Z1.7	S17	0,5
Z1.8	S17	1,0
Z2.1	S17	0,5
Z1.10	TIB KAT 223	1,0
Z1.11	TIB KAT 223	0,5

5 Tabla 2: composiciones (según la invención Z5.1, Z5.2, Z6.1), (no según la invención Z5.10, Z6.10) que contienen un polioxipropileno que porta grupos alcoxisililo en posición lateral (TP-1)

Composición	Catalizador	Cantidad de cat. [partes]
Z1.12	S18	1,0
Z1.13	S18	2,0
Z5.1	S18	1,0
Z1.14	TIB KAT 223	1,0
Z5.10	TIB KAT 223	1,0

10 Tabla 3: composiciones que contienen diversos polímeros que portan grupos alcoxisililo y el catalizador según el Ejemplo 1 en una cantidad de una parte (1 parte) según el Ejemplo 2

Composición	Polímero	Cat.
Z5.2	TP-1	S28
Z5.3	Polymer ST 61	S28
Z5.4	Desmoseal S XP 26935	S28

### Ejemplo 3: empleo

Todas las formulaciones acabadas se trasladaron a cartuchos de PE y se almacenaron al menos 24 h a temperatura ambiente antes de la aplicación.

15 Determinación de tensión de rotura y alargamiento de rotura:

Se aplicó la formulación con rasqueta sobre una superficie de PE con un grosor de capa de 2 mm. Las películas se almacenaron 7 días a 23°C y un 50 % de humedad relativa del aire. A continuación se cortaron varas de hombro S2 con ayuda de un molde de corte y una prensa de palanca oscilante.

20 Para la prueba, las varas de hombro producidas de este modo se tensaron en una máquina de ensayo universal (firma Shimadzu), y se determinaron la tensión de rotura y el alargamiento de rotura con un estiramiento de los cuerpos de ensayo con velocidad constante (200 mm/min). Esta determinación se efectuó en ajuste a la norma DIN 53504.

Determinación de la resistencia al cizallamiento por tracción:

Con la formulación elaborada se crearon uniones adhesivas de solapamiento. En este caso se emplearon dos sustratos de acero refinado (V2A, 1.4301). La zona de unión adhesiva de solapamiento ascendía a 500 mm<sup>2</sup>. El endurecimiento de las uniones adhesivas se efectuó a 23°C y un 50 % de humedad relativa del aire. Después de 21 días se tensaron las uniones adhesivas en una máquina de ensayo universal (Fa. Shimadzu), y se ejerció una fuerza sobre la unión adhesiva con velocidad constante (10 mm/min), hasta que se produjo una rotura de la unión adhesiva. Esta determinación se efectuó en ajuste a la norma DIN EN 1465.

Determinación de la velocidad de curado:

Método 1: se aplicó un cordón de pegamento, o bien sustancia de sellado sobre una superficie de PE (altura: 10 mm, anchura: 20 mm). Después de 24 h de almacenamiento a 23°C y un 50 % de humedad relativa del aire se cortó un fragmento del cordón, y se midió el espesor de la capa endurecida con un calibrador.

Método 2: se determinó la velocidad de endurecimiento con ayuda de una rasqueta de cuña fabricada a partir de un bloque de teflón. La cuña fresada en el bloque se carga con la composición endurecible y se alisa al nivel de los bordes del bloque. Por consiguiente, se produce una distribución de grosores de capa en la longitud del bloque de composición endurecible de 0-10 mm. La cuña rellena se almacena a 23°C y un 50 % de humedad relativa del aire. En el momento de la determinación de la capa endurecida se levanta la masa endurecida comenzando por el extremo delgado de la cuña, y se determina el grosor de la capa endurecida. Se considera endurecido el grosor de capa que posee una cohesión mecánica directa con la superficie endurecida, sin contener aún proporciones líquidas o coaguladas.

Tabla 4: determinación de la velocidad de curado, tensión de rotura, alargamiento de rotura y resistencia al cizallamiento por tracción según el Ejemplo 3 de composiciones según el Ejemplo 2 que contienen diversos catalizadores según la Tabla 1

	Método de curado 1 tras 24h [mm]	Tensión de rotura [N/mm <sup>2</sup> ]	Alargamiento de rotura [%]	Resistencia al cizallamiento por tracción [N/mm <sup>2</sup> ]
Z1.1	2,6	1,3	250	0,53
Z1.2	1,8	1,4	232	0,52
Z1.3	2,4	0,9	305	0,50
Z1.4	2,7	1,2	306	0,53
Z1.5	2,6	1,3	255	0,46
Z1.6	2,4	1,3	237	0,46
Z1.7	2,0	1,4	293	0,90
Z1.8	2,6	1,4	285	0,81
Z2.1	2,0	2,0	250	1,08
Z1.10	2,4	1,3	271	0,50
Z1.11	2,4	1,6	262	0,86

Los resultados mostrados en la Tabla 4 muestran que, mediante el empleo de siloxanos que presentan grupos guanidina en las formulaciones de pegamentos y sustancias de sellado, se obtienen buenos resultados de curado, así como buenas propiedades mecánicas. Las propiedades obtenidas son comparables o mejores que las de las composiciones que contienen catalizadores de estaño.

Tabla 5: determinación de la velocidad de curado, tensión de rotura y alargamiento de rotura según el Ejemplo 3 de composiciones según el Ejemplo 2 que contienen el catalizador S18 en dosificaciones según la Tabla 2

	Método de curado 2 tras 5 días [mm]	Tensión de rotura [N/mm <sup>2</sup> ]	Alargamiento de rotura [%]
Z1.12	7		
Z1.13	7,3	1,24	209,1
Z5.1	6		
Z1.14	2,4		
Z5.10	2,4		

Tabla 6:

	Método de curado 2 tras 24 h [mm]	Método de curado 2 tras 7 días [mm]	Tensión de rotura [N/mm <sup>2</sup> ]	Alargamiento de rotura [%]
Z5.2	4	7	2,33	120,6
Z5.3	4	19	2,49	185,4
Z5.4	3	12	0,53	77,4

- 5 TP-1: polímero endurecible  
Producción como en el documento EP 2 415 797 (US 2012/0029090) y alcoxilación según el documento EP 2 093 244 (US 2010/0041910) conforme a la siguiente receta:

10 Elaboración de productos de alcoxilación que portan grupos alcoxisililo con ayuda de catalizadores DMC según el procedimiento dado a conocer en el documento EP 2 093 244. El contenido en oxígeno epoxídico de los productos finales se determinó en presencia de HCl conc. según el principio de retitración con hidróxido sódico.

15 Se disponen en un autoclave de 5 litros 1412 g de polipropilenglicol (peso molecular medio 8000 g/moles) y 0,38 g de catalizador DMC de hexacianocobaltato de cinc bajo nitrógeno, y se calienta a 130°C bajo agitación. Se evacua el reactor hasta una presión interna de 30 mbar para eliminar por destilación sustancias contenidas volátiles, presentes eventualmente. Para la activación del catalizador DMC se añade una pequeña cantidad de óxido de propileno, y después de 15 minutos y tras el inicio de la reacción se alimentan otros 706 g de óxido de propileno a 130°C bajo refrigeración en el intervalo de 50 minutos. A continuación se dosifican simultáneamente 123 g de 3-glicidiloxipropiltrióxidosilano (DYNASYLAN® GLYEO), así como 760 g de óxido de propileno, de manera continua y bajo refrigeración en el intervalo de 1,5 h a 100°C. En la reacción posterior de 90 minutos a 100°C sigue la etapa de desgasificación. El producto de alcoxilación preparado se enfría a menos de 80°C y se descarga del reactor.

20 El producto de alcoxilación obtenido contiene en promedio 2,5 unidades trialcoxisililo por molécula, y tiene un peso molecular medio de 17000 g/mol. En el producto final no son identificables grupos epóxido libres. La viscosidad del producto de alcoxilación, determinada con un reómetro calibrado, asciende aproximadamente a 13-17 Pa\*s a 25°C y una tasa de cizallamiento de 10 1/s.

TP-2: polímero endurecible

25 Análogamente a TP-1 con las siguientes modificaciones: el alcohol iniciador presentaba un peso molecular medio Mn 2000 g/mol, y se empleó en la misma cantidad en el mismo reactor. Tras la activación del catalizador se efectuó una dosificación de una mezcla equimolar de óxido de etileno y propileno a 130°C hasta un aumento de peso molecular de 8000 g/mol, seguido de una dosificación de óxido de propileno, que contenía 5 % en moles de 3-glicidiloxipropiltrióxidosilano (DYNASYLAN® GLYEO). El poliéter presentaba un peso molecular medio de 15000 g/mol y 4 unidades trialcoxisililo en promedio. A continuación se hizo reaccionar el poliéter con cantidades equimolares (referidas a la funcionalidad teórica y las cantidades de dosificación de poliéter indicadas anteriormente) de diisocianato de isoforona, bajo adición de 60 ppm de dilaurato de dioctilestaño a 80°C. Después de media hora se detuvo la reacción mediante adición de un poliéter monohidroxifuncional (PPG iniciado con butanol, Mn 400 g/mol). Se agitó la mezcla a 80°C una hora más.

35 El producto presenta una viscosidad de 45000 mPas, y es incoloro y claro.



REIVINDICACIONES

1.- Empleo de compuestos que presentan grupos guanidina, que contienen grupos silicio semiorgánicos, de la fórmula (I)



a = mayor que 1 a menor que 3,

b = 0 a 10,

c = 0 a 350,

d = 1 a 4,

10 e = 0 a 50,

f = 0 a 10,

siendo la suma de los índices b y d igual o mayor que 1 a 20,

con la condición de que, para el índice a igual a 2 y simultáneamente la suma de los índices b, c, e y f igual a cero, el índice d sea distinto de 1,

15  $M = [R_3SiO_{1/2}]$ ,

$M^G = [R^G R_2 SiO_{1/2}]$ ,

$D = [R_2 SiO_{2/2}]$ ,

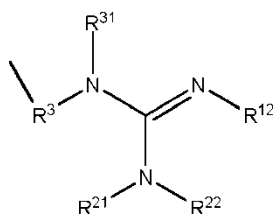
$D^G = [R^G R SiO_{2/2}]$ ,

$T = [R SiO_{3/2}]$ ,

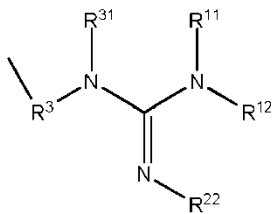
20  $Q = [SiO_{4/2}]$ ,

R son, independientemente entre sí, iguales o diferentes, restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados, así como mono- o poliinsaturados, que pueden estar interrumpidos por heteroátomos y/o pueden estar sustituidos una o varias veces con restos hidroxilo, amino, carboxilo o arilo, preferentemente con restos amino,

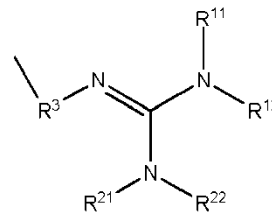
25  $R^G$  un resto que contiene grupos guanidina de la Fórmula (IIa), (IIb) o (IIc), sus tautómeros y/o sales



Fórmula (IIa)



Fórmula (IIb)



Fórmula (IIc)

30  $R^3$  son restos divalentes, independientemente entre sí, restos hidrocarburo lineales o ramificados iguales o diferentes, que contienen 1 a 50 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por heteroátomos, los

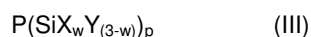
heteroátomos preferentes son oxígeno, nitrógeno o azufre y/o pueden estar sustituidos una o varias veces con restos hidroxilo o amino,

5  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{31}$  son, independientemente entre sí, iguales o diferentes, hidrógeno, hidrocarburos lineales o ramificados o cíclicos que contienen 1 a 15 átomos de carbono, pudiendo contener los hidrocarburos también 1 o 2 heteroátomos, los heteroátomos preferentes son nitrógeno, oxígeno y silicio,

para el endurecimiento de compuestos que contienen grupos alcoxisililo.

2.- Empleo según la reivindicación 1, caracterizado por que el índice d es mayor que 1 a menor que 4.

10 3.- Empleo según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que los compuestos que contienen grupos alcoxisililo son polímeros de la Fórmula (III)



15 en la cual  
P puede ser cualquier polímero,

X es igual a un resto alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono,

Y es un resto alquilo,

w es un índice de 1 a 3,

20 p es igual a 1 hasta 100.

4.- Procedimiento para el endurecimiento de compuestos que contienen grupos alcoxisililo bajo formación de enlaces Si-O-Si, caracterizado por que se emplea al menos un compuesto que presenta grupos guanidina, que contiene grupos silicio semiorgánicos, según una de las reivindicaciones 1 o 2.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el endurecimiento de compuestos que contienen grupos alcoxisililo se realiza a temperatura ambiente.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que no se añaden catalizadores metálicos para el endurecimiento.