

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 900 052**

51 Int. Cl.:

C09D 183/06 (2006.01) **C08L 83/08** (2006.01)
C09D 183/08 (2006.01)
C08G 77/14 (2006.01)
C08G 77/16 (2006.01)
C08G 77/18 (2006.01)
C08G 77/382 (2006.01)
C08G 77/388 (2006.01)
C09J 183/06 (2006.01)
C09J 183/08 (2006.01)
C08L 83/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2018** **E 18194659 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.10.2021** **EP 3623436**

54 Título: **Poliorganosiloxanos curables cerrados en los extremos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.03.2022

73 Titular/es:
HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstraße 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:
HEMERY, THERESE;
BOUDET, HÉLÈNE y
KLEIN, JOHANN

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 900 052 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

Poliorganosiloxanos curables cerrados en los extremos

- 5 La invención se refiere a poliorganosiloxanos curables con grupos en los extremos especiales que contienen silicio y composiciones curables basadas en estos poliorganosiloxanos, a un promotor de adhesión cerrado especial y a un catalizador de curado. Estas composiciones tienen propiedades de adhesión mejoradas y una excelente estabilidad durante el almacenamiento. La invención también se refiere al uso de estos.
- 10 Los sistemas poliméricos que poseen grupos sililo reticulables reactivos, por ejemplo, grupos alcoxisililo, se conocen desde hace mucho tiempo. En presencia de humedad atmosférica, estos polímeros terminados con alcoxisilano son capaces de condensarse con la eliminación de los grupos alcoxi. Dependiendo de la cantidad de grupos alcoxisilano y su estructura, se forman principalmente polímeros de cadena larga (termoplásticos), redes tridimensionales de malla relativamente ancha (elastómeros) o sistemas altamente reticulados (termoestables).
- 15 Los polímeros de silicona (poliorganosiloxanos), en particular los polidialquilsiloxanos como el polidimetilsiloxano (PDMS), tienen gran importancia en la producción de materiales adhesivos, de sellado, recubrimiento y aislamiento. Entre estos, los que vulcanizan a bajas temperaturas y en condiciones ambientales constituyen una parte significativa del mercado. Las formulaciones típicas contienen un poliorganosiloxano reactivo, en particular un poliorganosiloxano terminado en silanol que tiene al menos uno, preferiblemente dos grupos hidroxilo unidos a un átomo de silicio. Por lo general, se usa en combinación con un agente de reticulación a base de silano (agente protector de silano) que tiene grupos hidrolizables unidos al átomo de silicio. Mientras que el poliorganosiloxano y el agente de reticulación pueden estar presentes como componentes separados, ambos también pueden reaccionar entre sí para formar un poliorganosiloxano modificado que luego se puede usar en una composición curable. El término cierre de extremos (cierre de grupo extremo) también se utiliza a este respecto. Esto se puede llevar a cabo opcionalmente en presencia de un catalizador, por lo que el catalizador debe mediar el cierre de los extremos selectivamente sin curar simultáneamente el poliorganosiloxano.
- 20 Los usos y posibles aplicaciones de tales sistemas de polímeros terminados en silano son igualmente diversos. Pueden, por ejemplo, utilizarse para la producción de elastómeros, selladores, adhesivos, sistemas adhesivos elásticos, espumas rígidas y flexibles, una amplia variedad de sistemas de recubrimiento y en el campo médico, por ejemplo, para materiales de impresión en odontología. Estos productos se pueden aplicar en cualquier forma, como pintura, pulverización, fundición, prensado, llenado y similares.
- 30 En la técnica se conocen numerosos agentes protectores de silano que actúan como fracciones de cierre de extremos o de funcionalización para la columna vertebral del polímero respectivo. Además de su funcionalidad utilizada para el acoplamiento a la columna vertebral del polímero, estos se pueden diferenciar en agentes protectores de silano ácidos, básicos y neutros en base al tipo de grupos de salida liberados durante la hidrólisis. Los agentes protectores de silano ácidos típicos contienen grupos ácidos como grupos hidrolizables y liberan los ácidos correspondientes, por ejemplo, ácido acético, durante la reticulación. Los agentes de cierre de silano básicos típicos liberan aminas durante la reticulación. En ambos casos, se liberan compuestos agresivos durante la reticulación, que pueden corroer o descomponer, por ejemplo, metales, piedra o mortero, y que además tienen un olor intenso, a menudo desagradable. Por lo tanto, los agentes de reticulación neutros se utilizan a menudo para modernas composiciones de silicona curables. Los representantes típicos de los agentes protectores de silano neutro tienen grupos hidrolizables que liberan alcoholes u oximas durante la reticulación, como el metanol o el etanol.
- 35 No obstante, tales sistemas alcoxi tienen la desventaja de que surgen múltiples problemas en el caso de la estabilidad de almacenamiento de las composiciones curables pertinentes y los productos curados sólo presentan una adhesión deficiente a algunos materiales. Los agentes protectores de oximosilano, que se hidrolizan con la liberación de una oxima de alcanona, generalmente no tienen estas desventajas y, por lo tanto, son ampliamente utilizados. El representante más común de los agentes protectores de oximosilano libera oxima de butan-2-ona al reticularse. Sin embargo, se sospecha que este compuesto causa cáncer, por lo que existe una necesidad urgente de agentes neutros alternativos de cierre de silano. Aparte de eso, las oximas liberadas también tienen un olor intenso y fétido y trabajar con composiciones curables, que contienen dicho agente protector de silano, es percibido como desagradable por los usuarios.
- 40 La publicación EP 3 269 785 describe una composición que comprende un endurecedor para materiales de caucho de silicona y un promotor de adhesión en donde la composición se utiliza como selladores, adhesivos o agentes de recubrimiento. El caucho de silicona es un organopolisiloxano preparado mediante la reacción de un organopolisiloxano cerrado en los extremos con grupos hidroxilo con tri(lactato de etilo)silano de vinilo en presencia de un aminoalquiltrialcoxisilano como catalizador de cierre y dicarboxilato de dialquilestaño como catalizador de condensación.
- 45 La publicación US 4 797 439 describe composiciones de siloxano utilizadas como recubrimientos o selladores para adherir una amplia variedad de sustratos, como el vidrio y el hormigón, y que comprenden un organopolisiloxano

cerrado en los extremos con grupos hidroxilo y curado en presencia de un ketiminoxilano como agente de reticulación, un silano que contiene el grupo alquilketimina como agente adherente y un catalizador de condensación.

5 Por lo tanto, los compuestos de silano que liberan ésteres de ácido α -hidroxicarboxílico o α -amidas de ácido hidroxicarboxílico durante la reticulación, ya se han propuesto como agente protector de silano alternativo.

La preparación de compuestos de silano adecuados se conoce desde hace mucho tiempo y es descrita, por ejemplo, por M.M. Sprung en "Some α -carbalkoxyalkoxysilanes", J. Org. Chem., 1958, 23 (10), pp. 1530-1534.

10 La publicación DE 32 10 337 A1 también divulga los compuestos de silano relevantes y su preparación y uso en composiciones curables basadas en polidiorganosiloxanos que tienen grupos finales condensables.

15 Los endurecedores para materiales de caucho de silicona, que tienen tres grupos de éster alquílico de ácido 2-hidroxiopropiónico, es decir, grupos de éster alquílico de ácido láctico, se conocen por la publicación EP 2 030 976 A1. El tris(lactato de etilo)silano de vinilo es particularmente preferido en este caso.

20 La publicación EP 2 774 672 A1 describe catalizadores especiales para la reticulación de materiales de caucho de silicona con un agente de reticulación basado en un compuesto de silano con grupos lactato. Luego, nuevamente, el agente de reticulación pueden ser los compuestos conocidos por la publicación EP 2 030 976 A1. Sin embargo, también se divulgan agentes de reticulación que tienen solo uno, dos o también cuatro grupos de éster alquílico de ácido 2-hidroxiopropiónico.

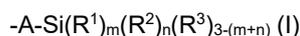
25 Aunque el uso de un agente de reticulación basado en un compuesto de silano con grupos lactato o grupos α -carbalcoxialcoxi similares se asocia con muchas ventajas, las formulaciones resultantes a veces sufren de una adhesión moderada sobre ciertos sustratos desafiantes, como plásticos y concreto. Otro desafío es formular composiciones curables a base de silicona que contengan estos agente de reticulación que presenten una buena estabilidad durante el almacenamiento, ya que la estabilidad durante el almacenamiento puede disminuir específicamente en presencia de otros componentes convencionales y con frecuencia indispensables de tales composiciones, particularmente de catalizadores de curado y promotores de adhesión, así como los catalizadores necesarios para el cierre de los extremos de los polímeros. Por ejemplo, los catalizadores típicamente utilizados (compuestos orgánicos de litio, aminas, óxidos orgánicos, acetato de potasio, derivados de organotitanio, combinaciones de titanio/amina, combinaciones de ácido carboxílico/amina y carbamatos y compuestos orgánicos que contienen oxima) a menudo tienen desventajas con respecto a la estabilidad, la actividad o la compatibilidad.

35 Si bien existen algunas formulaciones que abordan algunos de estos problemas, un objeto de la presente invención es proporcionar composiciones curables alternativas basadas en poliorganosiloxanos que permitan el uso de agentes de reticulación, que durante la reticulación liberen principalmente ésteres de ácido hidroxicarboxílico y, como posibles subproductos, amidas de ácido hidroxicarboxílico y, sin embargo, que aún tengan una buena adhesión y una excelente estabilidad durante el almacenamiento.

40 La presente invención logra dicho objeto proporcionando prepolímeros (o polímeros curables) obtenidos por condensación de poliorganosiloxanos con ésteres de ácido hidroxicarboxílico en presencia de un nuevo tipo de catalizador que minimiza la cantidad de subproductos no deseados y aumenta la estabilidad del poliorganosiloxano durante el almacenamiento en relación con las composiciones existentes. Además, como dichos catalizadores también actúan como promotores de adhesión, las composiciones curables basadas en estos poliorganosiloxanos específicos con grupos de silano específicos, que además contienen al menos un promotor de adhesión específico que puede, en algunos casos, ser idéntico al catalizador utilizado para la reacción de condensación, y al menos un catalizador de curado, exhiben una buena adhesión sobre una variedad de sustratos.

50 Se ha encontrado que los poliorganosiloxanos cerrados en los extremos, específicos y su combinación con los promotores de adhesión específicos divulgados en este documento proporcionan una excelente estabilidad durante el almacenamiento al tiempo que conservan buenas propiedades de curado y adhesión.

55 En un primer aspecto, la presente invención se refiere, por tanto, a un poliorganosiloxano (curable) que contiene al menos un grupo terminal de la fórmula (I):



en la cual:

60 A es un enlace, -O- o un grupo divalente lineal, ramificado o cíclico seleccionado a partir de residuos de hidrocarburos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, alquileo, arileno, oxialquileo, oxiarileno, siloxano-alquileo, siloxano-arileno, éster, amina, glicol, imida, amida, alcohol, carbonato, uretano, urea, sulfuro, éter o un derivado o combinación de los mismos;

65

en la cual:

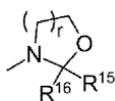
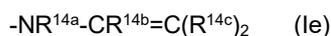
R¹¹ es un grupo alquileo, opcionalmente interrumpido por un heteroátomo, preferiblemente alquileo de C₁-C₁₀, más preferiblemente alquileo de C₁ o de C₃;

5 cada R¹² se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, amino, un alquilo, alqueno, alquino, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalifático, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

10 cada R¹³ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo, alqueno, alquino o acilo, sustituido o no sustituido;

q representa independientemente 0, 1 o 2; y

D es un grupo que contiene nitrógeno seleccionado del grupo de fórmulas (Id), (Ie) o (If)



(If)

20 en donde cada R¹⁴ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo, alqueno, alquino, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalifático, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

25 cada R^{14a}, R^{14b}, R^{14c}, R¹⁵ y R¹⁶ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo, alqueno, alquino, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalifático, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos; y

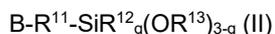
r es 1, 2, 3 o 4.

30 El uso del catalizador de fórmula (Ic) proporciona un poliorganosiloxano que tiene una mayor estabilidad en comparación con los poliorganosiloxanos preparados con compuestos catalizadores convencionales conocidos en la técnica, como los aminosilanos conocidos. El catalizador también es menos sensible a las reacciones secundarias y al consumo prematuro.

35 En otro aspecto, la invención se refiere a una composición curable que comprende el poliorganosiloxano curable de la invención. Dicha composición podrá comprender además al menos un promotor de adhesión y/o al menos un agente de curado. En diversas formas de realización, la composición curable consiste esencialmente en el poliorganosiloxano curable de la invención, el al menos un promotor de adhesión y el al menos un agente de curado.

40 En diversas formas de realización, la composición curable comprende (además del poliorganosiloxano curable (A)):

B) al menos un promotor de adhesión, cerrado, de fórmula (II):



en la cual

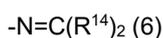
50 R¹¹ es un grupo alquileo, opcionalmente interrumpido por un heteroátomo como O, N, S o Si, preferiblemente alquileo de C₁-C₁₀, más preferiblemente alquileo de C₁ o de C₃;

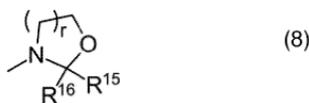
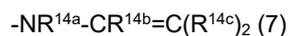
55 cada R¹² se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, amino, un grupo alquilo, alqueno, alquino, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalifático, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

60 cada R¹³ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo, alqueno, alquino o acilo, sustituido o no sustituido;

q representa independientemente 0, 1 o 2; y

B es un grupo que contiene nitrógeno seleccionado del grupo de fórmulas (6), (7), (8) o (9)





en donde cada uno de R^{14} , R^{14a} , R^{14b} , R^{14c} , R^{15} y R^{16} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalifático, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

r es 1, 2, 3 o 4;

R^{17} se selecciona de $-\text{Si}(\text{R}^{19})_3$;

R^{18} se selecciona de $-\text{Si}(\text{R}^{19})_3$, hidrógeno, un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalifático, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos; y cada R^{19} se selecciona independientemente de un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalifático o arilo, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

o en la cual R^{17} y R^{18} se combinan para formar juntos con el átomo de nitrógeno al que están unidos un grupo de fórmula $-\text{Si}(\text{R}^{19})_2-\text{C}_{2-3}$ alquilenilo- $\text{Si}(\text{R}^{19})_2$.

En diversas formas de realización, la composición curable comprende además (además del poliorganosiloxano curable (A) y, opcionalmente, el promotor de adhesión (B)):

(C) al menos un catalizador de curado.

La combinación del poliorganosiloxano, cerrado en los extremos, con un grupo sililo que tiene ésteres de ácido hidroxicarboxílico o, en menor grado, amidas de ácido hidroxicarboxílico como grupos de salida unidos al átomo de silicio y al promotor de adhesión que tiene una funcionalidad amino protegida que solo se libera al contacto con la humedad/agua asegura que la composición curable tiene una estabilidad durante el almacenamiento muy alta y se cura de manera confiable y a una velocidad suficiente después de la aplicación en presencia de humedad atmosférica, incluso a temperatura ambiente (23°C).

La invención se refiere además al uso de una composición curable de la invención o una composición curable preparada de acuerdo con el procedimiento de la invención como material adhesivo, de sellado o de recubrimiento.

Se entiende por "composición curable" una sustancia o mezcla de sustancias múltiples, que es curable mediante medidas físicas o químicas. En este sentido, estas medidas químicas o físicas pueden ser, por ejemplo, el suministro de energía en forma de calor, luz u otra radiación electromagnética, pero también simplemente poner en contacto con la humedad atmosférica, el agua o un componente reactivo. La composición cambia así de un estado original a un estado que tiene una dureza más alta. En el contexto de la presente invención, "curable" se refiere predominantemente a la propiedad de condensarse que tienen los grupos terminales de silano de fórmula (I).

Siempre que se haga referencia a los pesos moleculares de oligómeros o polímeros en la presente solicitud, las cantidades, a menos que se indique lo contrario, se refieren al promedio de peso, es decir, al valor de M_w , y no al peso molecular promedio de número. El peso molecular se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) con tetrahidrofurano (THF) como eluyente según DIN 55672-1:2007-08, preferiblemente a 35°C. Los pesos moleculares de los compuestos monoméricos se calculan en base a la fórmula molecular respectiva y los pesos moleculares conocidos de los átomos individuales.

"Al menos uno", tal como se usa en este documento, se refiere a 1 o más, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más. Con respecto a un ingrediente, el término se refiere al tipo de ingrediente y no al número absoluto de moléculas. Por lo tanto, "al menos un polímero" significa, por ejemplo, al menos un tipo de polímero, es decir, que se puede utilizar un tipo de polímero o una mezcla de varios polímeros diferentes. Junto con los datos de peso, el término se refiere a todos los compuestos del tipo dado, contenidos en la composición/mezcla, es decir, que la composición no contiene otros compuestos de este tipo más allá de la cantidad dada de los compuestos relevantes.

Todos los datos porcentuales, proporcionados en relación con las composiciones descritas en el presente documento, se refieren al % en peso, basado en cada caso en la mezcla relevante, a menos que se indique explícitamente lo contrario.

"Consistir esencialmente en", tal como se utiliza en el presente documento, significa que la composición respectiva está compuesta principalmente, es decir, por lo menos en un 50 % en peso, por ejemplo, por lo menos en 60, 70 u 80 %, de los componentes enumerados (A), (B) y (C) y opcionalmente materiales de relleno y/o plastificantes, como se describe a continuación.

"Alquilo", tal como se usa en este documento, se refiere a un hidrocarburo alifático saturado que incluye grupos de cadena recta y cadena ramificada. El grupo alquilo preferiblemente tiene de 1 a 10 átomos de carbono (si aquí se da un intervalo numérico, por ejemplo, "1-10", esto significa que este grupo, en este caso el grupo alquilo, puede tener 1 átomo de carbono, 2 átomos de carbono, 3 átomos de carbono, etc., hasta 10 átomos de carbono). En particular, el alquilo puede ser un alquilo intermedio, que tiene de 5 a 6 átomos de carbono, o un alquilo inferior, que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, etc. Los grupos de alquilo pueden ser sustituidos o no sustituidos. "Sustituido", tal como se usa a este respecto, significa que uno o más átomos de carbono y/o átomo(s) de hidrógeno del grupo alquilo son reemplazados por heteroátomos o grupos funcionales. Los grupos funcionales que pueden reemplazar a los átomos de hidrógeno se seleccionan particularmente de =O, =S, -OH, -SH, -NH₂, -N(alquilo de C₁₋₁₀)₂, como -N(CH₃)₂, -NO₂, -CN, -F, -Cl, -Br, -I, -COOH, -CONH₂, -OCN, -NCO, cicloalquilo de C₃₋₈, arilo de C₆₋₁₄, un anillo de heteroarilo de 5-10 miembros, en el que de 1 a 4 átomos de anillo independientemente son nitrógeno, oxígeno, o azufre, y un anillo heteroalíclico de 5-10 miembros, en el que de 1 a 3 átomos de anillo son independientemente nitrógeno, oxígeno o azufre. El alquilo sustituido incluye, por ejemplo, grupos alquilarilo. Los grupos heteroalquilo en los que 1 o más átomos de carbono son reemplazados por heteroátomos, particularmente seleccionados de O, S, N y Si, se obtienen mediante el reemplazo de uno o más átomos de carbono por heteroátomos. Ejemplos de tales grupos heteroalquilo son, sin limitación, metoximetilo, etoxietilo, propoxipropilo, metoxietilo, isopentoxicpropilo, etilaminoetilo, trimetoxipropilo, etc. En diversas formas de realización, el alquilo sustituido incluye alquilo de C₁₋₁₀, preferiblemente alquilo de C₁₋₄, como el propilo, sustituido por -N(alquilo de C₁₋₁₀)₂, preferiblemente N,N-dimetilamino o N,N-dietilamino. En formas de realización particulares, el compuesto (B), preferiblemente si B es de fórmula (9), comprende fracciones de R¹³ que son alquilo sustituido, en particular alquilo de C₁₋₁₀, preferiblemente alquilo de C₁₋₄, como el propilo, sustituido con -N(alquilo de C₁₋₁₀)₂, preferiblemente N,N-dimetilamino o N,N-dietilamino.

"Alquenilo", tal como se usa en este documento, se refiere a un grupo alquilo, tal como se define en este documento, que consiste en al menos dos átomos de carbono y al menos un doble enlace carbono-carbono, por ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo o pentenilo e isómeros estructurales de los mismos, como 1- o 2-propenilo, 1-, 2-, o 3-butenilo, etc. Los grupos alquenilo pueden ser sustituidos o no sustituidos. Si son sustituidos, los sustituyentes son los definidos anteriormente para el alquilo. "Alqueniloxi" se refiere a un grupo alquenilo, como se define aquí, que está unido a través de un -O- al resto de la molécula. Por lo tanto, el término respectivo incluye grupos enoxi, como vinoxi (H₂C=CHO-).

"Alquinilo", tal como se usa en este documento, se refiere a un grupo alquilo, tal como se define en este documento, que consiste en al menos dos átomos de carbono y al menos un triple enlace carbono-carbono, por ejemplo, etinilo (acetileno), propinilo, butinilo o pentinilo y los isómeros estructurales de los mismos como se describió anteriormente. Los grupos alquinilo pueden ser sustituidos o no sustituidos. Si son sustituidos, los sustituyentes son los definidos anteriormente para el alquilo. "Alquiniloxi" se refiere a un grupo alquinilo, como se define aquí, que está unido a través de un —O- al resto de la molécula.

Un "grupo cicloalifático" o "grupo cicloalquilo", como se usa en este documento, se refiere a grupos monocíclicos o policíclicos (un número de anillos con átomos de carbono en común), particularmente de 3-8 átomos de carbono, en los que el anillo no tiene un sistema de pi-electrón completamente conjugado, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclobutenilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, etc. Los grupos de cicloalquilo pueden ser sustituidos o no sustituidos. "Sustituido", como se usa a este respecto, significa que uno o más átomos de hidrógeno del grupo cicloalquilo son reemplazados por grupos funcionales. Los grupos funcionales que pueden reemplazar a los átomos de hidrógeno se seleccionan particularmente de =O, =S, -OH, -SH, -NH₂, -NO₂, -CN, -F, -Cl, -Br, -I, -COOH, -CONH₂, -OCN, -NCO, alquilo de C₁₋₁₀, alquenilo de C₂₋₁₀, alquinilo de C₂₋₁₀, cicloalquilo de C₃₋₈, arilo de C₆₋₁₄, un anillo heteroarilo de 5-10 miembros, en el que de 1 a 4 átomos de anillo son independientemente nitrógeno, oxígeno o azufre, y un anillo heteroalíclico de 5-10 miembros, en el que de 1 a 3 átomos de anillo son independientemente nitrógeno, oxígeno o azufre. "Cicloalquiloxi" se refiere a un grupo cicloalquilo, como se define aquí, que está unido a través de un -O- al resto de la molécula.

"Arilo", como se usa en este documento, se refiere a grupos monocíclicos o policíclicos (es decir, anillos que tienen átomos de carbono vecinos en común), particularmente de 6 a 14 átomos de anillo de carbono que tienen un sistema de pi-electrón completamente conjugado. Ejemplos de grupos arilo son fenilo, naftalenilo y antraceno. Los grupos de arilo pueden ser sustituidos o no sustituidos. Si son sustituidos, los sustituyentes son como se han definido anteriormente para el cicloalquilo. "Ariloxi" se refiere a un grupo arilo, como se define aquí, que está unido a través de una -O- al resto de la molécula.

Un grupo "heteroarilo", como se usa en este documento, se refiere a un anillo aromático monocíclico o policíclico (es decir, anillos que comparten un par de átomos de anillo adyacentes), que tiene particularmente de 5 a 10 átomos de anillo, donde uno, dos, tres o cuatro átomos de anillo son nitrógeno, oxígeno o azufre y el resto es carbono. Ejemplos

de grupos heteroarilo son piridilo, pirrolilo, furilo, tienilo, imidazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, pirazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,2,3-oxadiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,2,5-oxadiazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,3,4-triazinilo, 1,2,3-triazinilo, benzofurilo, isobenzofurilo, benzotienilo, benzotriazolilo, isobenzotienilo, indolilo, isoindolilo, 3H-indolilo, benzimidazolilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, quinolizino, quinazolinilo, ftalazino, quinoxalino, cinnolino, naftiridinilo, quinolilo, isoquinolilo, tetrazolilo, 5,6,7,8-tetrahidroquinolilo, 5,6,7,8-tetrahidroisoquinolilo, purinilo, pteridinilo, piridinilo, pirimidinilo, carbazolilo, xantenilo o benzoquinolilo. Los grupos de heteroarilo pueden ser sustituidos o no sustituidos. Si son sustituidos, los sustituyentes son los definidos anteriormente para el cicloalquilo. "(Hetero)arilo", tal como se usa en este documento, se refiere a los grupos arilo y heteroarilo tal como se definen en este documento. "Heteroariloxi" se refiere a un grupo heteroarilo, como se define aquí, que está unido a través de una —O— al resto de la molécula.

Un "grupo heteroalíclico" o un "grupo heterocicloalquilo", como se usa en este documento, se refiere a un anillo monocíclico o fusionado que tiene de 5 a 10 átomos de anillo, que contiene uno, dos o tres heteroátomos, seleccionados de N, O y S, por lo que el resto de los átomos del anillo son carbono. Un grupo "heterocicloalqueno" contiene además uno o más dobles enlaces. Sin embargo, el anillo no tiene un sistema pi-electrón completamente conjugado. Ejemplos de grupos heteroalíclicos son pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina, imidazolidina, tetrahidropiridina, tetrahidrofurano, tiomorfolina, tetrahidropiridina y similares. Los grupos de heterocicloalquilo pueden ser sustituidos o no sustituidos. Si son sustituidos, los sustituyentes son los definidos anteriormente para el cicloalquilo. "Heteroalíclico" se refiere a un grupo heteroalíclico, como se define aquí, que está unido a través de una —O— al resto de la molécula.

Los poliorganosiloxanos curables cerrados en los extremos con grupos silanos de fórmula (I) de la invención se pueden obtener proporcionando al menos un poliorganosiloxano (Ia), que tiene al menos un grupo reactivo A', preferiblemente un grupo hidroxilo, unido a un átomo de silicio. Preferiblemente, el poliorganosiloxano tiene al menos dos de estos grupos reactivos A', preferiblemente grupos hidroxilo, unidos a un átomo de silicio. Se prefiere, además, que el o los grupos reactivos estén unidos a átomos de silicio en los extremos. Si el poliorganosiloxano está ramificado, preferiblemente tiene un grupo reactivo A' en cada extremo. En consecuencia, si bien la invención abarca polímeros que tienen el grupo silano de fórmula (I) solo en un extremo, se prefiere que todos los extremos de la cadena polimérica estén cerrados por dichos grupos; es decir, un polímero lineal tendría así dos grupos de silano terminales. Si el polímero está ramificado, se prefiere que cada extremo esté cerrado con los grupos de fórmula (I).

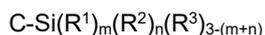
El poliorganosiloxano, que tiene al menos un grupo reactivo A', preferiblemente al menos un grupo hidroxilo, unido a un átomo de silicio, es preferiblemente un polidiorganosiloxano, preferiblemente un polidimetilsiloxano.

Preferiblemente, por lo tanto, se utiliza un polidiorganosiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo, particularmente un polidimetilsiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo como poliorganosiloxano (Ia), que tiene al menos un grupo reactivo A' unido a un átomo de silicio. Particularmente preferidos son los polidimetilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo, que tienen una viscosidad cinemática a 25°C de 5000 a 120,000 cSt, particularmente 10,000 a 100,000 cSt, y de modo particularmente preferible de 50,000 a 90,000 cSt.

Los poliorganosiloxanos curables de la invención pueden estar vinculados a los grupos en los extremos de la fórmula (I) a través de una variedad de diferentes grupos de enlace A. En diversas formas de realización, A es un enlace covalente directo, -O-, oxilalqueno, como —O-CH₂- o —O-(CH₂)₃- o un grupo divalente lineal o ramificado seleccionado a partir de siloxano-alqueno, preferiblemente de la fórmula —(CH₂)₁₋₁₀-(Si(Alk)₂-O-Si(Alk)₂)₁₋₁₀-(CH₂)₁₋₁₀, o un derivado del mismo, en donde Alk es alquilo de C₁₋₁₀, preferiblemente metilo. Si A es un siloxano-alqueno de la fórmula —(CH₂)₁₋₁₀-(Si(Alk)₂-O-Si(Alk)₂)₁₋₁₀-(CH₂)₁₋₁₀, se selecciona preferentemente de —(CH₂)₂-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-(CH₂)₂-.

Alternativamente, en diversas formas de realización, los poliorganosiloxanos curables de la invención pueden estar unidos a los grupos de los extremos, de fórmula (I), a través de una fracción seleccionada de -O-C(=O)-NH-, -NH-C(=O)-O-, -NH-C(=O)-NH-, -NR'-C(=O)-NH-, -NH-C(=O)-NR'-, -NH-C(=O)-, -C(=O)-NH-, -C(=O)-O-, -O-C(-O)-, -O-C(=O)-O-, -S-C(=O)-NH-, -NH-C(=O)-S-, -C(=O)-S-, -S-C(=O)-, -S-C(=O)-S-, -C(=O)-, -S-, -O-, y -NR', donde R' puede ser hidrógeno o una fracción de hidrocarburo con 1 a 6 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con halógenos, preferiblemente alquilo de C₁₋₂ o hidrógeno. En tales formas de realización, A puede consistir en los grupos mencionados anteriormente opcionalmente conectados a un grupo alqueno bivalente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, opcionalmente interrumpidos por un heteroátomo, que puede ser sustituido, preferiblemente -CH₂- o -(CH₂)₃-. Si dicho grupo alqueno está presente, la orientación es tal que el grupo alqueno se conecta al átomo de silicio del grupo terminal de fórmula (I), mientras que los grupos funcionales mencionados anteriormente se conectan a un átomo de silicio terminal de la cadena polimérica; es decir, el eslabón completo —A- podría ser -O-C(=O)-NH-alqueno de C₁₋₁₀- o —O-alqueno de C₁₋₁₀-.

Para obtener un poliorganosiloxano de la invención, dichos poliorganosiloxanos que tienen al menos un grupo reactivo A' (Ia) podrán reaccionar con un agente de cierre de silano adecuado que produzca el polímero curable deseado. Generalmente, dichos agentes de reticulación son silanos de la fórmula (Ib):



en donde C es el grupo reactivo que reacciona con el grupo reactivo A' del polímero, típicamente —OH o amino o isocianato, para dar lugar al grupo de enlace -A-.

- 5 En diversas formas de realización, el grupo reactivo C puede ser idéntico a R² o R³. En las formas de realización preferidas, C es un grupo de salida que al reaccionar con el grupo reactivo terminal A' del poliorganosiloxano (Ia) produce el grupo enlazador —A-. En diversas formas de realización, C es un grupo de la fórmula general (2)



10 donde Y y R⁴ son como se definen anteriormente.

En diversas formas de realización de los mismos, Y es un grupo (hetero)aromático sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 14 átomos de anillo, un grupo (hetero)cíclico saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, de 4 a 14 miembros o -C(R⁵)₂o-;

R⁴ es un grupo alquilo, alqueno, alquino, alquilo, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalifático, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

20 cada R⁵ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo, alqueno, alquino, cicloalifático o arilo, sustituido o no sustituido; y

o es un número entero del 1 al 10, preferiblemente del 1 al 5, más preferiblemente del 1 o 2.

25 En diversas formas de realización de C siendo un grupo de fórmula (2), R⁴ significa un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, que tiene particularmente 1 a 4 átomos de carbono, de modo particularmente preferible metilo o etilo. En algunas formas de realización, Y es un grupo aromático sustituido o no sustituido que tiene 6 átomos de anillo de carbono, preferiblemente 1,2-fenileno, o -(C(R⁵)₂)_o-, en el que o es 1 y uno de los grupos R⁵ es hidrógeno y el segundo grupo R⁵ es un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, particularmente metilo, carboximetilo o un éster (alquílico) del mismo, como el etilcarboximetilo.

30 Por lo tanto, C puede ser un grupo derivado de un éster de ácido hidroxicarboxílico, como el lactato, el malato o el salicilato. En tales formas de realización de C, Y es CHCH₃ o CHCH₂COOR⁴ o 1,2-fenileno (C₆H₄) y R⁴ es alquilo, preferiblemente etilo o metilo, más preferiblemente etilo. En tales formas de realización, tras la reacción con el grupo reactivo A', el grupo lactato, malato o salicilato se reemplaza por —A-.

35 En diversas formas de realización, A' es un grupo nucleófilo, preferiblemente hidroxilo. Si A' es hidroxilo, se prefiere que C se seleccione de tal manera que al reaccionar con A', se forme el grupo —O-.

40 En general, se conocen reacciones adecuadas (condensación) que también se denominan cerrado en los extremos. Estas se llevan a cabo, según la invención, en presencia de un catalizador específico de fórmula (Ic), por lo cual el catalizador debe mediar el cierre de los extremos selectivamente sin curar simultáneamente el poliorganosiloxano.

Dicho catalizador es un compuesto de fórmula (Ic)



donde

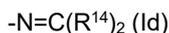
50 R¹¹ es un grupo alqueno, opcionalmente interrumpido por un heteroátomo, preferiblemente alqueno de C₁-C₁₀, más preferiblemente alqueno de C₁ o de C₃;

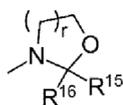
55 cada R¹² se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, amino, un alquilo, alqueno, alquino, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalifático, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

cada R¹³ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo, alqueno, alquino o acilo, sustituido o no sustituido;

60 q significa independientemente 0, 1 o 2; y

D es un grupo que contiene nitrógeno seleccionado del grupo de fórmulas (Id), (Ie) o (If)





(If)

5 en donde cada R^{14} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo, alquenoilo, alquiniilo, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

10 cada R^{14a} , R^{14b} , R^{14c} , R^{15} y R^{16} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo, alquenoilo, alquiniilo, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos; y

15 r es 1, 2 3 o 4.

En diversas formas de realización, el catalizador (Ic) es un compuesto en el que q es 0 o 1, preferiblemente 0.

15 R^{13} puede ser un grupo alquilo no sustituido, preferiblemente un grupo alquilo de C_{1-3} , más preferiblemente metilo o etilo.

20 En diversas formas de realización de dicho catalizador, R^{11} es alquenoilo de C_1 a C_6 , que puede ser ramificado o lineal, preferiblemente alquenoilo de C_1 o C_3 , más preferiblemente propileno.

25 En diversas formas de realización, D es el grupo de fórmula (Id) y un R^{14} es hidrógeno y el otro es alquilo no sustituido, preferiblemente alquilo de C_{1-4} , como metilo, etilo, propilo o butilo, incluyendo isopropilo e isobutilo.

30 En varias otras formas de realización, D es el grupo de fórmula (Ie) y cada uno de R^{14b} y R^{14c} es hidrógeno o alquilo no sustituido, preferiblemente alquilo de C_{1-4} , como metilo, etilo, propil o butilo, incluidos isopropilo e isobutilo. En tales formas de realización, R^{14a} puede ser hidrógeno. Si ninguno de los R^{14a} , R^{14b} y R^{14c} es hidrógeno, se puede preferir que al menos uno de estos residuos comprenda una fracción de CH en posición alfa al átomo de carbono/nitrógeno al que está unido.

35 En diversas formas de realización, si en el grupo de fórmula (Id) ambos R^{14} no son hidrógeno, al menos un R^{14} comprende una fracción CH en posición alfa al átomo de carbono al que está unido.

En diversas formas de realización, r en el grupo de fórmula (Si) es 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 1 o 2.

40 El catalizador (Ic) puede utilizarse en cualquier cantidad adecuada para garantizar la formación adecuada del poliorganosiloxano deseado de fórmula (I). Las cantidades típicas oscilan entre el 0.05 y el 1.5 %, preferiblemente del 0.1 al 1.0 o del 0.2 al 0.8 % en peso en relación con la cantidad total de poliorganosiloxano (Ia) y el compuesto de fórmula (Ib).

45 A continuación, se describen diversas formas de realización del poliorganosiloxano curable cerrado en los extremos obtenido al reaccionar un poliorganosiloxano (Ia) con un compuesto de fórmula (Ib) en presencia de un catalizador de fórmula (Ic).

50 En diversas formas de realización del grupo de fórmulas (I) con cierre en los extremos, cada R^1 representa independientemente un grupo alquilo, alquenoilo o alquiniilo, sustituido o no sustituido; un grupo cicloalifático sustituido o no sustituido o un grupo arilo; o un grupo heteroalíclico sustituido o no sustituido o un grupo heteroarilo. Alternativamente o adicionalmente, uno o más R^1 pueden representar hidrógeno, halógeno, amino, oximino, alcoxi, alqueniiloxi, alquiniiloxi, cicloalifático-O-, ariloxi, heteroariloxi, heteroalíclicoxi, acilo, aciloxi o una combinación de los mismos.

55 En diversas formas de realización, cada R^1 independientemente el uno del otro representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, particularmente metilo, etilo, propilo o isopropilo, un grupo alquenoilo que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, particularmente vinilo o alilo, o un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, particularmente fenilo, o un grupo ariloxi que tiene de 6 a 14 átomos de carbono, o un grupo aciloxi que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente acetoxi, oximino, alqueniiloxi que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, o amino, o alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente metoxi o etoxi.

60 En formas de realización específicas, cada R^1 representa independientemente metilo, vinilo o fenilo, particularmente preferidos son el metilo y el vinilo.

En la fórmula (I), cada R^2 representa independientemente un grupo de la fórmula general (2):



donde

- 5 Y es un grupo (hetero)aromático sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 14 átomos de anillo, un grupo (hetero)cíclico saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, de 4 a 14 miembros o $-C(R^5)_2$; R^4 es un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;
- 10 cada R^5 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalifático o arilo, sustituido o no sustituido; y
- o es un entero del 1 al 10, preferiblemente del 1 al 5, más preferiblemente del 1 o 2.

- 15 En diversas formas de realización, cada R^2 independientemente el uno del otro representa un grupo de la fórmula (2), en el que R^4 representa un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, que tiene particularmente 1 a 4 átomos de carbono, de modo particularmente preferible metilo o etilo. En algunas formas de realización, Y es un grupo aromático sustituido o no sustituido que tiene 6 átomos de anillo de carbono, preferiblemente 1,2-fenileno, o $-(C(R^5)_2)_o-$, en donde o es 1 y uno de los grupos R^5 es hidrógeno y el segundo grupo R^5 es un grupo
- 20 alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, particularmente metilo, carboximetilo o un éster(alquílico) del mismo, como el etilcarboximetilo.

En diversas formas de realización, cada R^2 independientemente el uno del otro representa un éster de ácido láctico, preferiblemente el éster etílico, o un mono- o diéster de ácido málico, preferiblemente el éster mono- o dietílico.

- 25 En otras formas de realización, cada R^2 se deriva del ácido salicílico, es decir, Y es 1,2-fenileno. El residuo de ácido salicílico es un éster, por ejemplo, el éster metílico o etílico, preferiblemente el éster etílico.

- 30 En diversas formas de realización, cada R^3 independientemente el uno del otro representa un grupo de la fórmula general (3):



- 35 En diversas formas de realización, Y es como se define anteriormente; R^6 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos o R^7 ; y R^7 es un grupo de la fórmula general (4):



40 donde

- R^8 es un grupo alquileo, opcionalmente interrumpido por un heteroátomo, como O, N, S o Si, preferiblemente un grupo alquileo de C_{1-10} o de C_{1-8} , más preferiblemente un grupo alquileo de C_1-C_3 , más preferiblemente un grupo metileno (CH_2) o propileno ($(CH_2)_3$);

- 45 cada R^9 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, amino, un alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

- 50 cada uno se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo o acilo sustituido o no sustituido, preferiblemente alquilo inferior no sustituido, más preferiblemente metilo o etilo; y

cada p representa independientemente 0, 1 o 2, preferiblemente 0 o 1, más preferiblemente 0.

- 55 En diversas formas de realización, en los grupos de fórmula (3) la Y es como se ha definido para el grupo de fórmula (2) anterior, es decir, Y es un grupo aromático sustituido o no sustituido que tiene 6 átomos de anillo de carbono, preferiblemente 1,2-fenileno, o $-(C(R^5)_2)_o-$, en donde o es 1 y uno de los grupos R^5 es hidrógeno y el segundo grupo R^5 es un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, particularmente metilo, carboximetilo o un éster(alquílico) del mismo, como el etilcarboximetilo.

- 60 En diversas formas de realización, R^6 significa preferiblemente hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente tiene de 1 a 6 átomos de carbono, aún más preferiblemente un alquilo no sustituido que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o hidrógeno.

65

En diversas formas de realización, R⁸ es preferiblemente un grupo alquileo de la fórmula -(CH₂)₁₋₈-, más preferiblemente -(CH₂)₁₋₅-, aún más preferiblemente -(CH₂)₁₋₃-, del modo más preferible —CH₂- o -(CH₂)₃-.

5 En diversas formas de realización, cada R⁹ independientemente uno del otro representa preferiblemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, que tiene particularmente 1 a 4 átomos de carbono, de modo particularmente preferible metilo o etilo.

10 En diversas formas de realización, cada R¹⁰ independientemente uno del otro representa preferiblemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, que tiene particularmente 1 a 4 átomos de carbono, de modo particularmente preferible metilo o etilo, del modo más preferible metilo.

15 Preferiblemente cada R³ independientemente el uno del otro representa un grupo de la fórmula (3), en el que Y es un grupo aromático sustituido o no sustituido que tiene 6 átomos de anillo de carbono, preferiblemente 1,2-fenileno, o -C(R⁵)₂o-, en el que o es 1 y uno de los grupos R⁵ es hidrógeno y el segundo grupo R⁵ es un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, particularmente metilo, carboximetilo o un éster(alquílico) del mismo, R⁶ representa hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, particularmente con 1 a 4 átomos de carbono, y R⁷ representa un grupo de la fórmula (4), donde R⁸ es un grupo alquileo de C₁₋₁₀, preferiblemente un grupo alquileo de C₁ o C₃, cada R⁹ independientemente uno del otro representa un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, que tiene particularmente de 1 a 4 átomos de carbono, de modo particularmente preferible metilo o etilo, y cada R¹⁰ independientemente el uno del otro representa un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, que tiene particularmente de 1 a 4 átomos de carbono, de modo particularmente preferible metilo o etilo; y p es 0 o 1, preferiblemente 0.

25 En una primera forma de realización, n y m en la fórmula (1) se seleccionan de modo que la suma de n + m sea 3. En este caso, el silano de la fórmula (1) no contiene grupo R³, es decir, ningún grupo amida del ácido hidroxicarboxílico. Los grupos de silano preferidos de la fórmula (1) en este caso se seleccionan de metil bis(lactato de etilo)silano, etil bis(lactato de etilo)silano, fenil bis(lactato de etilo)silano, vinilo bis(lactato de etilo)silano, tri(lactato de etilo)silano, metil bis(salicilato de etilo)silano, etil bis(salicilato de etilo)silano, fenil bis(salicilato de etilo)silano, vinil bis(salicilato de etilo)silano, vinil bis(salicilato de etilo)silano, tri(salicilato de etilo)silano, metil bis(malato de dietilo)silano, etil bis(malato de dietilo)silano, fenil bis(malato de dietilo)silano, vinilo bis(malato de dietilo)silano, tri(malato de dietilo)silano y mezclas de los mismos.

35 En una segunda forma de realización, n y m en la fórmula (1) se seleccionan de tal manera que la suma de n + m sea 2. En este caso, el silano de la fórmula (1) contiene al menos un grupo R³, es decir, al menos un grupo amida de ácido hidroxicarboxílico. Los silanos preferidos de la fórmula (1) en este caso se seleccionan a partir de compuestos que se obtienen mediante la amidación selectiva de metil bis(lactato de etilo)silano, etil bis(lactato de etilo)silano, fenil bis(lactato de etilo)silano, vinil bis(lactato de etilo)silano, tri(lactato de etilo)silano, metil bis(salicilato de etilo)silano, etil bis(salicilato de etilo)silano, fenil bis(salicilato de etilo)silano, fenil bis(salicilato de etilo)silano, vinil bis(salicilato de etilo)silano, tri(salicilato de etilo)silano, metil bis(malato de dietilo)silano, etil bis(malato de dietilo)silano, fenil bis(malato de dietilo)silano, vinil bis(malato de dietilo)silano, tri(malato de dietilo)silano, y mezclas de los mismos con una amina de la fórmula (5):



dónde

50 p, R⁶, R⁸, R⁹ y R¹⁰, en cada caso independientemente el uno del otro, tienen los significados generales, preferidos y particularmente preferidos antes mencionados. De modo particularmente preferible, esto se refiere a un producto de amidación de metil bis(lactato de etilo)silano, etil bis(lactato de etilo)silano, fenil bis(lactato de etilo)silano, vinil bis(lactato de etilo)silano, tri(lactato de etilo)silano, metil bis(salicilato de etilo)silano, etil bis(salicilato de etilo)silano, fenil bis(salicilato de etilo)silano, vinil bis(salicilato de etilo)silano, tri(salicilato de etilo)silano, metil bis(malato de dietilo)silano, etil bis(malato de dietilo)silano, fenil bis(malato de dietilo)silano, vinil bis(malato de dietilo)silano, tri(malato de dietilo)silano, y mezclas de los mismos con 3-aminopropiltrimetoxisilano y/o 3-aminopropiltriethoxisilano.

60 En diversas formas de realización, las composiciones curables contienen el poliorganosiloxano (A) en una cantidad de 32 a 97% en peso, de modo particularmente preferible en una cantidad de 40 a 70% en peso, basado en cada caso en el peso total de la composición. Si se utiliza una mezcla de poliorganosiloxanos, las cantidades se refieren a la cantidad total de poliorganosiloxanos en la composición.

Las composiciones curables contienen como componente (B) al menos un promotor de adhesión cerrado de fórmula (II):



donde

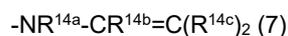
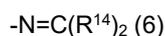
R¹¹ es un grupo alquileo, opcionalmente interrumpido por un heteroátomo, como O, N, S o Si, preferiblemente alquileo de C₁-C₁₀, más preferiblemente alquileo de C₁ o de C₃;

cada R¹² se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, amino, un grupo alquilo, alqueno, alquino, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

cada R¹³ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo, alqueno, alquino o acilo sustituido o no sustituido;

q significa independientemente 0, 1 o 2; y

B es un grupo que contiene nitrógeno seleccionado del grupo de fórmulas (6), (7), (8) o (9)



en donde cada R¹⁴, R^{14a}, R^{14b}, R^{14c}, R¹⁵ y R¹⁶ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo, alqueno, alquino, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

r es 1, 2, 3 o 4;

R¹⁷ se selecciona de —Si(R¹⁹)₃;

R¹⁸ se selecciona de —Si(R¹⁹)₃, hidrógeno, un grupo alquilo, alqueno, alquino, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos; y

cada R¹⁹ se selecciona independientemente del hidrógeno, un grupo alquilo, alqueno, alquino, cicloalifático o arilo, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos; o donde R¹⁷ y R¹⁸ se combinan para formar junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos un grupo de fórmulas —Si(R¹⁹)₂-alquileo de C₂₋₃-Si(R¹⁹)₂.

Los términos "bloqueado" y "cerrado" en relación con el compuesto de la fórmula (II) se utilizan indistintamente en este documento. Además, el compuesto de fórmula (II) se conoce en este documento como un promotor de adhesión bloqueado/cerrado.

En diversas formas de realización, cada R^a se selecciona independientemente de metilo y etilo, preferiblemente etilo.

En diversas formas de realización, en la fórmula (6) un R¹⁴ es hidrógeno o metilo, preferiblemente hidrógeno, y el otro R¹⁴ es un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, que tiene preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono como, por ejemplo, isobutilo o metilo, o un grupo arilo no sustituido, preferiblemente fenilo.

En diversas formas de realización, en la fórmula (7) R^{14a} y R^{14b} y uno R^{14c} son hidrógeno o metilo, preferiblemente hidrógeno, y el otro R^{14c} es un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, que tiene preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo arilo no sustituido, preferiblemente fenilo.

En diversas formas de realización, R¹⁵ y R¹⁶ en la fórmula (8) son hidrógeno. En otras formas de realización, uno es hidrógeno y el otro es alquilo, preferiblemente alquilo de C₁-C₁₀, como 3-heptilo o 2-propilo, arilo o alquilarilo con hasta 15 átomos de carbono, como 2-(1-(4-ter-butil-fenil)propilo). En otra forma de realización, R¹⁵ y R¹⁶ en la fórmula (8) no son ambos hidrógenos y preferiblemente pueden seleccionarse de los grupos mencionados anteriormente.

En la fórmula (8), r es preferiblemente 1 o 2, más preferiblemente 1.

En la fórmula (9), R¹⁷ es —Si(R¹⁹)₃ y cada R¹⁹ es preferiblemente, de manera independiente, hidrógeno, alquilo no sustituido, más preferiblemente alquilo de C₁₋₄, como etilo o metilo, o alquileo, como vinilo. R¹⁸ es preferiblemente hidrógeno, alquilo, como propileno o metileno, sustituido con —Si(R¹⁹)₃, o —Si(R¹⁹)₃, preferiblemente —Si(R¹⁹)₃, donde

5 cada R¹⁹ independientemente es alquilo no sustituido, preferiblemente metilo o etilo, más preferiblemente metilo, o, alternativamente, alquileno, como vinilo. Generalmente, si un R¹⁹ es hidrógeno, los otros grupos R¹⁹ preferiblemente no son hidrógeno. Los grupos preferidos para R¹⁷ incluyen, pero no se limitan a, -SiH(CH₃)₂, -Si(CH₃)₂(CH=CH)₂, -Si(CH₃)₂(C₆H₅) y -Si(CH₃)₃. En tales formas de realización, q puede ser 0 o 1, R¹¹ puede ser propileno, y R¹², si está presente, puede ser metilo y R¹³ puede ser metilo o etilo, preferiblemente etilo.

10 En otras formas de realización preferidas, R¹⁷ y R¹⁸ se combinan para formar junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos un grupo de fórmulas —Si(R¹⁹)₂-alquileno de C₂₋₃-Si(R¹⁹)₂-, en particular —Si(R¹⁹)₂-(CH₂)₂-Si(R¹⁹)₂-, en donde R¹⁹ es alquilo no sustituido, preferiblemente metilo o etilo, más preferiblemente metilo, o, alternativamente, vinilo.

En diversas formas de realización, el promotor de adhesión cerrado es una ketimina de fórmula (II) en la que q es 0, R¹¹ es metileno o propileno, preferiblemente propileno, cada R¹³ es etilo y B es un grupo de fórmula (6), en el que

15 (i) un R¹⁴ es metilo y el segundo R¹⁴ es isobutilo o metilo; o

(ii) un R¹⁴ es hidrógeno y el segundo R¹⁴ es fenilo.

20 En diversas otras formas de realización, el promotor de adhesión cerrado es un silano de fórmula (II) en la que q es 0, R¹¹ es metileno o propileno, preferiblemente propileno, cada R¹³ es etilo o metilo, preferiblemente etilo, y B es un grupo de fórmula (9), en la que R¹⁷ es —Si(R¹⁹)₃ y R¹⁸ es hidrógeno, alquilo sustituido con —Si(R¹⁹)₃, o —Si(R¹⁹)₃, preferiblemente —Si(R¹⁹)₃, y cada R¹⁹ es independientemente alquilo, preferiblemente metilo o etilo, más preferiblemente metilo. En diversas formas de realización alternativas, al menos un R¹⁹ puede ser alquileno, preferiblemente vinilo.

25 Las composiciones curables contienen el promotor de adhesión cerrado preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 2 % en peso, basado en cada caso en el peso total de la composición. Si se utiliza una mezcla de promotores de adhesión cerrados, las cantidades se refieren a la cantidad total de dichos promotores de adhesión cerrados en la composición.

30 "Bloqueado", tal como se usa en este documento en relación con los compuestos de la fórmula (II), se refiere al hecho de que dichos compuestos se derivan de tal manera que el compuesto activo solo se libera al entrar en contacto con agua y/u oxígeno.

35 Las composiciones curables comprenden finalmente como componente (C) al menos un catalizador de curado.

40 En diversas formas de realización, el catalizador de curado puede ser un compuesto de estaño, preferiblemente un compuesto orgánico de estaño o una sal de estaño inorgánica. El estaño en estos compuestos de estaño es preferiblemente bivalente o tetravalente. El componente (C) se agrega a la composición particularmente como un catalizador de reticulación. Las sales de estaño inorgánicas adecuadas son, por ejemplo, el cloruro de estaño (II) y el cloruro de estaño (IV). Sin embargo, los compuestos orgánicos de estaño se utilizan preferentemente como compuestos de estaño. Los compuestos orgánicos de estaño adecuados son, por ejemplo, los compuestos 1,3-dicarbonilo del estaño bivalente o tetravalente, por ejemplo, los acetilacetatos como di(n-butil)estaño(IV) di(acetilacetato), di(n-octil)estaño(IV) di(acetilacetato), (n-octil)(n-butil)estaño(IV) di(acetilacetato); los dicarboxilatos de dialquilo estaño(IV), por ejemplo, dilaurato de di-n-butilestaño, maleato de di-n-butilestaño, diacetato de di-n-butilestaño, dilaurato de di-n-octilestaño, diacetato de di-n-octilestaño, o los correspondientes dialcoxilatos, por ejemplo, dimetóxido de di-n-butilestaño; óxidos de estaño tetravalente, por ejemplo, óxidos de dialquilestaño, como, por ejemplo, óxido de di-n-butilestaño y óxido de di-n-octilestaño; y los carboxilatos de estaño (II) como el octoato de estaño (II) o el fenolato de estaño (II).

50 Además son adecuados compuestos de estaño de silicato de etilo, maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dioctilo, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dioctilo como, por ejemplo, di(n-butil)estaño(IV) di(maleato de metilo), di(n-butil)estaño(IV) di(maleato de butilo), di(n-octil)estaño(IV) di(maleato de metilo), di(n-octil)estaño(IV) di(maleato de butilo), di(n-octil)estaño(IV), di(maleato de isooctilo); y sulfuro de di(n-butil)estaño(IV), (n-butil)₂Sn(SCH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂CH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂CH₂COOCH₂CH₂OCOCH₂S), (n-butil)₂-Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂, (n-octil)₂Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂, y (n-octil)₂Sn(SCH₂COO-n-C₈H₁₇)₂.

60 Preferiblemente, el compuesto de estaño se selecciona a partir de compuestos de 1,3-dicarbonilo de estaño bivalente o tetravalente, los dicarboxilatos de dialquilestaño (IV), los dialcoxilatos de dialquilestaño (IV), los óxidos de dialquilestaño (IV), los carboxilatos de estaño (II) y mezclas de los mismos.

De modo particularmente preferible, el compuesto de estaño es un dicarboxilato de dialquilestaño (IV), particularmente dilaurato de di-n-butilestaño o dilaurato de di-n-octilestaño.

Además o alternativamente, se pueden utilizar otros catalizadores de condensación a base de metales, incluidos, entre otros, compuestos de titanio como organotitanatos o complejos quelatos, compuestos de cerio, compuestos de circonio, compuestos de molibdeno, compuestos de manganeso, compuestos de cobre, compuestos de aluminio o compuestos de zinc o sus sales, alcoxilatos, complejos quelatos o compuestos catalíticamente activos de los principales grupos o sales de bismuto, litio, estroncio o boro.

Otros catalizadores de curado adecuados (sin estaño) son, por ejemplo, los compuestos organometálicos del hierro, en particular los compuestos de 1,3-dicarbonilo del hierro como, por ejemplo, el acetilacetato de hierro (III).

Los haluros de boro como el trifluoruro de boro, el tricloruro de boro, el tribromuro de boro, el triyoduro de boro o las mezclas de haluros de boro también se pueden utilizar como catalizadores de curado. Particularmente preferidos son los complejos de trifluoruro de boro como, por ejemplo, el éter de dietilo de trifluoruro de boro, que como líquidos son más fáciles de manejar que los haluros de boro gaseosos.

Además, las aminas, los heterociclos de nitrógeno y los derivados de la guanidina son adecuados en general para la catálisis. Un catalizador especialmente adecuado de este grupo es el 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU).

Los compuestos de titanio, aluminio y circonio, o mezclas de uno o más catalizadores de uno o más de los grupos mencionados anteriormente también pueden utilizarse como catalizadores.

Como catalizadores de titanio son adecuados los compuestos que tienen grupos hidroxilo y/o grupos alcoxi sustituidos o no sustituidos, por lo tanto, alcóxidos de titanio de la fórmula general.



donde R^z es un grupo orgánico, preferiblemente un grupo de hidrocarburos sustituidos o no sustituidos que tienen de 1 a 20 átomos de C, y los 4 grupos alcoxi $-\text{OR}^z$ son idénticos o diferentes. Además, uno o más de los grupos $-\text{OR}^z$ pueden ser reemplazados por grupos aciloxi $-\text{OCOR}^z$.

Como catalizadores de titanio son igualmente adecuados los alcóxidos de titanio en los que uno o más grupos alcoxi son reemplazados por un grupo hidroxilo o átomos de halógenos.

Además, se pueden utilizar complejos quelatos de titanio.

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



donde R^z tiene el significado anterior; es decir, es un grupo orgánico, preferiblemente un grupo de hidrocarburos sustituidos o no sustituidos que tienen de 1 a 20 átomos de C y los tres grupos de R^z son idénticos o diferentes. En el caso de los alcóxidos de aluminio también, uno o más de los grupos alcoxi pueden ser reemplazados por grupos aciloxi $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^z$.

Además, se pueden usar alcóxidos de aluminio en los que uno o más grupos alcoxi son reemplazados por un grupo hidroxilo o átomos de halógenos.

De los catalizadores de aluminio descritos se prefieren los alcoholatos de aluminio puro en lo que respecta a su estabilidad ante la humedad y la curabilidad de las mezclas a las que se agregan. Además, se prefieren los complejos quelatos de aluminio.

Como catalizadores de circonio son adecuados, por ejemplo: tetrametoxizirconio o tetraetoxizirconio.

El diisopropoxizirconio bis(acetoacetato de etilo), el triisopropoxizirconio (acetoacetato de etilo) y el isopropoxizirconio tris(acetoacetato de etilo) se utilizan con una preferencia muy particular.

Además, se pueden utilizar acilatos de circonio, por ejemplo.

También se pueden utilizar catalizadores de circonio halogenados.

Además, también se pueden utilizar complejos quelatos de circonio.

Además, se pueden emplear sales de ácido carboxílico de metales o también una mezcla de varias de dichas sales como catalizadores de curado, por lo que estos se seleccionan de los carboxilatos de los siguientes metales: calcio, vanadio, hierro, zinc, titanio, potasio, bario, manganeso, níquel, cobalto y/o circonio.

De los carboxilatos, se prefieren los carboxilatos de calcio, vanadio, hierro, zinc, titanio, potasio, bario, manganeso y circonio, porque exhiben una alta actividad. Los carboxilatos de calcio, vanadio, hierro, zinc, titanio y circonio son particularmente preferidos. Los carboxilatos de hierro y titanio son muy particularmente preferidos.

5 Las composiciones curables contienen el catalizador de curado preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0.05 a 2 % en peso, preferiblemente de 0.1 a 0.5 % en peso, basándose en cada caso en el peso total de la composición. Si se utiliza una mezcla de diferentes catalizadores, las cantidades se refieren a la cantidad total en la composición.

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

15 La relación molar del promotor de adhesión cerrado y el compuesto de estaño, en diversas formas de realización, puede ajustarse de manera que sea de al menos 1:1, por ejemplo, que esté en el intervalo de 1:1 a 50:1. Esto puede ayudar a asegurar que la composición curable, por un lado, tenga una estabilidad durante el almacenamiento muy alta y, por otro, se cure de manera confiable y a una velocidad suficiente después de la aplicación en presencia de humedad atmosférica incluso a temperatura ambiente (23°C).

20 Las composiciones curables pueden contener, aparte de los componentes (A), (B) y (C), uno o más componentes que pueden utilizarse para influir selectivamente en propiedades específicas de la composición curable y/o del producto curado.

25 Estos otros componentes se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo que comprende plastificantes, estabilizadores, antioxidantes, materiales de relleno, diluyentes reactivos, agentes de secado, promotores de adhesión además de los promotores de adhesión cerrados de fórmula (II), estabilizadores de UV, auxiliares reológicos y/o disolventes. De particular importancia son típicamente los plastificantes, materiales de relleno y estabilizadores, que comprenden antioxidantes y estabilizadores de UV.

30 Preferiblemente, por lo tanto, las composiciones curables contienen al menos un componente adicional.

35 La composición descrita en este documento puede contener además hasta aproximadamente un 20 % en peso de promotores de adhesión convencionales (agentes de adherencia). Como promotores de adhesión son adecuados, por ejemplo, resinas, oligómeros terpénicos, resinas de cumarona/indeno, resinas petroquímicas alifáticas y resinas fenólicas modificadas. Adecuados en el contexto de la presente invención son, por ejemplo, las resinas de hidrocarburos, tal como se pueden obtener por polimerización de terpenos, principalmente α - o β -pineno, dipenteno o limoneno. Estos monómeros generalmente se polimerizan catiónicamente con iniciación utilizando catalizadores de Friedel-Crafts. Las resinas de terpenos también incluyen, por ejemplo, copolímeros de terpenos y otros monómeros, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, isopreno y similares. Las resinas mencionadas anteriormente se utilizan, por ejemplo, como promotores de adhesión para adhesivos de contacto y materiales de recubrimiento. También son adecuadas las resinas de terpeno-fenol, que se preparan mediante la adición catalizada por ácido de fenoles a terpenos o colofonia. Las resinas de terpeno-fenol son solubles en la mayoría de los disolventes y aceites orgánicos y miscibles con otras resinas, ceras y caucho natural. También son adecuadas como aditivo en el sentido antes mencionado en el contexto de la presente invención las resinas de colofonia y sus derivados, por ejemplo, los ésteres de las mismas.

45 También son adecuados los promotores de adhesión de silano, particularmente los alcoxisilanos, con un grupo funcional (adicional) como, por ejemplo, un grupo amino, un grupo mercapto, un grupo epoxi, un grupo carboxilo, un grupo vinilo, un grupo isocianato, un grupo isocianurato o un halógeno. Los ejemplos son γ -mercaptopropiltrimetoxisilano, γ -mercaptopropiltriethoxisilano, γ -mercaptopropilmetildimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltriethoxisilano, γ -glicidoxipropilmetildimetoxisilano, β -carboxietiltriethoxisilano, β -carboxietilfenilbis-(2-metoxietoxi)silano, N- β -(carboximetil)aminoetil- γ -aminopropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, γ -acrioloxipropilmetiltriethoxisilano, γ -isocianatopropiltrimetoxisilano, γ -isocianatopropiltriethoxisilano, γ -isocianatopropilmetildietoxisilano, γ -isocianatopropilmetildimetoxisilano, tris(trimetoxisilil)socianurato, y γ -cloropropiltrimetoxisilano.

55 Además, es posible incluir otros promotores de adhesión aparte de los compuestos de fórmula (II), donde dichos promotores de adhesión son aminosilanos. Dichos aminosilanos pueden seleccionarse a partir de 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, aminometiltrimetoxisilano, aminometiltriethoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, (N-2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, (N-2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, dietilentriaminopropiltrimetoxisilano, fenilaminometiltrimetoxisilano, (N-2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-(N-fenilamino)propiltrimetoxisilano, 3-piperazinilpropilmetildimetoxisilano, 3-(N,N-dimetilaminopropil)aminopropilmetildimetoxisilano, tri[(3-triethoxisilil)propil]amina, tri[(3-trimetoxisilil)propil]amina, y los oligómeros de los mismos, 3-(N,N-dimetilamino)propiltrimetoxisilano, 3-(N,N-dimetilamino)-propiltriethoxisilano, (N,N-dimetilamino)metiltrimetoxisilano, (N,N-dimetilamino)metiltriethoxisilano, 3-(N,N-dietilamino)propiltrimetoxisilano, 3-(N,N-dietilamino)propiltriethoxisilano, (N,N-dietilamino)metiltrimetoxisilano, (N,N-dietilamino)metiltriethoxisilano, bis(3-trimetoxisilil)propilamina, bis(3-triethoxisilil)propilamina, y mezclas de los mismos, de modo particularmente preferible

de 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, aminometiltrimetoxisilano, aminometiltriethoxisilano, 3-(N,N-dimetilamino)propiltrimetoxisilano, 3-(N,N-dimetilamino)propiltriethoxisilano, (N,N-dimetilamino)metiltrimetoxisilano, (N,N-dimetilamino)metiltriethoxisilano, 3-(N,N-dietilamino)propiltrimetoxisilano, 3-(N,N-dietilamino)propiltriethoxisilano, (N,N-dietilamino)metiltrimetoxisilano, (N,N-dietilamino)metiltriethoxisilano, bis(3-trimethoxisilil)propilamina, bis(3-triethoxisilil)propilamina, 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano y 4-amino-3,3-dimetilbutiltriethoxisilano.

En diversas formas de realización, las composiciones de la invención comprenden además al menos un aminosilano como se describió anteriormente, en particular uno de los aminosilanos terciarios. "Aminosilano terciario", tal como se usa en este documento, se refiere a un aminosilano en el que el átomo de nitrógeno del grupo amino está unido covalentemente a tres residuos no hidrógeno. En diversas formas de realización, el aminosilano se selecciona del grupo que consiste en 3-piperazinilpropilmetildimetoxisilano, 3-(N,N-dimetilaminopropil)aminopropilmetildimetoxisilano, tri[(3-triethoxisilil)propil]amina, tri[(3-trimethoxisilil)propil]amina, y los oligómeros de los mismos, 3-(N,N-dimetilamino)propiltrimetoxisilano, 3-(N,N-dimetilamino)-propiltriethoxisilano, (N,N-dimetilamino)metiltrimetoxisilano, (N,N-dimetilamino)metiltriethoxisilano, 3-(N,N-dietilamino)propiltrimetoxisilano, 3-(N,N-dietilamino)propiltriethoxisilano, (N,N-dietilamino)metiltrimetoxisilano, (N,N-dietilamino)metiltriethoxisilano, bis(3-trimethoxisilil)propilamina, bis(3-triethoxisilil)propilamin, y mezclas de los mismos, de modo particularmente preferible de 3-(N,N-dimetilamino)propiltrimetoxisilano, 3-(N,N-dimetilamino)propiltriethoxisilano, (N,N-dimetilamino)metiltrimetoxisilano, (N,N-dietilamino)propiltrimetoxisilano, 3-(N,N-dietilamino)propiltriethoxisilano, (N,N-dietilamino)metiltrimetoxisilano, y (N,N-dietilamino)metiltriethoxisilano.

En diversas formas de realización, la cantidad de promotores de adhesión adicionales puede minimizarse ya que el catalizador utilizado para el cierre de los extremos del poliorganosiloxano permanece en la composición del polímero y ya actúa como promotor de adhesión. A diferencia de los aminosilanos convencionales, es menos susceptible a las reacciones secundarias. Por lo tanto, la presente invención también abarca formas de realización en las que no se agregan promotores de adhesión adicionales además del catalizador de fórmula (Ic) y el promotor de adhesión cerrado de fórmula (II).

Es concebible que la viscosidad de la composición curable sea demasiado alta para ciertas aplicaciones. Luego se puede reducir de una manera simple y conveniente, generalmente mediante el uso de un diluyente reactivo, sin signos de segregación (por ejemplo, migración de plastificantes) que ocurra en la masa curada.

Preferiblemente, el diluyente reactivo tiene al menos un grupo funcional que después de la aplicación reacciona, por ejemplo, con humedad u oxígeno atmosférico. Ejemplos de grupos de este tipo son los grupos sililo, los grupos isocianatos, los grupos vinilicamente insaturados y los sistemas poliinsaturados.

Todos los compuestos que se pueden mezclar con los otros componentes con una reducción de la viscosidad y tienen al menos un grupo reactivo con el polímero se pueden utilizar como diluyentes reactivos.

La viscosidad del diluyente reactivo es preferiblemente inferior a 20.000 mPas, de modo particularmente preferible de aproximadamente 0.1 a 6000 mPas, de modo muy particularmente preferible de 1 a 1000 mPas (Brookfield RVT, 23°C, husillo 7, 10 rpm).

Las siguientes sustancias, por ejemplo, se pueden utilizar como diluyentes reactivos: polialquilenglicoles reaccionados con isocianatosilanos (por ejemplo, Synalox 100-50B, DOW), carbamatopropiltrimetoxisilano, alquiltrimetoxisilano, alquiltriethoxisilano, como metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano y viniltrimetoxisilano (XL 10, Wacker), viniltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano, octiltrimetoxisilano, tetraetoxisilano, vinildimetoximetilsilano (XL12, Wacker), viniltriethoxisilano (GF56, Wacker), viniltriacetoxisilano (GF62, Wacker), isooctiltrimetoxisilano (IO Trimetoxi), isooctiltriethoxisilano (IO Trietoxi, Wacker), N-trimethoxisililmetil-O-metil carbamato (XL63, Wacker), N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metil carbamato (XL65, Wacker), hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoiltio-1-propiltriethoxisilano, e hidrolizados parciales de dichos compuestos.

Además, los siguientes polímeros de Kaneka Corp. también se pueden utilizar como diluyentes reactivos: MS S203H, MS S303H, MS SAT 010 y MS SAX 350.

También pueden utilizarse poliéteres modificados con silano que se derivan, por ejemplo, de la reacción del isocianatosilano con tipos de Synalox.

Los polímeros que se pueden preparar a partir de un marco orgánico mediante injerto con un vinilsilano o haciendo reaccionar polioli, poliisocianato y alcoxisilano se pueden utilizar, además, como diluyentes reactivos.

Se entiende que un polioli es un compuesto que puede contener uno o más grupos OH en la molécula. Los grupos de OH pueden ser tanto primarios como secundarios.

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

5 Para preparar los diluyentes reactivos preferidos, el componente poliol correspondiente se hace reaccionar en cada caso con un isocianato al menos difuncional. Cualquier isocianato que tiene al menos dos grupos isocianatos puede utilizarse básicamente como isocianato al menos difuncional, pero dentro del alcance de la presente invención, generalmente se prefieren compuestos con dos a cuatro grupos isocianatos, que tienen particularmente dos grupos isocianatos.

10 Preferiblemente, el compuesto presente como diluyente reactivo tiene al menos un grupo alcoxisililo, por lo que de los grupos alcoxisililo, se prefieren los grupos di- y trialcoxisililo.

15 Como poliisocianatos para la preparación de un diluyente reactivo son adecuados, por ejemplo, diisocianato de etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,4-tetrametoxibutano, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 1,3-diisocianato de ciclobutano, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, fumarato de bis(2-isocianatoetilo), así como mezclas de dos o más de los mismos, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotoluileno, diisocianato de hexahidro-1,3- o -1,4-fenileno, diisocianato de bencidina, naftalen-1,5-diisocianato, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- o 2,6-toluileno (TDI), diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano, o diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), o los derivados de cicloalquilo parcial o completamente hidrogenados de los mismos, por ejemplo, MDI completamente hidrogenado (H12-MDI), diisocianatos de difenilmetano sustituidos por alquilo, por ejemplo, diisocianato de mono-, di-, tri-, o tetraalquil difenilmetano y sus derivados de cicloalquilo parcial o completamente hidrogenados, 4,4'-diisocianatofenil perfluoroetano, éster de bis-isocianatoetilo de ácido ftálico, 2,4- o -2,6-diisocianato de 1-clorometilfenilo, 2,4- o -2,6-diisocianato de 1-bromometilfenilo, diisocianato de 3,3-bis-clorometil éter-4,4'-difenilo, diisocianatos que contienen azufre, como se pueden obtener haciendo reaccionar 2 moles de diisocianato con 1 mol de tiodiglicol o sulfuro de dihidroxidihexilo, los di- y triisocianatos de ácidos grasos diméricos y triméricos, o mezclas de dos o más de los diisocianatos antes mencionados.

25 Los isocianatos trivalentes o de valencia superior, como se pueden obtener, por ejemplo, mediante oligomerización de diisocianatos, particularmente por oligomerización de los isocianatos antes mencionados, también se pueden utilizar como poliisocianatos. Ejemplos de tales poliisocianatos trivalentes y de mayor valencia son los triisocianuratos del HDI o IPDI o mezclas de los mismos o triisocianuratos mixtos de los mismos, así como el poliisocianato de polifenilmetileno, como puede obtenerse mediante la fosgenación de productos de condensación de anilina-formaldehído.

30 Se pueden utilizar disolventes y/o plastificantes, además o en lugar de un diluyente reactivo, para reducir la viscosidad de la composición curable.

40 Como disolventes son adecuados los hidrocarburos alifáticos o aromáticos, hidrocarburos halogenados, cetonas, éteres, ésteres, alcoholes de éster, ceto alcoholes, ceto éteres, ceto ésteres y ésteres de éter.

45 La composición descrita en este documento puede contener además plastificantes hidrófilos. Estos se utilizan para mejorar la absorción de humedad y, por lo tanto, para mejorar la reactividad a bajas temperaturas. Como plastificantes son adecuados, por ejemplo, ésteres de ácido abiético, ésteres de ácido adípico, ésteres de ácido azelaico, ésteres de ácido benzoico, ésteres de ácido butírico, ésteres de ácido acético, ésteres de ácidos grasos superiores que tienen aproximadamente 8 a aproximadamente 44 átomos de carbono, ácidos grasos epoxidados, ésteres de ácidos grasos y grasas, ésteres de ácido glicólico, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido ftálico, alcoholes lineales o ramificados que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, ésteres de ácido propiónico, ésteres de ácido sebácico, ésteres de ácido sulfónico, ésteres de ácido tiobutírico, ésteres de ácido trimelítico, ésteres de ácido cítrico y ésteres a base de nitrocelulosa y poliactato de vinilo, así como mezclas de dos o más de los mismos.

55 Por ejemplo, de los ésteres de ácido ftálico, el ftalato de dioctilo, el ftalato de dibutilo, el ftalato de diisoundecilo o el ftalato de butilbencilo son adecuados, y de los adipatos, el adipato de dioctilo, el adipato de diisodecilo, el succinato de diisodecilo, el sebacado de dibutilo o el oleato de butilo.

60 Como plastificantes también son adecuados los éteres puros o mixtos de alcoholes de C₄₋₁₆ monofuncionales, lineales o ramificados o mezclas de dos o más éteres diferentes de dichos alcoholes, por ejemplo, éter de dioctilo (obtenible como Cetiol OE, Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

Los polietilenglicoles cerrados en los extremos también son adecuados como plastificantes, por ejemplo, éteres dialquílicos de C₁₋₄ de polietilenglicol o polipropilenglicol, particularmente los éteres de dimetilo o dietilo de dietilenglicol o dipropilenglicol, y mezclas de dos o más de ellos.

65

Los plastificantes adecuados son los polietilenglicoles cerrados en los extremos, como los éteres dialquílicos de polietilenglicol o polipropilenglicol, donde el grupo alquilo tiene hasta cuatro átomos de C, y en particular los éteres de dimetilo y dietilo de dietilenglicol y dipropilenglicol. Un curado aceptable se logra en particular con dimetildietilenglicol incluso en condiciones de aplicación menos favorables (baja humedad, baja temperatura). Se hace referencia a la bibliografía química técnica relevante para obtener más detalles sobre los plastificantes.

Como plastificantes también son adecuados los diuretanos que se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar dioles que tienen grupos extremos OH con isocianatos monofuncionales seleccionando la estequiometría de tal manera que reaccionen sustancialmente todos los grupos OH libres. Opcionalmente, el exceso de isocianato se puede eliminar de la mezcla de reacción, por ejemplo, por destilación. Otro procedimiento para preparar diuretanos consiste en hacer reaccionar alcoholes monofuncionales con diisocianatos, por lo cual, si es posible, reaccionan todos los grupos NCO.

En diversas formas de realización, el plastificante puede ser un polidimetilsiloxano diferente de (A), particularmente un PDMS que no tiene grupos en los extremos de fórmula (I).

En diversas formas de realización, la composición curable comprende al menos un plastificante, por ejemplo, un polidimetilsiloxano.

Las composiciones curables contienen el plastificante preferiblemente en una cantidad de 1 a 50% en peso, preferiblemente en una cantidad de 10 a 40% en peso, de modo particularmente preferible en una cantidad de 20 a 30% en peso, basado en cada caso en el peso total de la composición. Si se utiliza una mezcla de plastificantes, las cantidades se refieren a la cantidad total de plastificantes en la composición.

Preferiblemente, la composición curable contiene al menos un estabilizador, seleccionado entre antioxidantes, estabilizadores UV y agentes de secado.

Todos los antioxidantes convencionales pueden utilizarse como antioxidantes. Están presentes preferiblemente hasta aproximadamente un 7% en peso, particularmente hasta aproximadamente un 5% en peso.

La composición en este documento puede contener estabilizadores de UV, que se utilizan preferiblemente hasta aproximadamente un 2 % en peso, preferiblemente alrededor del 1 % en peso. Los llamados estabilizadores de luz de amina impedida (HALS) son particularmente adecuados como estabilizadores de UV. En el contexto de la presente invención se prefiere si se emplea un estabilizador de UV que lleve un grupo siliilo y se incorpore al producto final durante la reticulación o el curado. Los productos Lowilite 75 y Lowilite 77 (Great Lakes, USA) son particularmente adecuados para este propósito. Además, también se pueden agregar benzotriazoles, benzofenonas, benzoatos, cianoacrilatos, acrilatos, fenoles estéricamente impedidos, fósforo y/o azufre.

A menudo es útil estabilizar las composiciones con respecto a la humedad penetrante por medio de agentes de secado para aumentar aún más la capacidad de almacenamiento (vida útil).

Esta mejora de la capacidad de almacenamiento puede lograrse, por ejemplo, mediante el uso de agentes de secado. Todos los compuestos que reaccionan con el agua con la formación de un grupo inerte a los grupos reactivos presentes en la preparación son adecuados como agentes de secado y, por lo tanto, sufren los cambios más pequeños posibles en su peso molecular. Además, la reactividad de los agentes de secado frente a la humedad que penetra en el preparado debe ser superior a la reactividad de los grupos del polímero portador del grupo siliilo de la invención presente en el preparado.

Los isocianatos, por ejemplo, son adecuados como agentes de secado.

Sin embargo, los silanos se utilizan ventajosamente como agentes de secado. Por ejemplo, vinilsilanos como 3-vinilpropiltretoxosilano, silanos de oxima como metil-O,O',O"-butan-2-ona-trioximosilano u O,O',O"-butan-2-ona-tetraoximosilano (CAS Nos. 022984-54-9 y 034206-40-1) o benzamidosisilanos tales como bis(N-metilbenzamido)metiletoxosilano (CAS No. 16230-35-6) o carbamatosilanos tales como carbamatometiltrimetoxosilano. También es posible el uso de metil-, etil-, o viniltrimetoxosilano, tetrametil- o tetraetiletoxosilano. El viniltrimetoxosilano y el tetraetoxosilano son particularmente adecuados en términos de coste y eficiencia.

Como agentes de secado también son adecuados los diluyentes reactivos antes mencionados, siempre que tengan un peso molecular (M_n) inferior a unos 5000 g/mol y tengan grupos extremos cuya reactividad a la humedad penetrada sea al menos tan alta, preferiblemente superior, como la reactividad de los grupos reactivos del polímero utilizado según la invención.

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

Las composiciones generalmente contienen alrededor de 0 a aproximadamente 6 % en peso de agente de secado.

La composición descrita en este documento también puede contener materiales de relleno. Aquí son adecuados, por ejemplo, tiza, polvo de cal, sílice precipitada y/o pirogénica (pirogenada), zeolitas, bentonitas, carbonato de magnesio, tierra de diatomeas, alúmina, arcilla, sebo, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de zinc, arena, cuarzo, sílex, mica, polvo de vidrio y otras sustancias minerales molidas. También se pueden usar materiales de relleno orgánicos como, por ejemplo, negro de humo, grafito, fibras de madera, harina de madera, aserrín, celulosa, algodón, pulpa, algodón, astillas de madera, paja picada y cascarilla. También se pueden agregar fibras cortas como fibras de vidrio, filamento de vidrio, poliacrilonitrilo, fibras de carbono, fibras de Kevlar o fibras de polietileno. El polvo de aluminio también es adecuado como material de relleno.

La sílice pirogénica (pirogenada) y/o precipitada tiene preferentemente un área de superficie BET de 10 a 90 m²/g. Cuando se utilizan, no causan ningún aumento adicional en la viscosidad de la composición de la invención, sino que contribuyen a fortalecer la composición curada.

También es concebible utilizar sílice pirogénica y/o precipitada con una mayor área de superficie BET, ventajosamente con 100 a 250 m²/g, particularmente de 110 a 170 m²/g, como material de relleno. Debido a la mayor área de superficie de BET, el mismo efecto, por ejemplo, el fortalecimiento de la preparación curada, se puede lograr en una proporción de peso menor de ácido silícico. Por lo tanto, se pueden utilizar otras sustancias para mejorar la composición descrita en este documento en términos de otros requisitos.

Como materiales de relleno son adecuadas unas esferas huecas que tienen una envoltura mineral o una envoltura de plástico. Estas pueden ser, por ejemplo, esferas de vidrio huecas que se pueden obtener comercialmente bajo los nombres comerciales Glass Bubbles®. Las esferas huecas a base de plástico, por ejemplo, Expancel® o Dualite®, se describen, por ejemplo, en la publicación EP 0 520 426 B1. Están constituidas por sustancias inorgánicas u orgánicas y cada una tiene un diámetro de 1 mm o menos, preferiblemente 500 µm o menos.

Los materiales de relleno que imparten tixotropía a las preparaciones son preferidos para muchas aplicaciones. Dichos materiales de relleno también se describen como adyuvantes reológicos, por ejemplo, aceite de ricino hidrogenado, amidas de ácidos grasos o plásticos hinchables como el PVC. Para ser fácilmente exprimibles desde un dispositivo dispensador adecuado (por ejemplo, un tubo), tales preparaciones poseen una viscosidad de 3000 a 15,000, preferiblemente de 40,000 a 80,000 mPas, o incluso de 50,000 a 60,000 mPas.

Los materiales de relleno se utilizan preferentemente en una cantidad del 1 al 80 % en peso, de modo particularmente preferible de 2 a 20 % en peso, y de modo muy especialmente preferible de 5 a 10 % en peso, basado en cada caso en el peso total de la composición. Por supuesto, también se pueden usar mezclas de una serie de materiales de relleno. En este caso, los datos cuantitativos se refieren naturalmente a la cantidad total de material de relleno en la composición.

La preparación de la composición curable puede llevarse a cabo mediante la simple mezcla del poliorganosiloxano (A), el promotor de adhesión cerrado, el catalizador y, opcionalmente, los demás ingredientes. Esto puede tener lugar en unidades de dispersión adecuadas, por ejemplo, un mezclador de alta velocidad. En este caso, preferiblemente, se tiene cuidado de que la mezcla no entre en contacto con la humedad en la medida de lo posible, lo que podría conducir a un curado prematuro indeseable. Las medidas adecuadas son suficientemente conocidas y comprenden, por ejemplo, operar en una atmósfera inerte, posiblemente bajo un gas protector, y secar/calentar componentes individuales antes de que se agreguen.

Las composiciones de la invención pueden utilizarse como material adhesivo o de sellado o recubrimiento.

La composición se puede utilizar, por ejemplo, como adhesivo, sellador, recubrimiento y para la producción de piezas moldeadas. Otro campo de aplicación para las composiciones es el uso como compuesto de taponamiento, material de relleno de agujeros o de relleno de grietas. Se prefiere el uso como sellador.

Las composiciones son adecuadas, entre otras cosas, para unir plásticos, metales, vidrio, cerámica, madera, materiales a base de madera, papel, materiales a base de papel, caucho y textiles, para pegar pisos y para sellar elementos de construcción, ventanas, revestimientos de paredes y pisos, y juntas en general. En este caso, los materiales pueden estar unidos a sí mismos o como se desee entre sí.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención, pero la invención no se limita a los mismos.

Ejemplos

Ejemplo 1:

Las composiciones de comparación C1a, C1b y C1c y las composiciones E1 y E2 según la invención se prepararon mezclando las materias primas listadas en la Tabla 2. Las formulaciones difieren en el tipo de catalizador de cierre y en el promotor de adhesión utilizados.

Tabla 1.

	E1	C1a	C1b	C1c	E2	C2
Materias primas	Partes en peso					
α , ω -Polidimetilsiloxano terminado en dihidroxilo con una viscosidad de 80 000 cST	52.40	52.54	52.54	52.31	52.18	52.18
Vinilo tris(lactato de etilo)silano	4.94	4.95	4.94	4.93	4.92	4.92
Plastificante (polidimetilsiloxano con una viscosidad de 1,000 cST)	33.18	33.27	33.20	33.13	33.04	33.04
Ácido silícico altamente disperso	7.31	7.33	7.31	7.30	7.28	7.28
3-(N,N-dimetilamino)propiltrimetoxisilano	0.49	0.50	0.49	0.49		
Ketimina 1 (promotor de adhesión)	0.83	0.84	0.84	0.84		
Ketimina 1 (catalizador de cierre)	0.67				0.39	
Silano 1 (promotor de adhesión)					2.01	2.01
n-Butilitio (2.5 M en hexanos) (catalizador de cierre)			0.84			
Metanolato de litio (catalizador de cierre)				0.83		
3-Aminopropiltrimetoxisilano (catalizador de cierre)		0.4				0.39
Compuesto de estaño (dilaurato de dioctilestaño (DOTL))	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
La ketimina 1 es un compuesto de fórmula (II), en la que q es 0, R ¹¹ es propileno, cada R ¹³ es etilo y B es un grupo de fórmula (6) en la que un R ¹⁴ es metilo y el segundo R ¹⁴ es isobutilo.						
El silano 1 es un compuesto de fórmula (II), a saber, N,N-bis(trimetilsilil)aminopropil trimetoxisilano.						

- 5 El polímero (A) se formó a partir del polidimetilsiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo y el vinil tris(lactato de etilo)silano en un paso anterior en presencia del 3-aminopropiltrimetoxisilano como catalizador (C1/C2) o la ketimina 1 como catalizador (E1/E2) de acuerdo con el siguiente procedimiento:

Procedimiento de preparación:

- 10 Un mezclador equipado con un agitador mecánico, una bomba de vacío, una tubería de nitrógeno y un termómetro se cargó con polidimetilsiloxano terminado en α,ω -hidroxilo (viscosidad: 80000 mPas) y plastificante. Después de la desgasificación (vacío durante varios minutos) se agregó el catalizador cerrado en los extremos (ver anteriormente). Después de 3 minutos de agitación, se agregó tris(lactato de etilo)silano de vinilo. La mezcla se revolvió durante 5 minutos a temperatura ambiente bajo nitrógeno y durante 5 minutos adicionales al vacío. Finalmente, se agregan materiales de relleno, promotores de adhesión (ketimina (E1/C1) o silano (E2/C2)), aditivos posibles y catalizador de curado siguiendo el procedimiento habitual para la preparación de la composición de silicona.

- 20 Las formulaciones preparadas se sometieron a pruebas de rendimiento de curado de la siguiente manera:

- Determinación del tiempo de formación de piel (SOT): El tiempo de formación de piel (SOT) se define como el tiempo requerido para que el material forme una película superficial no pegajosa. La determinación del tiempo de formación de piel se realiza según DIN 50014 en condiciones climáticas estándar (23 +/- 2°C, humedad relativa 50 +/- 5%). La temperatura del sellador debe ser de 23 +/- 2°C, con el sellador almacenado durante al menos 24 h de antemano en el laboratorio. El sellador se aplica a una hoja de papel y se extiende con un cuchillo de masilla para formar una piel (grosor de aproximadamente 2 mm, ancho de aproximadamente 7 cm). El cronómetro se inicia inmediatamente. A intervalos, la superficie se toca ligeramente con la punta de los dedos y el dedo se aleja, con suficiente presión sobre la superficie que queda una impresión en la superficie cuando se alcanza el tiempo de formación de la piel. El tiempo de formación de piel se alcanza cuando el compuesto de sellado ya no se adhiere a la punta del dedo. El tiempo de formación de piel (SOT) se expresa en minutos.

Medición de la dureza Shore A: La dureza Shore A se midió según la norma ISO 868.

- 35 Determinación de la profundidad de curado (DOC): Se aplicó una tira del material con una altura de 10 mm (+/- 1 mm) y una anchura de 20 mm (+/- 2 mm) sobre una lámina de plástico (PP) utilizando una espátula de teflón. Después de almacenar la muestra durante 24 horas en condiciones normales (23 +/- 2°, humedad relativa 50 +/- 5 %), se cortó una sección de la tira y se midió el grosor de la capa curada con un calibrador. La profundidad de curación después de 24 horas se expresa en milímetros.

Evaluación de las propiedades mecánicas (prueba de tracción): La prueba de tracción determina la fuerza de rotura, el alargamiento a la rotura y el valor de tensión de fluencia (módulo electrónico), según DIN 53504. Desviación de la norma: se utilizaron especímenes de mancuernas con las siguientes dimensiones: espesor 2 +/- 0.2 mm; anchura de barra 10 +/- 0.5 mm; longitud de la barra aprox. 45 mm; longitud total 9 cm. Las pruebas se realizaron en condiciones normales (23 +/- 2°C, humedad relativa 50 +/- 5 %). La medición se realizó después de 7 días de curado. Procedimiento: la mezcla de prepolímeros (formulación) se extendió sobre una superficie uniforme formando una película con un espesor de 2 mm. Se permitió que la película se curara en condiciones normales (véase antes) durante siete días, y luego se perforó el espécimen de mancuerna. Se utilizaron tres especímenes para cada determinación. La prueba se llevó a cabo en condiciones normales. Los especímenes de prueba deben estar a la misma temperatura a la que se realizará la medición. Antes de la medición, el grosor de los especímenes de prueba se determina al menos en tres posiciones diferentes, en el medio y en los extremos, con un calibrador. El valor medio se introduce en el software de medición. Los especímenes de prueba se sujetan al probador de tracción de modo que el eje longitudinal coincida con el eje mecánico del probador de tracción y comprenda la mayor superficie posible de las cabezas de varilla, sin sujetar la barra central. Luego, la mancuerna se estira a <0.1 MPa con una velocidad de 50 mm/min. Luego, se registra la curva de fuerza-elongación con una velocidad de línea de 50 mm/min. Evaluación: Se determinan los siguientes valores: fuerza de ruptura en [N/mm²] elongación a la ruptura en [%] y módulo al alargamiento del 100% en [N/mm²].

Prueba de pelado:

Si es posible y necesario, el sustrato (panel de prueba) se limpia antes de la aplicación con un disolvente adecuado. Se aplicó una tira del material con una altura de 10 mm (+/- 1 mm) y una anchura de 20 mm (+/- 2 mm) sobre el sustrato utilizando una espátula de teflón. La muestra se almacenó durante 7 días en condiciones normales (23 +/- 2°C, humedad relativa 50 +/- 5 %). El material curado se recortó en al menos 15 mm con una cuchilla moldeada y el borde se haló a mano. El modo de error se registró de la siguiente manera:

✓ ⇔ fallo de cohesión (CF) o, alternativamente, fallo de cohesión/adhesivo

~ ⇔ fallo de adhesión (AF) con "resistencia fuerte"

× ⇔ fallo de adhesión.

Tabla 3: Propiedades de las composiciones antes del almacenamiento (directamente después de la mezcla)

	E1	C1a	C1b	C1c	E2	C2
SOT (min)	12	11	30	28	7	10
Shore A 1d	8	10	0	0	12	8
Shore A 7d	16	18	4	4	16	16
curado (mm en 24h)	3.13	2.83	3.38	2.57	3.86	3.8
Sin pegajosidad después de 24h	OK	OK	pegajosa	pegajosa	OK	OK
ADHESIÓN						
PMMA	✓	~	X	X	X	✓
Aluminio/Elox	✓	✓	X	X	✓	✓
Bronce	✓	✓	X	X	✓	✓
Vidrio	✓	✓	X	X	✓	✓
Hormigón	✓	✓	X	X	✓	X
Módulo a 100%	0.30	0.31	X *	X *	X **	X **
Elongación a rotura	662	659	X *	X *	N/A**	N/A**
No es posible la determinación debido a la suavidad de las películas de polímero "no completamente curadas" (todavía pegajosas y blandas). N/A** No es posible determinar porque la película de polímero curado se pegó al molde.						

Tabla 4: Propiedades de las composiciones después del almacenamiento (8 semanas; 40°C, 80% de humedad)

	E1	C1a
SOT (min)	20	24
Shore A 1d	5	6
Shore A 7d	14	14
curado (mm en 24h)	3.3	3.27
Sin pegajosidad después de 24h	OK	OK

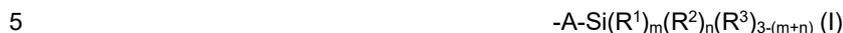
(continuación)

	E1	C1a
ADHESIÓN		
PMMA	✓	✓
Aluminio/Elox	✓	✓
Bronce	✓	✓
Vidrio	✓	✓
Hormigón	✓	X
Módulo a 100%	0.25	0.26
Elongación a rotura	602	527

5 Los resultados muestran que las composiciones de la invención tienen una mejor adherencia después del almacenamiento y, por lo tanto, una mayor estabilidad durante el almacenamiento en comparación con la composición comparativa.

REIVINDICACIONES

1. Un poliorganosiloxano que contiene al menos un grupo terminal de la fórmula (1):



en la cual:

10 A es un enlace, -O- o un grupo divalente lineal, ramificado o cíclico seleccionado a partir de residuos de hidrocarburos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, alquileo, arileno, oxialquileo, oxileno, siloxano-alquileo, siloxano-arileno, éster, amina, glicol, imida, amida, alcohol, carbonato, uretano, urea, sulfuro, éter o un derivado o combinación de los mismos;

15 cada R¹ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, amino, oximino, un grupo alquilo, alcoxi, alqueniilo, alqueniiloxi, alquiniilo, alquiniiloxi, cicloalifático, cicloalifático-O-, arilo, ariloxi, heteroarilo, heteroariloxi, heteroalifático, heteroalifático, acilo, aciloxi, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

20 cada R² es independientemente un grupo de la fórmula general (2):



en la cual

25 Y es un grupo (hetero)aromático sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 14 átomos de anillo, un grupo (hetero)cíclico saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, de 4 a 14 miembros o -(C(R⁵)₂)_o-; R⁴ es un grupo alquilo, alqueniilo, alquiniilo, alquilo, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalifático, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

30 cada R⁵ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, alqueniilo, alquiniilo, cicloalifático o arilo; y

o es un número entero del 1 al 10;

35 cada R³ independientemente es un grupo de la fórmula general (3):

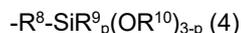


en la cual

40 Y es como se ha definido anteriormente;

45 R⁶ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo, alqueniilo, alquiniilo, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalifático, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos o R⁷;

R⁷ es un grupo de la fórmula general (4):



50 en la cual

R⁸ es un grupo alquileo, opcionalmente interrumpido por un heteroátomo;

55 cada R⁹ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, amino, un grupo alquilo, alqueniilo, alquiniilo, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalifático, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

60 cada uno se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo, alqueniilo, alquiniilo o acilo sustituido o no sustituido;

65 cada p representa independientemente 0, 1 o 2;

m es independientemente 0, 1 o 2; y

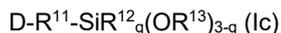
n es independientemente 1, 2 o 3, en donde la suma de n + m es un máximo de 3;

en donde dicho poliorganosiloxano se obtiene haciendo reaccionar un poliorganosiloxano (Ia) que tiene al menos un grupo reactivo A', preferiblemente al menos un grupo hidroxilo, unido a un átomo de silicio, con un compuesto de fórmula (Ib)



donde C es un grupo reactivo que reacciona con el al menos un grupo reactivo A' unido a un átomo de silicio para producir el grupo de enlace -A-

10 en presencia de un compuesto de fórmula (Ic) como catalizador



en la cual

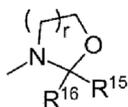
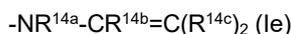
15 R¹¹ es un grupo alquileo, opcionalmente interrumpido por un heteroátomo, preferiblemente alquileo de C₁-C₁₀, más preferiblemente alquileo de C₁ o de C₃;

20 cada R¹² se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, amino, un grupo alquilo, alqueno, alquino, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalifático, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

25 cada R¹³ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo, alqueno, alquino o acilo, sustituido o no sustituido;

q representa independientemente 0, 1 o 2; y

D es un grupo que contiene nitrógeno seleccionado del grupo de fórmulas (Id), (Ie) o (If)



(If)

35 en donde cada R¹⁴ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo, alqueno, alquino, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalifático, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

40 cada R^{14a}, R^{14b}, R^{14c}, R¹⁵ y R¹⁶ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo, alqueno, alquino, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalifático, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos; y

r es 1, 2, 3 o 4.

45 2. El poliorganosiloxano según la reivindicación 1, en el que

(i) C es un grupo de salida, preferiblemente un grupo de la fórmula general (2):



50 y

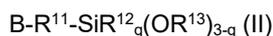
(ii) A' es un grupo nucleófilo, preferiblemente hidroxilo.

55 3. Una composición curable que comprende

(A) al menos un poliorganosiloxano según la reivindicación 1.

60 4. La composición curable según la reivindicación 3 que comprende, además

B) al menos un promotor de adhesión cerrado de fórmula (II):



en la cual

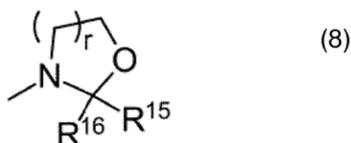
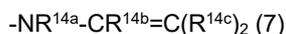
5 R^{11} es un grupo alquileo, opcionalmente interrumpido por un heteroátomo, preferiblemente alquileo de $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, más preferiblemente alquileo C_1 o de C_3 ;

10 cada R^{12} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, amino, un grupo alquilo, alqueniilo, alquinilo, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

cada R^{13} se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo, alqueniilo, alquinilo o acilo sustituido o no sustituido;

15 q representa independientemente 0, 1 o 2; y

B es un grupo que contiene nitrógeno seleccionado del grupo de fórmulas (6), (7), (8) o (9)



en donde cada R^{14} , R^{14a} , R^{14b} , R^{14c} , R^{15} y R^{16} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo, alqueniilo, alquinilo, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

30 r es 1, 2, 3 o 4;

R^{17} se selecciona de $-\text{Si}(\text{R}^{19})_3$;

35 R^{18} se selecciona de $-\text{Si}(\text{R}^{19})_3$, hidrógeno, un grupo alquilo, alqueniilo, alquinilo, cicloalifático, arilo, heteroarilo y heteroalíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos; y

40 cada R^{19} se selecciona independientemente de hidrógeno, un grupo alquilo, alqueniilo, alquinilo, cicloalifático o arilo, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos; o en donde R^{17} y R^{18} se combinan para formar juntos con el átomo de nitrógeno al que están unidos un grupo de fórmulas $-\text{Si}(\text{R}^{19})_2\text{-alquileo de } \text{C}_{2-3}\text{-Si}(\text{R}^{19})_2\text{-}$.

5. La composición curable de la reivindicación 3 o 4 que comprende, además

45 (C) al menos un catalizador de curado.

6. La composición de poliorganosiloxano o curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el poliorganosiloxano es un polidiorganosiloxano, preferiblemente un polidimetilsiloxano (PDMS).

50 7. La composición de poliorganosiloxano o curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que A es un enlace, -O- o un grupo divalente lineal o ramificado seleccionado a partir de siloxano-alquileo, preferiblemente de la fórmula $-(\text{CH}_2)_{1-10}\text{-Si}(\text{Alk})_2\text{-O-Si}(\text{Alk})_2\text{-}(\text{CH}_2)_{1-10}$, o un derivado del mismo, donde Alk es alquilo de C_{1-10} , preferiblemente metilo.

55 8. La composición de poliorganosiloxano o curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que cada R^1 independientemente uno del otro representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, particularmente metilo, etilo, propilo o isopropilo, un grupo alqueniilo que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, particularmente vinilo o alilo, o un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, particularmente fenilo, o un grupo ariloxi que tiene de 6 a 14 átomos de carbono, o un grupo aciloxi que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente acetoxi, oximino, alqueniiloxi que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, amino, o un grupo alcoxi que
60 tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente metoxi o etoxi; y/o

5 cada R² independientemente el uno del otro representa un grupo de la fórmula (2), en el que R⁴ representa un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, que tiene particularmente 1 a 4 átomos de carbono, de modo particularmente preferible metilo o etilo, e Y es un grupo aromático sustituido o no sustituido que tiene 6 átomos de anillo de carbono, preferiblemente 1,2-fenileno, o -(C(R⁵)₂)₆-, en la cual o es 1 y uno de los grupos R⁵ es hidrógeno y el segundo grupo R⁵ es un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, particularmente metilo, carboximetilo o un éster(alquílico) del mismo.

9. La composición de poliorganosiloxano o curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que

10 (i) la suma de n + m es 3; y/o

(ii) n es 2 o 3, preferiblemente 3.

15 10. La composición de poliorganosiloxano o curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el grupo Si(R¹)_m(R²)_n(R³)_{3-(m+n)} de la fórmula (I) se selecciona a partir de metil bis(lactato de etilo)silano, etilo bis(lactato de etilo)silano, fenil bis(lactato de etilo)silano, vinil bis(lactato de etilo)silano, tri(lactato de etilo)silano, metil bis(salicilato de etilo)silano, etil bis(salicilato de etilo)silano, fenil bis(salicilato de etilo)silano, vinil bis(salicilato de etilo)silano, tri(salicilato de etilo)silano, metil bis(malato de dietilo)silano, etil bis(malato de dietilo)silano, fenil bis(malato de dietilo)silano, vinil bis(malato de dietilo)silano, tri(malato de dietilo)silano y mezclas de los mismos.

20 11. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, en la que el promotor de adhesión cerrado es

25 (A) una ketimina de fórmula (II) en la que q es 0, R¹¹ es metileno o propileno, preferiblemente propileno, cada R¹³ es etilo o metilo, preferiblemente etilo, y B es un grupo de fórmula (6), en el que

i) un R¹⁴ es metilo y el segundo R¹⁴ es isobutilo o metilo; o

30 ii) un R¹⁴ es hidrógeno y el segundo R¹⁴ es fenilo; o

(B) un silano de fórmula (II) en la que q es 0, R¹¹ es metileno o propileno, preferiblemente propileno, cada R¹³ es etilo o metilo, preferiblemente etilo, y B es un grupo de fórmula (9), en el que R¹⁷ es -Si(R¹⁹)₃ y R¹⁸ es hidrógeno, alquilo sustituido con -Si(R¹⁹)₃, o -Si(R¹⁹)₃, preferiblemente -Si(R¹⁹)₃, y cada R¹⁹ es independientemente alquilo, preferiblemente metilo o etilo, más preferiblemente metilo.

35 12. La composición curable según al menos una de las reivindicaciones 3 a 11, en la que

40 i) la cantidad de polímero (A) es de aproximadamente 32 a aproximadamente 97 % en peso, preferiblemente del 40 al 70 % en peso, en relación con el peso total de la composición; y/o

ii) la cantidad de promotor de adhesión cerrado (B) es de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 5 % en peso, preferiblemente de 0.5 a 2 % en peso, en relación con el peso total de la composición; y/o

45 iii) la cantidad del catalizador de curado es de aproximadamente 0.05 a 2 % en peso, preferiblemente de 0.1 a 0.5 % en peso, en relación con el peso total de la composición; y/o

iv) la composición curable consiste esencialmente en (A), (B) y (C).

50 13. La composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 12, en la que el catalizador de curado es un compuesto de estaño, preferiblemente un compuesto orgánico de estaño, más preferiblemente seleccionado entre compuestos de 1,3-dicarbonilo de estaño bivalente o tetravalente, dicarboxilatos de dialilestaño (IV), dialcoxilatos de dialquilestaño (IV), óxidos de dialquilestaño (IV), carboxilatos de estaño (II) y mezclas de los mismos.

55 14. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 13, en donde la composición curable comprende además uno o más ingredientes adicionales seleccionados del grupo que consiste en plastificantes, materiales de relleno, bases y promotores de adhesión diferentes del promotor de adhesión cerrado (B), preferiblemente al menos un promotor de adhesión diferente del promotor de adhesión cerrado, más preferiblemente dicho promotor de adhesión adicional se selecciona de aminosilanos terciarios, más preferiblemente del grupo que consiste en 3-(N,N-dimetilamino)propiltrimetoxisilano, 3-(N,N-dimetilamino)propiltriethoxisilano, (N,N-dimetilamino)metiltrimetoxisilano, (N,N-dimetilamino)metiltriethoxisilano, 3-(N,N-dietilamino)propiltrimetoxisilano, 3-(N,N-dietilamino)propiltriethoxisilano, (N,N-dietilamino)metiltrimetoxisilano, (N,N-dietilamino) metiltriethoxisilano, bis(3-trimethoxisilil)propilamina y bis(3-triethoxisilil)propilamina.

65 15. Uso de una composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 14 como material adhesivo, de sellado o de recubrimiento.