



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 318 476**

51 Int. Cl.:
C08G 77/24 (2006.01)
C08G 77/28 (2006.01)
C08G 77/30 (2006.01)
C08G 77/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05730314 .1**
96 Fecha de presentación : **09.04.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1735369**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.12.2006**

54 Título: **Polidiorganosiloxanos para un curado rápido.**

30 Prioridad: **14.04.2004 US 823969**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2009

73 Titular/es: **Henkel AG. & Co. KGaA**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Koch, Matthias;**
Bachon, Thomas;
Ferencz, Andreas y
Lim, Thomas, F.

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 318 476 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

Polidiorganosiloxanos para un curado rápido.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se relaciona con los polidiorganosiloxanos, un método de producción de los mismos, las composiciones sellantes que contienen los polidiorganosiloxanos de la invención y un método de empleo de tales composiciones sellantes.

10 **Breve descripción del oficio relacionado**

En la síntesis de sellantes que vulcanizan a temperatura ambiente (sellantes RTV) con base en siliconas, los así llamados polidiorganosiloxanos terminados en silanol, se utilizan ampliamente como compuestos iniciales.

15 Generalmente, los sellantes RTV con base en silicona se fabrican en dos etapas. Primero los polidiorganosiloxanos terminados en silanol se hacen reaccionar con un silano multifuncional, con lo cual el grupo terminal silanol sustancialmente se desplaza por el silano multifuncional. En una segunda etapa el poliorganosiloxano terminado en silanol resultante, se expone a la humedad que se hidroliza y condensa para formar sellantes reticulados.

20 Los sistemas más comúnmente utilizados, se basan en la presencia de silanos funcionalizados acetoxi, enoxi, oxima, metoxi y amina para el acoplamiento con el polidiorganosiloxano terminado en silanol en la primera etapa, mencionada anteriormente. Aquellos sistemas liberan ácido acético, acetona, oximas, metanol y aminas, respectivamente, bajo hidrólisis en la segunda etapa mencionada anteriormente. Además del carácter tóxico de algunos de los compuestos liberados, como el metanol, varias oximas y aminas, algunos compuestos como las aminas y el ácido acético tienen un olor desagradable.

25 Los sistemas acetoxi en general se basan en catalizadores de estaño. El nivel de estaño de aquellos sistemas es al menos 50 ppm, usualmente incluso hasta diez veces más alto. Dado que el uso de los compuestos organometálicos se opone con los recientes esfuerzos ambientales, tales compuestos se deben esencialmente evitar siempre que sea posible.

30 Adicionalmente, los sistemas RTV basados en metoxi γ -silano del oficio previo se deben catalizar por titanatos, los compuestos de estaño y/u otros compuestos organometálicos, que son altamente cuestionables por razones ambientales. Incluso teniendo en cuenta el uso de compuestos organometálicos, tampoco es factible utilizar etoxi γ -silanos en lugar de metoxi silanos para liberar etanol en lugar de metanol durante la hidrólisis catalizada de la humedad. Esto se debe a que los sistemas RTV basados en etoxi γ -silano, carecen de reactividad y, por lo tanto, son desventajosos respecto al tiempo de cicatrización y velocidad de vulcanización.

35 La reactividad de los alcoxi silanos no se limita únicamente a los derivados metoxi sino a los derivados trimetoxi, la cual se debe a la reactividad reducida de los análogos dialcoxi. Por lo tanto, en el oficio previo se obtienen siliconas acopladas al alcoxi silano por la reacción de polidiorganosiloxanos terminados en silanol con trimetoxi γ -silanos. Dado que los derivados dialcoxi no son apropiados, solo la reticulación entre tales polidiorganosiloxanos terminados en alcoxilano puede ocurrir y una simple extensión de la cadena reguladora por el uso de derivados dialcoxi en lugar de derivados trialcoxi no es posible.

40 U.S. Pat. No. 5,457,148 (Lucas *et al.*) describe una composición de caucho de silicona vulcanizable RTV y el proceso para la fabricación de esta, que tiene un buen índice de aplicación y buena tixotropía, que comprende un polidimetilsiloxano terminado en polialcoxi y un polidimetilsiloxano terminado en silanol de baja viscosidad, con lo cual la composición contiene cantidades significantes de un catalizador organo estaño, las cuales se deben evitar en la presente invención.

45 Published international Pat. Appl. No. WO 03/008485 (Schindler *et al.*) describe composiciones aprovechables como compuestos unidos sobre bases de silicona, eliminando alcoholes mientras que la reticulación a elastómeros tiene lugar. Aquellos compuestos se sintetizan a partir de los polidiorganosiloxanos terminados en silanol, isocianato silanos y silazanos, con lo cual los silanos empleados se limitan a isocianato silanos debido al mecanismo de acoplación -formación de enlace de urea por reacción con silazanos- a los grupos silanol. Las composiciones utilizadas en los ejemplos contienen cantidades significantes de compuestos de estaño y los tiempos de permanencia sobre la piel son 15 min o más.

60 Por consiguiente, además de superar los inconvenientes de los sellantes del oficio previo mencionado anteriormente, los objetos y ventajas de la presente invención son:

65 (a) reducir el uso de los sistemas de sellantes de silicona RTV que contienen o liberan compuestos tóxicos y/o ambientalmente cuestionables;

(b) proporcionar los sellantes de silicona RTV que posean velocidades de curado rápido, minimizando de esta manera el tiempo de curado y permitiendo cuanto antes el uso de las facilidades de sellado; y

ES 2 318 476 T3

(c) proporcionar los sellantes de silicona RTV que se adapten al uso del consumidor para ajustarse a diferentes condiciones de curado, como humedad, el tiempo de curado y similares, para proporcionar sellantes con tiempos de presencia sobre la piel y tiempos de aglutinación regulables y velocidades de vulcanización.

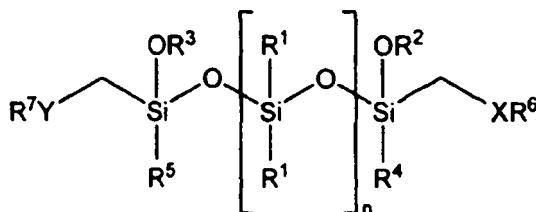
5

Aún otros objetos y ventajas serán evidentes a partir de una estimación de la consiguiente descripción.

Resumen de la invención

10 En una primera modalidad, la presente invención se orienta a un polidiorganosiloxano terminado en α -silil que tiene la siguiente fórmula general (I):

15



20

(I)

25

en donde

30

los radicales R^1 corresponden a un radical alifático de cadena lineal o ramificada; un radical cicloalifático; un radical arilo; un radical aralquilo; cada radical R^1 que contiene de 1 a 12 átomos de carbono; cada radical R^1 que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos y que opcionalmente se sustituye con un halógeno; siendo los radicales R^1 idénticos o diferentes con el polidiorganosiloxano;

35

los radicales R^2 y R^3 , que son idénticos o diferentes, corresponden a un radical alifático de cadena lineal o ramificada;

40

los radicales R^4 y R^5 , que son idénticos o diferentes, corresponden a un radical alifático de cadena lineal o ramificada; o corresponden a OR^2 y OR^3 ,

en donde R^2 y R^3 son como se definen anteriormente;

los radicales X y Y, que son idénticos o diferentes, corresponden a O, S, N, PR^8 o NR^8 ,

45

en donde R^8 corresponde a H, R^9 , un radical $-(\text{C}=\text{O})\text{NH}-\text{R}^9$, $-(\text{C}=\text{O})-\text{R}^9$ o $-(\text{SO}_2)-\text{R}^9$,

en donde R^9 corresponde a un radical alifático o cicloalifático; un radical arilo; cada radical R^9 que contiene de 1 a 12 átomos de carbono; y cada radical R^9 que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos;

50

los radicales R^6 y R^7 , que son idénticos o diferentes, corresponden a un radical alifático de cadena lineal o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono; un radical cicloalifático, que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos; un radical arilo, que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos; el radical $=\text{C}=\text{O}$; o

$-(\text{C}=\text{O})\text{R}^{10}$, en donde

55

R^{10} corresponde a un radical alifático de cadena lineal o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono; un $\text{Z}-\text{R}^{11}$ radical, en donde

Z corresponde a S, O, PR^8 o NH y

60

R^{11} corresponde a un radical alifático de cadena lineal o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono;

siendo n de 10 a 10000 o

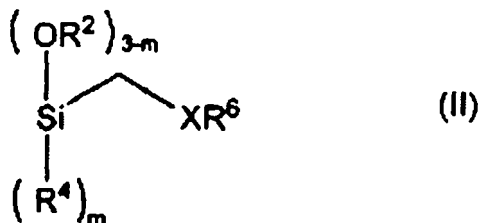
65

sales de ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos o productos de cuaternización de estos.

ES 2 318 476 T3

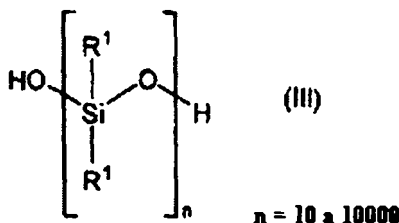
En una segunda modalidad, la presente invención proporciona un método para fabricar un polidiorganosiloxano terminado en α -sililil o mezclas de este, que comprende:

(A) una primera etapa de adición de uno o más α -silanos de fórmula general (II):



$$m = 0 \text{ o } 1$$

en donde R^2 , R^4 , y R^6 son como se definen anteriormente y $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{PR}^8, \text{N}, \text{NH}$ o NR^8 , R^8 son como se definen anteriormente; para uno o más polidiorganosiloxanos terminados en silanol de fórmula general (III):



en donde R^1 es como se define anteriormente,

para hacer reaccionar ambos grupos silanol; y opcionalmente,

si $\text{X} = \text{NH}$

(B) una segunda etapa, en donde uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste de R^9NCO , $\text{R}^9(\text{CO})\text{Cl}$, R^9COOH , $(\text{R}^9\text{CO})_2\text{O}$, $\text{R}^9\text{SO}_2\text{Cl}$ y los agentes alquilantes tales como yoduro de alquilo se adicionan para lograr una reacción parcial o completa entre el radical X del producto obtenido en la etapa (A) y el compuesto o los compuestos seleccionados.

En un método alternativo, si X y/o $\text{Y} = \text{el radical NH}$, una reacción parcial o completa del compuesto de acuerdo con la fórmula general (II) con uno o más de los compuestos enumerados por la etapa (B) se pueden llevar a cabo antes de la reacción con el compuesto de acuerdo con fórmula general (III). En algunos casos utilizando este método alternativo es deseable adicionar un catalizador básico adicional, como butil litio o alcóxidos de litio, hidróxido de litio, compuestos de potasio o sodio (considerando que el litio se reemplaza con potasio o sodio en los compuestos mencionados anteriormente) o bases de Lewis.

En una cuarta modalidad, la presente invención se dirige a una composición sellante, que comprende el polidiorganosiloxano terminado en α -sililil de la invención.

Una quinta modalidad de la invención se dirige a un método de aplicación de la composición sellante de la invención, que comprende una primera etapa de aplicación del sellante a un sustrato que se sella, una segunda etapa de exposición del sellante a la humedad y una tercera etapa opcional de activación de una base fotolatente contenida en la composición sellante, mediante irradiación.

Descripción detallada

En una modalidad preferida del polidiorganosiloxano terminado en α -sililil de la invención los radicales R^1 corresponden a un radical alquilo de cadena lineal o ramificada con 1 a 8 átomos de carbono, como metil, etil, n-propil, iso-propil, n-butil, iso-butil, ter-butil y similares. Un radical alquilo ampliamente utilizado en siliconas es por ejemplo, el metil. Opcionalmente tales radicales pueden contener heteroátomos como oxígeno, azufre o nitrógeno, tales como

ES 2 318 476 T3

un radical alcoialquileno, por ejemplo. Los radicales R^1 además pueden opcionalmente contener un halógeno, como cloro o flúor en lugar de átomos de hidrógeno, por ejemplo, en radicales como el radical perfluoropropileno.

5 Otros posibles radicales R^1 son los radicales arilo, con lo cual, se prefieren los radicales arilo de 5 miembros y de 6 miembros, como fenil. Opcionalmente aquellos residuos pueden contener heteroátomos, como oxígeno, azufre o nitrógeno. Opcionalmente los átomos de halógeno se sustituyen por átomos de hidrógeno.

10 En otra modalidad de la invención los radicales R^1 junto con la n $Si(R^1)_2$ -O-unidad que contiene la cadena polidiorganosiloxano, pueden ser idénticos, como por ejemplo, en una cadena polidimetilsiloxano; o diferentes, como por ejemplo, en una cadena politrifluoropropilmetilsiloxano, en donde algunos de los grupos metilo de una cadena polidimetilsiloxano se sustituyen por los radicales $-CH_2-CH_2-CF_3$ o en una cadena poli(difenilsiloxano/dimetilsiloxano) copolímero, en donde algunas de las $Si(CH_3)_2$ -O-unidades se reemplazan por $Si(\text{fenil})_2$ -O-unidades.

15 En general todos los radicales R^1 son independientes uno del otro en estructura o número junto con la cadena polidiorganosiloxano.

El radical R^1 más común en vista de la disponibilidad comercial de los poliorganosiloxanos terminados en silanol, es el metil.

20 Los radicales R^2 y R^3 , que son idénticos o diferentes, preferiblemente corresponden a un radical alquilo de cadena lineal o ramificada con 1 a 8 átomos de carbono. En vista de las anteriores declaraciones ambientales y por razones de toxicidad, el radical etilo se prefiere sobre el radical metilo. No obstante cuando la reactividad de tales grupos en la reticulación es el factor crucial, el empleo de grupos metilo se podría considerar, dado que la velocidad de reactividad como la longitud de la cadena del grupo alquilo incrementa.

25 Los radicales R^4 y R^5 , que son idénticos o diferentes, preferiblemente corresponden a un radical alquilo de cadena lineal o ramificada con 1 a 8 átomos de carbono o los radicales OR^2 y OR^3 , en donde R^2 y R^3 tienen el significado anterior.

30 En el caso de que uno o más de R^4 o R^5 indiquen radicales alquilo, la reticulación se reduce en comparación con el caso cuando uno o ambos de R^4 y R^5 corresponden a radicales OR^2 y OR^3 . El número de radicales OR^2 y/o OR^3 dentro de un polidiorganosiloxano terminado en α -silil se determina por el α -silano utilizado como socio de reacción con el poliorganosiloxano terminado en silanol. En el caso de que los α -silanos solos sean trialcoxi α -silanos el polidiorganosiloxano terminado en α -silil resultante llevará un máximo de 4 radicales OR^2 y/o OR^3 . En el caso de que los α -silanos solos sean dialcoxi α -silanos el polidiorganosiloxano terminado en α -silil resultante llevará un máximo de 2 radicales OR^2 y/o OR^3 . No obstante, si una mezcla de dialcoxil α -silanos y trialcoxi α -silanos se emplea cualquier número de radicales OR^2 y/o OR^3 entre 2 y 4 se pueden ajustar dependiendo de la relación entre dialcoxil α -silanos y trialcoxi α -silanos y su reactividad. Generalmente, los trialcoxi α -silanos son más reactivos en comparación con los dialcoxi α -silanos. No obstante su reactividad también se ve influenciada por los grupos XR^6 o YR^7 , que serán discutidos abajo y la naturaleza de los grupos R^2 y R^3 que se planteó anteriormente.

Los radicales X y Y, que son idénticos o diferentes, corresponden a O, S, N o NR^8 ,

45 en donde R^8 corresponde a H, R^9 , un radical $-(C=O)NH-R^9$, $-(C=O)-R^9$ o $-(SO_2)-R^9$, en donde R^9 preferiblemente corresponde a un radical alquilo o cicloalquilo con 1 a 8 átomos de carbono, un radical arilo de 5 miembros o de 6 miembros que opcionalmente contiene heteroátomos. En vista de una alta actividad de reticulación, lo que resulta en tiempos de permanencia sobre la piel y tiempos de aglomeración bajos así como altas velocidades de vulcanización, se prefiere que X y/o Y sean NH, que es un radical apropiado para auto-catalizar la reticulación entre los polidiorganosiloxanos terminados en α -silil, debido al carácter básico del radical NH.

50 Adicionalmente, los α -silanos que contienen el radical NH- también son ventajosos por la reacción con los polidiorganosiloxanos terminados en silanol, dado que el carácter básico de este grupo usualmente hace innecesario el empleo de catalizadores.

55 Además, los polidiorganosiloxanos terminados en α -silil llevan el radical NH como el radical X y/o Y no solamente pueden ser utilizados para propósitos sellantes como tales, pero pueden servir como precursores en otra reacción con isocianatos de la fórmula general R^9-NCO , o haluros de ácido de la fórmula general $R^9-COHal$, anhídridos $((R^9CO)_2O)$, o R^9-SO_2Hal , en donde R^9 corresponde a un radical alifático, un radical arilo, cada radical R^9 que contiene de 1 a 12 átomos de carbono y cada radical R^9 que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos, con lo cual R^9 preferiblemente corresponde a un radical alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, un radical arilo de 5 miembros o uno de 6 miembros que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos; y Hal corresponde a un átomo de halógeno, como cloro.

65 Los polidiorganosiloxanos terminados en α -silil llevan el radical NH como radical X y/o Y se pueden hacer reaccionar parcial o completamente con el isocianato de la fórmula general R^9-NCO , por ejemplo, fenilisocianato, ciclohexilisocianato, isopropilisocianato, o con un haluro de ácido de la fórmula general $R^9-COHal$, por ejemplo, benzocloruro. Esta reacción conduce a los productos en donde X y/o Y son NR^8 , R^9 son como se definen anteriormente. Debido a la pérdida completa o parcial de radicales NH causada por la reacción con el isocianato o haluro de ácido, el

ES 2 318 476 T3

(B) una segunda etapa, en donde un compuesto seleccionado del grupo que consiste de R^9NCO , $R^9(CO)Cl$, R^9COOH , R^9SO_2Cl , $(R^9CO)_2O$, y los agentes alquilantes tales como yoduro de alquilo se adicionan para reaccionar completa o parcialmente con el radical X del producto obtenido en la etapa (A).

5 Los α -silanos apropiados de fórmula (II) son por ejemplo, (N-ciclohexilaminometil)metildietoxisilano, (N-ciclohexilaminometil) trietoxisilano, (N-fenilaminometil) metildimetoxisilano, (N-fenilaminometil)trimetoxisilano, (metacriloximetil)metildimetoxisilano, (metacriloximetil) trimetoxisilano, (metacriloximetil) metildietoxisilano, (metacriloximetil) trietoxisilano, (isocianatometil) metildimetoxisilano, (isocianatometil) trimetoxisilano, N-(morfolinometil) trimetoxisilano, N-(morfolinometil)trietoxisilano, N-(dimetoximetilsililmetil)-O-metilcarbamato, o N-(trimetoxisililmetil)-O-metilcarbamato. Aquellos productos son por ejemplo, disponibles comercialmente de Wacker, Burghausen, Germany bajo la marca comercial serie GENIOSIL[®] XL.

15 Se prefiere que, estequiométricamente dos α -silanos de fórmula (II) reaccionen con un polidiorganosiloxano terminado en silanol, que posee dos grupos terminales -OH. Preferiblemente los α -silanos de fórmula (II) se adicionan en exceso, con lo cual se prefiere más un exceso estequimétrico superior a 1 hasta 4 y más preferido aún un exceso estequimétrico de 2 a 3, para asegurar la reacción completa de los grupos silanol y reducir las reacciones de reticulación.

20 Si la etapa (B) no se realiza, por ejemplo, en el caso X y/o Y = O o S; o $XR^6 = NCO$, preferiblemente se adiciona un catalizador. Un catalizador apropiado de acuerdo con EP 564253 es el butil litio.

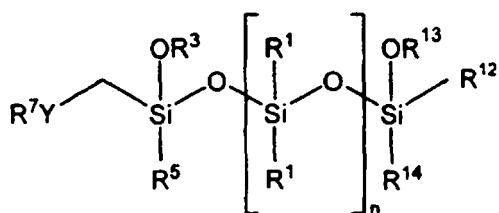
Si la etapa (B) no se realiza por que un producto en donde X y/o Y = NH se desea, el catalizador preferiblemente se omite, no obstante, la adición de un catalizador tampoco interfiere con la reacción.

25 En otra modalidad preferida de la invención una mezcla de α -silanos con otros silanos se utiliza en lugar de α -silanos como los únicos compuestos de silano reactivos para mejorar las propiedades del producto resultante. Estos otros silanos preferiblemente se seleccionan de vinilalcoxisilanos y vinilacetoxisilanos, en particular del grupo que consiste de viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, y viniltriacetoxisilano (disponibles de Wacker Chemie, Germany).

30 Preferiblemente estos otros compuestos de silano reactivos se adicionan en una cantidad de menos del 50% (peso/peso) en relación con la cantidad total de los compuestos de silano reactivos.

35 Otra modalidad de la invención es por lo tanto un polidiorganosiloxano que se termina por un grupo β α -silil solo sobre un lado y que se termina sobre el otro lado por cualquier otro grupo silil conocido por alguien en el oficio, en donde se prefiere que los otros grupos silil sean grupos vinilalcoxisilil y grupos vinilacetoxisilil, en particular el otro grupo silil se selecciona del grupo que consiste de vinildimetoxisilil, vinildietoxisilil, vinilbis(2-metoxietoxi)silil, y viniltriacetoxisilil.

40 Otra modalidad de la invención es por lo tanto un polidiorganosiloxano de la fórmula general (IV)



(IV)

55 en donde los radicales R^1 , R^3 , R^5 y R^7 tienen el mismo significado que en la fórmula (I);

el radical R^{13} corresponde a un radical alifático de cadena lineal o ramificada;

60 el radical R^{14} corresponde a un radical alifático de cadena lineal o ramificada; o corresponde a OR^2 y OR^3 , en donde R^2 y R^3 son como se definen anteriormente;

el radical R^{12} corresponde a un radical alifático de cadena lineal o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono; un radical cicloalifático, que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos; un radical arilo, que opcionalmente

65 $-(C=O)R^{10}$, en donde R^{10} es como se define anteriormente;

ES 2 318 476 T3

R¹² preferiblemente corresponde a un alquenal C₁₋₆, en particular al vinil;

Las reacciones usualmente se realizan a temperaturas de 0 a 120°C, preferiblemente 20 a 40°C.

5 Cualquiera de los anteriores polidiorganosiloxanos terminados en α -silil o mezclas de estos o productos de reacción obtenidos por los métodos para fabricar polidiorganosiloxanos terminados en α -silil de la invención son apropiados como componentes sellantes.

10 Por lo tanto otra modalidad de la presente invención proporciona composiciones sellantes, que contienen uno o más polidiorganosiloxanos terminados en α -silil de acuerdo con la invención.

15 El contenido de polidiorganosiloxanos terminados en α -silil dentro de las composiciones sellantes de la invención usualmente varía entre 10 y 95% en peso con base en el peso de la composición total. Preferiblemente su contenido está en el rango de 40 a 80% en peso.

20 Usualmente tales composiciones sellantes contienen otros aditivos, como secuestrantes de agua, rellenos, plastificantes, promotores de adhesión, fotosensibilizadores, pigmentos y otros agentes suplementarios estándar. Dado que los polidiorganosiloxanos terminados en α -silil de la invención son altamente reactivos y sensibles a la humedad, aquellos aditivos preferiblemente se mezclan con los polidiorganosiloxanos terminados en α -silil de la invención en un estado completamente seco (anhidro) para prevenir la interferencia con la estabilidad de almacenamiento y para prevenir la vulcanización prematura.

25 Los secuestrantes de agua típicos son por ejemplo, viniltrimetoxisilano, viniltripropenoxisilano, carbamatometilsilanos, tetraetoxisilano, hexametildisilanzano, acetoxisilanos, o isocianatos.

Los rellenos típicos en las composiciones sellantes son por ejemplo, sílica, carbón negro, óxidos metálicos, como dióxido de titanio, óxido férrico, óxido de aluminio, óxido de zinc, cuarzo, arcilla de carbonato de calcio, silicato de circonio, yeso, nitrito de silicio, nitrito de boro, sulfato de bario, zeolite, vidrio y polvo de plástico.

30 Los plastificantes en las composiciones sellantes en general contienen compuestos como polidimetilsiloxanos terminados en trimetilsilil o ésteres orgánicos o aceite minerales.

35 Los promotores de adhesión típicos son por ejemplo, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, metilaminopropiltrimetoxisilano, 1,3,5-tris(trimetilsililpropil) isocianurato, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 2-glicidoxietiltrimetoxisilano, 2-cianoetiltrimetoxisilano, 3-cianopropiltriethoxisilano, isocianatopropiltriethoxisilano, isocianatopropiltrimetoxisilano, o mezclas de estos.

40 Adicionalmente los α -homólogos de los mencionados anteriormente γ -silanos son promotores de adhesión apropiados. Adicionalmente los compuestos orgánicos de titanio, como tetraalcoxitanatos, o compuestos organofosforados son apropiados promotores de adhesión y conocidos por alguien de habilidad en el oficio del campo de la invención.

45 Otros agentes suplementarios por ejemplo, contienen colorantes solubles, pigmentos inorgánicos y orgánicos, anti-oxidantes, retardantes de llama, estabilizadores-UV, biocidas, como fungicidas, agentes de estabilidad térmica, aditivos reológicos, y agentes de pegajosidad.

50 En el caso de que el polidiorganosiloxano terminado en α -silil contenido en la composición sellante no tenga ya un radical nitrógeno básico auto-catalizado, como NH u otros radicales básicos, se adiciona preferiblemente un catalizador de reticulación a la composición. Bajo exposición a la humedad, por ejemplo, humedad del ambiente, la composición sellante auto-catalizada o la composición sellante a la cual el catalizador se adicionó, en general iniciará la vulcanización. No obstante, también es posible adicionar una o más bases fotolátentes, como por ejemplo, o-nitrobenziloxycarbonilamina, benzoincarbamato, α,α -dimetilbenziloxycarbonilamina, derivados de formanilid-, O-aciloxima, diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (PL-DBN) fotolátente o aminas PL- terciarias o amidinas como catalizadores y para iniciar la vulcanización bajo irradiación de la base fotolátente que contiene los sellantes después de su aplicación. Debido a la irradiación la base libre será creada dentro de la composición sellante a partir de la base fotolátente y la vulcanización iniciará.

60 Otra modalidad de la invención se dirige, por lo tanto, a un método de aplicación de la composición sellante de la invención, que comprende una primera etapa de aplicación del sellante a un sustrato que se sella, una segunda etapa de exposición del sellante a la humedad y una tercera etapa opcional de activación por irradiación, de una base fotolátente contenida en la composición sellante.

65 Los sustratos típicos para sellantes basados en silicona RTV comprenden por ejemplo, metales, por ejemplo, aluminio, hierro, magnesio, cobre, cromo, aleaciones de estos, y similares, polímeros, por ejemplo, poliácridatos, polimetacrilatos, polivinilcloruros, policarbonatos y similares, cerámicas, baldosas, vidrio, mármol, concreto, granito, piedra arenisca, caliza y madera.

ES 2 318 476 T3

En general, se prefiere que la humedad del ambiente sea superior al 30% de humedad relativa para asegurar un curado rápido de los sellantes.

En el caso de que se utilicen bases fotolatas como catalizadores de reticulación, cualquiera de las bases fotolatas que tenga una basicidad apropiada es aplicable. Además de las bases fotolatas bien conocidas como las descritas por Cameron *et al.* in *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 12925, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* (1997) 2429 y *J. Org. Chem.* 55 (1990) 5919, por Nishikubo *et al.* in *Polym. J.* 29 (1997) 450 y *Polym. J.* 25 (1993) 365, así como Ito *et al.* in *J. Poly. Sci. Part A: Polym. Chem.* 32 (1994) 2177, una nueva generación de bases fotolatas ha sido descrita por CIBA, Basel, Switzerland (WO 03/033500). Especies prominentes de aquellas bases fotolatas son por ejemplo, diazabiciclononanos fotolatas, en particular 5-benzil-1,5-diazabiciclo [4.3.0]nonano, en donde el 5-residuo benzil puede ser sustituido por uno o más sustituyentes. Los sustituyentes apropiados para el 5-residuo benzil son haluros, como cloro o bromo, residuos alquilo, como metil, etil o propil, residuos nitrilo, grupos nitro, grupos alcoxi como metoxi o grupos etoxi o residuos aromáticos que se condensan con el 5-residuo benzil, como por ejemplo, un residuo 5-(naft-2-ilmetil) o un residuo 5-(antracen-9-il-metil) derivado de un residuo 5-(benzil). También es posible introducir un residuo 5-(antraquinon-2-il-metil) en lugar del 5-residuo benzil. Además de tales sustituciones en el 5-residuo benzil, también es posible, sustituir adicionalmente el residuo diazabiciclononano para conseguir las bases fotolatas como 5-benzil-2-metil-1,5-diazabiciclo[4.3.0]nonano.

Además de los diazabiciclononanos fotolatas, también es posible, utilizar diazabicicloudodecanos fotolatas, como por ejemplo, el 8-benzil-1,8-diazabiciclo [5.4.0]undecanos y sus derivados. El 8-residuo benzil puede ser sustituido de la misma manera como se muestra para el 5-residuo benzil en el 5-benzil-1,5-diazabiciclo[4.3.0]nonano. Otra sustitución en el residuo diazabiciclononano es igualmente posible.

También es posible utilizar bases fotolatas que contienen dos bases liberables dentro de una molécula. Un ejemplo para tales compuestos es el 1,4-bis(1,5-diazabiciclo[4.3.0]nonanilmetil)benzeno. En el caso de que se utilicen bases fotolatas en las composiciones de la presente invención, es preferible adicionar a la composición fotosensibilizadores. Además es preferible utilizar uno o más benzofenonas, tioxantonas, antraquinonas, 3-acilcumarinas sustituidas o no sustituidas o colorantes como oxacinas, acridinas, fenacinas y rodaminas como fotosensibilizadores.

Las composiciones que contienen bases fotolatas requieren irradiación para liberar o liberar la base libre. La longitud de onda de irradiación utilizada para causar la formación de la base libre se puede variar sobre un rango amplio, oscilando de la región UV a la región visible dentro de la región infrarrojo, dependiendo de la base fotolata. Más preferiblemente, serán utilizadas las longitudes de onda oscilan desde aproximadamente 200 a cerca de 700 nm. La radiación apropiada comprende, por ejemplo, la luz del sol o la luz de fuentes de luz artificial. Ambos fuentes de punto y radiadores planos son apropiados. Ejemplos de ello son lámparas de arco de carbón, lámparas de arco de xenón, lámparas de mercurio de presión media, presión alta y presión baja, dopada si se desea con haluros metálicos (lámparas de metal halógeno), lámparas de vapor metálico estimuladas con microondas, lámparas de excímero, tubos fluorescentes superactinicos, lámparas fluorescentes, lámparas de argón incandescentes, linternas electrónicas, linternas de xenón, lámparas de desborde fotográfico, rayos de electrones y rayos-X, producidos por medio de sincrotrones o plasma láser. La distancia entre la lámpara y el sustrato preferiblemente oscila desde aproximadamente 1 cm a cerca de 2 m, pero depende de la fuente de luz y la sensibilidad de las bases fotolatas así como la presencia o ausencia de otros fotosensibilizadores.

Ejemplos

Ejemplos de preparación

Ejemplo 1

Preparación de un sellante de silicona RTV de cura rápida

80 g de polidimetilsiloxano terminado en silanol (peso molecular de aproximadamente 32,000 g/mol; n -como se define anteriormente- es aproximadamente 430) se desgasifica por 10 min a temperatura ambiente bajo vacío. Se adicionan 0.01 g de n-butil litio (solución 1.6M en hexano) como catalizador. La mezcla resultante se mezcla bajo N₂ por 2 min (mezclador: modelo PLM 5, obtenido de Premier Mill Corp., Reading, PA, U.S.A.). Una mezcla de 2.03 g de N-(trimetoxisililmetil)-O-metilcarbamato y 0.67 g de N-(ciclohexilaminometil)-trietoxisilano se adiciona, y la mezcla resultante se mezcla bajo vacío por 60 min a temperatura ambiente. Se adicionan 10.81 g de polidimetilsiloxano terminado en trimetilsiloxi (Dow Corning 200[®], Fluid, 1000 CST.) como un plastificante. Después de mezclar por 5 min, se adicionan 6.30 g de silica (Aerosil[®] R 974, obtenido de Degussa, Germany).

La mezcla resultante se mezcla a velocidad de la cuchilla baja hasta que la silica se empapa, y luego la mezcla continúa a una velocidad de la cuchilla más alta, durante 15 min para dispersar más aún la silica.

0.18 g de hexametildisilazano se adicionan y la mezcla resultante se mezcla bajo vacío durante 15 min. La mezcla resultante es un sellante listo para su uso.

El sellante resultante se probó en relación con su velocidad de vulcanización y tiempo de permanencia sobre la piel a 23°C y 50% de humedad relativa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

ES 2 318 476 T3

Ejemplo 2

Preparación de un sellante de silicona RTV de cura rápida

5 85.23 g de polidimetilsiloxano terminado en silanol (peso molecular de aproximadamente 32,000 g/mol) se desgasifica durante 10 min a temperatura ambiente bajo vacío. Una mezcla de 1.52 g de N-(ciclohexilaminometil)-metildietoxisilano y 1.70 g de N-(ciclohexilaminometil)-trietoxisilano se adiciona bajo agitación. La mezcla resultante se mezcla bajo vacío por 60 min a temperatura ambiente. Posteriormente se adicionan 7.22 g de sílica (Aerosil® R 974, obtenida de Degussa, Germany), en porciones pequeñas. La mezcla se agita a alta velocidad bajo una atmósfera de nitrógeno durante 15 min. 0.21 g hexametildisilazano y 1.03 g de γ -aminopropiltriethoxisilano se mezclan. Posteriormente se adicionan 2.06 g de óxido de zinc y 1.03 g de titanio dióxido. La mezcla resultante se agita bajo vacío durante 15 min para convertirse en un sellante listo para su uso.

15 El sellante resultante se probó en relación con su velocidad de vulcanización y tiempo de permanencia sobre la piel a 23°C y 50% de humedad relativa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Preparación de un sellante de silicona RTV de cura rápida

20 88.63 g de polidimetilsiloxano terminado en silanol (peso molecular de aproximadamente 32,000 g/mol) se desgasifica durante 10 min a temperatura ambiente bajo vacío. Se adicionan 0.01 g de n-butil litio (solución 1.6M en hexano) como catalizador. La mezcla resultante se agita bajo N₂ por 2 min. Una mezcla de 0.64 g de N-(ciclohexilaminometil)-metildietoxisilano y se adicionan 2.96 g de N-(ciclohexilaminometil)-trietoxisilano, y la mezcla resultante se agita bajo vacío por 30 min a temperatura ambiente con el fin de completar el recubrimiento final. Se adicionan 0.56 g de feniliscianato y la mezcla se agita durante 15 min a temperatura ambiente bajo vacío. El progreso de la reacción se controla por espectroscopía IR. Después de la finalización de la reacción, se adicionan 7.00 g de sílica (Aerosil® R 974, obtenido de Degussa, Germany) con lo cual la mezcla se agita a una velocidad de la cuchilla baja. Posteriormente la formulación se mezcla con una velocidad de la cuchilla alta, bajo una atmósfera de nitrógeno durante 15 min con el fin de dispersar la sílica homogéneamente. Se adicionan 0.20 g de hexametildisilazano y la mezcla resultante se mezcla bajo vacío durante 15 min. La mezcla resultante es un sellante listo para su uso.

35 El sellante resultante se probó en relación con su velocidad de vulcanización y tiempo de permanencia sobre la piel a 23°C y 50% de humedad relativa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Preparación de un sellante de silicona RTV de cura rápida

45 80,00 g de polidimetilsiloxano terminado en silanol (peso molecular de aproximadamente 32,000 g/mol) se desgasifica durante 10 min a temperatura ambiente bajo vacío. Se adicionan 0.01 g de n-butil litio (1.6M solución en hexano) como catalizador.

La mezcla resultante se mezcla bajo N₂ por 2 min. Una mezcla de 2.18 g de N-(trimetoxisililmetil)-O-metilcarbamato (Geniosil® XL 63, obtenido de Wacker Chemie, Germany) y 0.72 g de N-(ciclohexilaminometil)-trietoxisilano (Geniosil® XL 926, obtenido de Wacker Chemie, Germany) se adiciona, y la mezcla resultante se agita bajo vacío durante 60 min a temperatura ambiente con el fin de completar la tapa final. Se adicionan 10.00 g de polidimetilsiloxano terminado en trimetilsiloxi (WM 1000®, Wacker, Germany) como un plastificante. Después de mezclar por 5 min, se adicionan 6.30 g de sílica (Aerosil® R 974, obtenida de Degussa, Germany).

55 La mezcla resultante se agita a una velocidad de la cuchilla baja hasta que la sílica se empapa, y luego la mezcla continúa a una velocidad de la cuchilla más alta durante 15 min para dispersar más aún la sílica.

0.20 g hexametildisilazano se adicionan y la mezcla resultante se mezcla bajo vacío durante 15 min. La mezcla resultante es un sellante listo para su uso.

60 El sellante resultante se probó en relación con su velocidad de vulcanización y el tiempo de permanencia a 23°C y 50% de humedad relativa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

Preparación de un sellante de silicona RTV de cura rápida

65 90,25 g de polidimetilsiloxano terminado en silanol (peso molecular de aproximadamente 32,000 g/mol) se desgasifican durante 10 min a temperatura ambiente bajo vacío. Se adicionan 0.01 g de n-butil litio (solución 1.6M en

ES 2 318 476 T3

hexano) como catalizador. La mezcla resultante se mezcla bajo N₂ por 2 min. Una mezcla de 1.24 g de Viniltrietoxisilano (Geniosil[®] GF 56, Wacker Chemie, Germany), 1.42 g de N-(ciclohexilaminometil)-metildietoxisilano (Geniosil[®] XL 924, Wacker Chemie, Germany) y 0.60 g de N-(ciclohexilaminometil)-trietoxisilano (Geniosil[®] XL 926, Wacker Chemie, Germany) se adiciona, y la mezcla resultante se mezcla bajo vacío durante 60 min a temperatura ambiente con el fin de completar el t. Después dpado final e esto, se adicionan 6.30 g de sílica (Aerosil[®] R 974, obtenida de Degussa, Germany).

La mezcla resultante se mezcla a una velocidad de la cuchilla baja, hasta que la sílica se empapa, y luego la mezcla continúa a una velocidad de la cuchilla más alta durante 15 min para dispersar más aún la sílica.

0.18 g hexametildisilazano se adicionan y la mezcla resultante se mezcla bajo vacío durante 15 min. La mezcla resultante es un sellante listo para su uso.

El sellante resultante se probó en relación con su velocidad de vulcanización y permanencia sobre la piel a 23°C y 50% de humedad relativa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

Preparación de un sellante de silicona RTV de cura rápida

91,1 g de polidimetilsiloxano terminado en silanol (Polymer OH 20[®], Hanse Chemie, Germany) se desgasifican durante 10 min a temperatura ambiente bajo vacío. Se adiciona 0.01 g de n-butil litio (solución 1.6M en hexano) como catalizador. La mezcla resultante se mezcla bajo N₂ por 2 min. Se adicionan 2.41 g de N-(ciclohexilaminometil)-trietoxisilano (Geniosil[®] XL 926, Wacker Chemie, Germany), y la mezcla resultante se mezcla bajo vacío durante 60 min a temperatura ambiente con el fin de completar el tapado final. Después de esto, se adicionan 6.30 g de sílica (Aerosil[®] R 974, obtenida de Degussa, Germany).

La mezcla resultante se mezcla a una velocidad de la cuchilla baja, hasta que la sílica se empapa, y luego la mezcla continúa a una velocidad de la cuchilla más alta durante 15 min para dispersar más aún la sílica.

0.18 g hexametildisilazano se adicionan y la mezcla resultante se mezcla bajo vacío durante 15 min. La mezcla resultante es un sellante listo para su uso.

El sellante resultante se probó en relación con su velocidad de vulcanización y tiempo de permanencia sobre la piel a 23°C y 50% de humedad relativa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo - Sellante comercial disponible

El sellante de silicona comercialmente disponible listo para su uso, de curado rápido disponible de Rhodia, Leverkusen, Germany bajo la marca comercial sellante "ELCH". Este sellante libera ácido acético mientras que la reticulación ocurre.

El sellante se probó en relación con su velocidad de vulcanización y permanencia sobre la piel a 23°C y 50% de humedad relativa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

	Ejem. 1	Ejem. 2	Ejem. 3	Ejem. 4	Ejem. 5	Ejem. 6	Ejemplo comparativo
tiempo de permanencia sobre la piel [min]	5	3	7.5	6	22	3	6
velocidad de vulcanización [mm/2h]	0.84	0.83	0.73	1,3	2,3	1,7	0.25
velocidad de vulcanización [mm/d]	4.8	4.6	4.5	6	n.d.	6	3.7

ES 2 318 476 T3

Ejemplos 7 a 11

Preparación de sellantes de silicona RTV personalizados en tiempo de permanencia sobre la piel y tiempo de aglomeración

5 40 g de polidimetilsiloxano terminado en silanol (peso molecular de aproximadamente 32,000 g/mol) se desgasifica durante 10 min a temperatura ambiente bajo vacío y se mezcla con 1.65 g de N-(ciclohexilaminometil)-trietoxisilano. La mezcla resultante se mezcla bajo atmósfera de nitrógeno durante 15 min a temperatura ambiente. Posteriormente se adiciona fenilisocianato (PIC) (Ejemplo 4: 0.00 g de PIC; Ejemplo 5: 0.18 g de PIC; Ejemplo 6: 0.36 g de PIC; 10 Ejemplo 7: de 0.54 g PIC; y Ejemplo 8: 0.72 g de PIC). Adicionalmente, la mezcla de reacción resultante se mezcla bajo una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente hasta que ninguna absorción del isocianato sea detectable en un espectro infrarrojo. Las diferentes cantidades de PIC adicionadas permiten diferentes grados de conversión del átomo de nitrógeno básico en los radicales N-ciclohexilaminometil terminal a grupos urea. La conversión fue del 0% para el Ejemplo 4, 25% para el Ejemplo 5, 50% para el Ejemplo 6, 75% para el Ejemplo 7 y 100% para el Ejemplo 8 15 con base en el contenido de silano total.

Las mezclas de sellante de silicona RTV resultantes se probaron respecto a su tiempo de permanencia en la piel y tiempo libre de aglomeración a 23°C y 50% de humedad relativa. Los respectivos resultados se dan en la Tabla 2.

20 TABLA 2

	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
25 tiempo de permanencia en la piel [min]	3.5	5	10	12	> 480
30 tiempo libre de aglomeración [min]	19	34	73	> 480	> 1440

35 Los resultados mostrados en la Tabla 2 claramente demostraron que una conversión del grupo amino secundario en los radicales N-ciclohexilaminometil terminal a grupos urea significativamente disminuye la reactividad de los sellantes resultantes en aumento de tiempos de permanencia en la piel y tiempos libres de aglomeración. Por lo tanto, en un caso se prefiere una procesabilidad mayor de los sellantes y un curado de alta-velocidad no se desea o de prioridad, los sellantes de la presente invención ventajosos ambientalmente se pueden personalizar a la necesidad de los trabajadores cualificados en el campo de sellantes.

40 A pesar de que la descripción y los ejemplos anteriores contienen muchas especificidades, estos no deben interpretarse como limitantes del alcance de la invención sino como solamente el suministro de ilustraciones de algunas de las modalidades preferidas actualmente de esta invención. Por lo tanto el alcance de la invención debe ser determinado por las reivindicaciones anexas y sus equivalentes legales, en lugar de los ejemplos proporcionados.

45 Referencias citadas en la descripción

50 *Esta lista de referencias citada por el aspirante es solamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento de la patente Europea. Aún cuando se ha tenido gran cuidado en recopilar las referencias, los errores u omisiones no se pueden excluir y la EPO desconoce toda responsabilidad a este respecto.*

Documentos de patentes citadas en la descripción

- 55 • US 5457148 A, Lucas [0008]
- WO 03008485 A, Schindler [0009]
- EP 564253 A [0036]
- 60 • WO 03033500 A [0057]

Literatura no-patente citada en la descripción

- 65 • CAMERON *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, vol. 118, 12925 [0057]
- *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1997, 2429 [0057]

ES 2 318 476 T3

- *J. Org. Chem.*, 1990, vol. 55, 5919 [0057]
- **NISHIKUBO** *et al. Polym. J.*, 1997, vol. 29, 450 [0057]
- 5 • *Polym. J.*, 1993, vol. 25, 365 [0057]
- **ITO** *et al. J. Poly. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1994, vol. 32, 2177 [0057]

10

15

20

25

30

35

40

45

50

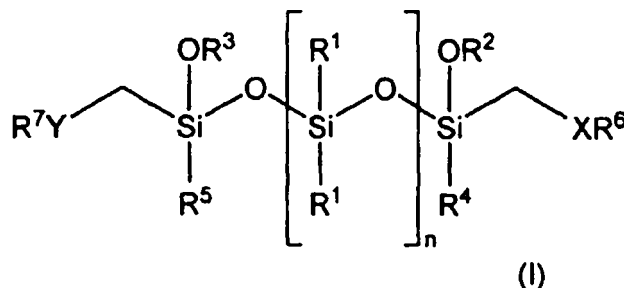
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un polidiorganosiloxano terminado en α -silil que tiene la siguiente fórmula general (I):



en donde

los radicales R^1 se seleccionan del grupo que consiste de radicales alifáticos de cadena lineal, radicales alifáticos ramificados, radicales cicloalifáticos, radicales arilo, y radicales aralquilo, cada radical R_1 que contiene de 1 a 12 átomos de carbono y opcionalmente uno o más heteroátomos y opcionalmente que se sustituyen con halógeno, los radicales R_1 que son idénticos o diferentes dentro del polidiorganosiloxano;

los radicales R^2 y R^3 , que son idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste de radicales alifáticos de cadena lineal y de radicales alifáticos ramificados;

los radicales R^4 y R^5 , que son idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste de radicales alifáticos de cadena lineal, radicales alifáticos ramificados, OR^2 y OR^3 , en donde R^2 y R^3 son como se definen anteriormente;

los radicales X y Y, que son idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste de O, S, N, PR^8 y NR^8 ,

en donde R^8 se selecciona del grupo que consiste de H, $-(\text{C}=\text{O})\text{NH}-\text{R}^9$,

$-(\text{C}=\text{O})-\text{R}^9$ y $-(\text{SO}_2)-\text{R}^9$,

en donde R^9 se selecciona del grupo que consiste de radicales alifáticos, radicales cicloalifáticos, y radicales arilo, cada radical R^9 que contiene de 1 a 12 átomos de carbono y que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos; los radicales R^6 y R^7 , que son idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste de radicales alifáticos de cadena lineal con 1 a 12 átomos de carbono, radicales alifáticos ramificados con 1 a 12 átomos de carbono, radicales cicloalifáticos, radicales cicloalifáticos que contiene uno o más heteroátomos, radicales arilo, radicales arilo que contienen uno o más heteroátomos, $=\text{C}=\text{O}$, y $-(\text{C}=\text{O})\text{R}^{10}$, en donde

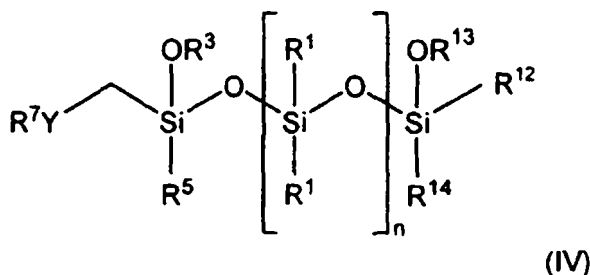
R^{10} se selecciona del grupo que consiste de radicales alifáticos de cadena lineal con 1 a 12 átomos de carbono, radicales alifáticos ramificados con 1 a 12 átomos de carbono, y $\text{Z}-\text{R}^{11}$, en donde

Z se selecciona del grupo que consiste de S, O, PR^8 y NH y R^{11} se selecciona del grupo que consiste de radicales alifáticos de cadena lineal con 1 a 12 átomos de carbono y radicales alifáticos ramificados con 1 a 12 átomos de carbono;

n es de 10 a 10000; y

sales de ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos o productos de cuaternización de estos.

2. Un polidiorganosiloxano terminado en α -silil que tiene la siguiente fórmula general (IV):



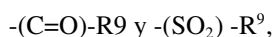
ES 2 318 476 T3

en donde

los radicales R^1 se seleccionan del grupo que consiste de radicales alifáticos de cadena lineal, radicales alifáticos ramificados, radicales cicloalifáticos, radicales arilo, y radicales aralquilo, cada radical R^1 que contiene de 1 a 12 átomos de carbono y opcionalmente uno o más heteroátomos y opcionalmente que se sustituyen con un halógeno, los radicales R^1 que son idénticos o diferentes dentro del polidiorganosiloxano;

los radicales R^3 y R^{13} , que son idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste de radicales alifáticos de cadena lineal y de radicales alifáticos ramificados;

los radicales R^5 y R^{14} , que son idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste de radicales alifáticos de cadena lineal, radicales alifáticos ramificados, OR^2 y OR^3 , en donde R^2 y R^3 son como se definen anteriormente; el radical Y se selecciona del grupo que consiste de O, S, N, PR^8 y NR^8 , en donde R^8 se selecciona del grupo que consiste de H, $-(C=O)NH-R^9$,



en donde R^9 se selecciona del grupo que consiste de radicales alifáticos, radicales cicloalifáticos, y radicales arilo, cada radical R^9 que contiene de 1 a 12 átomos de carbono y que opcionalmente contienen uno o más heteroátomos; los radicales R^7 y R^{12} , que son idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste de radicales alifáticos de cadena lineal con 1 a 12 átomos de carbono, radicales alifáticos ramificados con 1 a 12 átomos de carbono, radicales cicloalifáticos, radicales cicloalifáticos que contiene uno o más heteroátomos, radicales arilo, radicales arilo que contienen uno o más heteroátomos, $=C=O$, y $-(C=O)R^{10}$, en donde

R^{10} se selecciona del grupo que consiste de radicales alifáticos de cadena lineal con 1 a 12 átomos de carbono, radicales alifáticos ramificados con 1 a 12 átomos de carbono, y $Z-R^{11}$, en donde

Z se selecciona del grupo que consiste de S, O, PR^8 y NH y

R^{11} se selecciona del grupo que consiste de radicales alifáticos de cadena lineal con 1 a 12 átomos de carbono y radicales alifáticos ramificados con 1 a 12 átomos de carbono;

n es de 10 a 10000; y

sales de ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos o productos de cuaternización de estos.

3. El polidiorganosiloxano terminado en α -silil de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde

los radicales R^1 se seleccionan del grupo que consiste de radicales alquilo de cadena lineal con 1 a 8 átomos de carbono en donde opcionalmente uno o más átomos de halógeno se sustituyen por átomos de hidrógeno, radicales alquilo ramificados con 1 a 8 átomos de carbono en donde opcionalmente uno o más átomos de halógeno se sustituyen por átomos de hidrógeno, radicales arilo de 5 miembros y de 6 miembros que opcionalmente contienen uno o más heteroátomos y en donde opcionalmente uno o más átomos de halógeno se sustituyen por átomos de hidrógeno, los radicales R^1 que son idénticos o diferentes dentro del polidiorganosiloxano.

4. El polidiorganosiloxano terminado en α -silil de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde

los radicales R^2 , R^3 , y R^{13} que son idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste de radicales alquilo de cadena lineal y ramificada con 1 a 8 átomos de carbono.

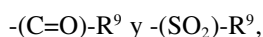
5. El polidiorganosiloxano terminado en α -silil de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde

los radicales R^4 , R^5 , y R^{14} que son idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste de radicales alquilo de cadena lineal y ramificada con 1 a 8 átomos de carbono, OR^2 y OR^3 ,

en donde R^2 y R^3 son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste de radicales alquilo de cadena lineal y ramificada con 1 a 8 átomos de carbono.

6. El polidiorganosiloxano terminado en α -silil de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde

los radicales X y Y, que son idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste de O, S, N, PR^8 y NR^8 , en donde R^8 se selecciona del grupo que consiste de H, $-(C=O)NH-R^9$,



ES 2 318 476 T3

R^6 se selecciona del grupo que consiste de radicales alifáticos de cadena lineal y ramificada con 1 a 12 átomos de carbono, radicales cicloalifáticos, que opcionalmente contienen uno o más heteroátomos, radicales arilo, que opcionalmente contienen uno o más heteroátomos, $=C=O$, y $-(C=O)R^{10}$, en donde

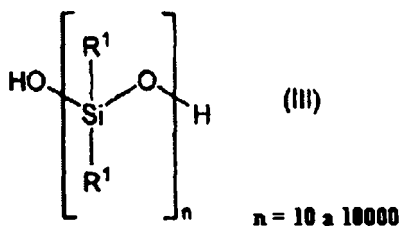
5 R^{10} se selecciona del grupo que consiste de radicales alifáticos de cadena lineal y ramificada con 1 a 12 átomos de carbono y radicales $Z-R^{11}$, en donde

Z se selecciona del grupo que consiste de S, O, PR^8 y NH y

10 R^{11} se selecciona del grupo que consiste de radicales alifáticos de cadena lineal y ramificada con 1 a 12 átomos de carbono;

con uno o más polidiorganosiloxanos terminados en silanol de fórmula general (III):

15



20

25

en donde R^1 se selecciona del grupo que consiste de radicales alifáticos de cadena lineal y ramificada, radicales cicloalifáticos, radicales arilo, y radicales aralkilo, cada radical R^1 que contiene de 1 a 12 átomos de carbono y que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos y opcionalmente que se sustituyen con un halógeno, los radicales R^1 que son idénticos o diferentes dentro del polidiorganosiloxano;

30

para hacer reaccionar ambos grupos silanol; y opcionalmente,

si X y/o Y = NH

35

(B) una segunda etapa, en donde uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste de R^9NCO , $R^9(CO)Cl$, R^9COOH , R^9SO_2Cl , $(R^9CO)^2O$ y agentes alquilantes,

40

en donde R^9 se selecciona del grupo que consiste de radicales alifáticos y radicales arilo, cada radical R^9 que contiene de 1 a 12 átomos de carbono y que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos; se adicionan para lograr una reacción parcial o completa entre el radical X y/o Y del producto obtenido en la etapa (A) y el compuesto o los compuestos seleccionados.

45

11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la etapa (A) se lleva a cabo en la presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste de butil litio, alcóxidos de litio, hidróxido de litio, butil potasio, alcóxidos de potasio, hidróxido de potasio, butil de sodio, alcóxidos de sodio, hidróxidos de sodio y bases de Lewis.

50

(N-ciclohexilaminometil)metil-dietoxisilano,

(N-ciclohexilaminometil)trietoxisilano,

55

(N-fenilaminometil)metildimetoxisilano,

(N-fenilaminometil)trimetoxisilano,

(metacriloximetil)metildimetoxisilano,

60

(metacriloximetil)trimetoxisilano,

(metacriloximetil)metildietoxisilano,

65

(metacriloximetil)trietoxisilano,

(isocianatometil)metildimetoxisilano,

ES 2 318 476 T3

(isocianatometil)trimetoxisilano, y

N-(trimetoxisililmetil)-O-metilcarbamato.

5

13. El método de la reivindicación 10, en donde otros silanos reactivos están presentes en la primera etapa además de los α -silanos.

10

14. El método de la reivindicación 13, en donde dichos silanos reactivos se seleccionan del grupo que consiste de vinilalcoxisilanos y vinilacetoxisilanos.

15. Una composición sellante que comprende un polidiorganosiloxano terminado en α -silil de acuerdo con la reivindicación 1 y/o de acuerdo con la reivindicación 2.

15

16. La composición sellante de acuerdo con la reivindicación 15, que además comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste de secuestrantes de agua, rellenos, plastificantes, promotores de adhesión, fotosensibilizadores y pigmentos.

20

17. La composición sellante de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el polidiorganosiloxano terminado en α -silil comprende aproximadamente 10% en peso a cerca de 95% en peso de la composición sellante.

18. La composición sellante de acuerdo con la reivindicación 15, que además comprende un catalizador de reticulación seleccionado del grupo que consiste de bases de Lewis, aminas, amidinas, y bases fotolatentes.

25

19. La composición sellante de acuerdo con la reivindicación 18 en donde el catalizador de reticulación es una base fotolatente, la base fotolatente que se selecciona del grupo que consiste de 5-benzil-1,5-diazabicyclo[4.3.0]nonano y 8-benzil-1,8-diazabicyclo [5.4.0.]undecano, en donde el residuo benzil en cada uno además puede ser sustituido por residuos de haluro, alquilo, nitrilo, nitro, alcoxi o aromático condensados con el residuo benzil.

30

20. Un método de empleo de la composición sellante de la reivindicación 15, que comprende una primera etapa de aplicación de la composición sellante a un sustrato que se sella; una segunda etapa de exposición de la composición sellante a la humedad; y una tercera etapa opcional de activación de una base fotolatente contenida en la composición sellante por irradiación.

35

40

45

50

55

60

65