



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 349 575**

(51) Int. Cl.:

C04B 12/04 (2006.01)

C04B 35/16 (2006.01)

C09K 8/56 (2006.01)

C09K 8/57 (2006.01)

B09C 1/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **07724478 .8**

(96) Fecha de presentación : **23.04.2007**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2010461**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **07.01.2009**

(54) Título: **Ligantes resistentes a los aceites, al agua caliente y a la temperatura, procedimiento para su obtención y uso de los mismos.**

(30) Prioridad: **24.04.2006 DE 10 2006 018 938**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.01.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.01.2011

(73) Titular/es:
**EPG (Engineered nanoProducts Germany) AG.
Max-Planck-Strasse 2
66482 Zweibrücken, DE**

(72) Inventor/es: **Akarsu, Murat y
Schmidt, Helmut**

(74) Agente: **Isern Jara, Jorge**

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).

Ligantes resistentes a los aceites, al agua caliente y a la temperatura, procedimiento para su obtención y uso de los mismos

Descripción

La invención se refiere a un proceso para la fabricación de un ligante, al ligante obtenido con arreglo a dicho proceso, al uso del mismo y a los artículos moldeados reticulados fabricados con el mismo.

Por lo general, los procesos sol-gel se basan en la hidrólisis y condensación de alcóxidos, normalmente en combinación con silanos. Estos procesos se conocen desde hace mucho tiempo. El proceso sol-gel se ha descrito con detalle, por ejemplo, en C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, Nueva York, Sidney (1990). Se ha investigado un gran número de composiciones. Los ortosilicatos se han empleado por ejemplo durante más de 50 años como ligantes para la fabricación de productos refractarios. Ya en 1939, Schröder y Geffcken han solicitado patentes para el recubrimiento de vidrios mediante procesos sol-gel. En el curso de las décadas se han ido conociendo muchas aplicaciones industriales de los procesos sol-gel, que en su mayor parte se han concentrado en aplicaciones en forma de capas finas. Basándose fundamentalmente en los trabajos pioneros de Schmidt y col. se han desarrollado materiales llamados híbridos, en los que se condensan organosiloxanos con alcóxidos de

otros elementos, cuyos resultados son los materiales llamados híbridos orgánico-inorgánicos, por ejemplo, los ormosilos, ormoceros, cerameros o policeramos.

Lo típico de estos compuestos es que, como eslabón de
5 unión con el resto orgánico, emplean los organoalcóxisisilanos recién mencionados, ya que el silicio constituye el único elemento inorgánico, que en condiciones ambientales, puede formar enlaces estables entre el silicio y el carbono. Con la incorporación de grupos funcionales al enlace se pueden con-
10 seguir que sobre el silicio estén unidos los grupos funcionales orgánicos que se desee. Gracias a los restos hidrolizables del alcóxisisilano, se pueden generar redes inorgánicas por hidrólisis y condensación. Mediante variaciones del resto orgánico se pueden introducir en los condensados prácticamen-
15 te todos los grupos funcionales conocidos de la química orgánica.

Existen en la bibliografía técnica innumerables publicaciones acerca de este tipo de materiales híbridos. Los ormoceros ya han logrado una amplia relevancia industrial para
20 los materiales de recubrimiento, por ejemplo como capas duras y capas de protección anticorrosiva. Un inconveniente inherente de estos materiales es el enlace silicio-oxígeno-silicio. Por su propia naturaleza, es sensible a las bases. Por consiguiente, con tales sistemas prácticamente no se con-
25 sigue ningún recubrimiento que sea resistente a los álcalis. En nuestras investigaciones se ha puesto de manifiesto que tales sistemas son también sensibles al agua que está sometido

da a una presión y una temperatura elevadas, muy especialmente en condiciones hidrotérmicas.

Ya es bastante conocido por la bibliografía técnica que puede incorporarse una segunda red en forma de cadena polimérica empleando grupos funcionales polimerizables, anclados sobre el silicio, en el supuesto de que los grupos orgánicos polimerizables pueden unirse entre sí. Además se pueden agregar monómeros orgánicos, que después dan lugar a cadenas poliméricas orgánicas largas. Tales materiales híbridos se denominan polímeros IPN (interpenetrating polymeric networks), véase, por ejemplo, el diccionario Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición, página 2007. Las redes interpenetradas pueden estar unidas entre sí mediante enlace covalente o sin él. En el último caso se trata de una mezcla física. En tales materiales son posibles diferentes mecanismos de reticulación o curado: por un lado la condensación inorgánica, en la que se forman enlaces silicio-oxígeno-silicio y por otro lado la unión orgánica, en la que se forman cadenas poliméricas orgánicas. Si se emplean monómeros polifuncionales, entonces será posible generar también redes orgánicas tridimensionales.

Con las cadenas poliméricas orgánicas se pueden cambiar las propiedades mecánicas de los materiales. Los enlaces puramente inorgánicos conducen a materiales quebradizos, que para su compactación requieren temperaturas superiores al punto de transformación (en el caso de los vidrios) o superiores a la temperatura de cristalización (en el caso de los materiales cerámicos), mientras que los materiales híbridos por lo general pueden compactarse incluso a temperaturas muy

bajas, situadas entre 60 y 150°C. Los materiales inorgánicos son muy estables a los disolventes o aceites orgánicos, mientras que los materiales basados en cadenas poliméricas orgánicas tienden a hincharse, pudiendo incluso disolverse por completo, sobre todo a temperaturas elevadas. Al contrario, existen muchos polímeros orgánicos que son muy estables a los álcalis. Esto significa que puede conseguirse una mejora en la estabilidad a los álcalis incorporando tales polímeros a las redes de silicatos. Sin embargo, no se consigue evitar la disolución fundamental de la red de silicato por ataque con álcalis o por ataque hidrotérmico. Por otro lado, el enlace silicio-oxígeno-silicio es reversible. Se puede formar por condensación de grupos SiOH mediante la eliminación de agua, pero pueden sufrir la reacción inversa que es relativamente rápida, generándose de nuevo los grupos SiOH por rotura del enlace, en especial cuando la presión parcial de vapor de agua o la temperatura son elevadas.

Provistos de las propiedades descritas, los materiales híbridos recién descritos sometidos a condiciones hidrotérmicas tienden a descomponerse rápidamente, en especial cuando están presentes disolventes orgánicos. Por tanto, nuestras investigaciones realizadas p.ej. en autoclave en condiciones simuladas, que corresponden p.ej. a una altura de agua de 1000 m, con un ligante que tiene en principio una composición similar a la propuesta en la patente US-B-6513592 de PDVSA para la fijación de depósitos que contienen arena en formaciones minerales que contienen aceites, han puesto de manifiesto que las piezas moldeadas que contienen arena, unidas

con estos ligantes para formar piezas compactas, sufren una disolución completa y muy rápida en estas condiciones en el autoclave. El proceso de disolución transcurre de modo especialmente rápido cuando se emplea una mezcla de petróleo y 5 agua salada. Esto se puede interpretar diciendo que el agua caliente y la presión elevada destruyen el enlace silicato y que el petróleo en bruto, que contiene muchos compuestos agresivos distintos, ataca o disuelve los grupos orgánicos. Estos ligantes no son adecuados para la compactación de formaciones sueltas, arenas o rocas, que es extraordinariamente 10 importante para la extracción de petróleo.

Los ligantes mencionados en los documentos DE-A-19647368 y DE-A-102004004615 para este uso presentan una mejor estabilidad pero en principio se descomponen también en 15 las condiciones del autoclave, p.ej. 70°C y 70 bares.

En la solicitud de patente DE 102005002806,3 se describe un proceso para la producción de agentes de soporte (propants) consolidados, en los que se emplea como agente de consolidación el producto de la hidrólisis o el condensado de un 20 organosilano, un silano hidrolizable y un compuesto metálico. Tales agentes poseen una estabilidad a la hidrólisis y a la corrosión mucho mejores en condiciones hidrotérmicas, pero sigue siendo deseable la mejora de la estabilidad en las condiciones hidrotérmicas mencionadas, que es un requisito indispensable en diversos casos de aplicación del documento DE 25 102005002806.3.

Por la bibliografía técnica ya se sabe que los vidrios mejoran su estabilidad a la hidrólisis cuando se les incorpo-

ran elementos de los grupos principales tercero y cuarto del Sistema Periódico. Tales elementos son, p.ej. el aluminio, circonio o titanio. El boro también tiene este efecto, al igual que algunos elementos divalentes y trivalentes, por ejemplo el hierro, el calcio o el plomo. Ya se sabe que el titanio tiene un efecto especialmente bueno cuando se incorpora en calidad de formado de redes de la estructura vítrea.

Sin embargo, el intento de incorporar el titanio por hidrólisis y condensación rutinarias a las estructuras híbridas de modo homogéneo o en forma de dispersión molecular no puede realizarse en la práctica debido a las velocidades de reacción muy dispares de los alcóxidos de titanio y los organoalcóxidosilanos. Cuando se añade agua se forman partículas nanométricas, que en parte ya son cristalinas, que pueden repartirse en la matriz (incluso de modo uniforme), pero no que no integran en la red a nivel molecular ni oligomérico. Por consiguiente, no se consigue el efecto de estabilidad a los álcalis, porque la porción de grupo Si-O-Ti continúa siendo baja. Por lo tanto, dichos materiales híbridos, que, por lo menos en parte, constituyen nanocompuestos, se degradan en gran medida en el ensayo del autoclave y por ello producen un efecto escaso con vistas a la fijación estable de formaciones arenosas en tales condiciones.

El objeto de esta invención consiste en proporcionar ligantes que sean absolutamente estables en las condiciones recién mencionadas y no presenten síntomas de degradación. El objeto de la invención se ha podido alcanzar de modo sorprendente con la adición del componente metálico o que contiene

boro al sol correspondiente o a la solución correspondiente inmediatamente después de la hidrólisis del compuesto de silicio y el consiguiente consumo del agua molecular, antes de que los compuestos de silicio hidrolizados empiecen a condensar consigo mismos y produzcan de nuevo agua molecular en una cantidad suficiente para precipitar el TiO_2 o cualquier otro óxido metálico correspondiente. Los grupos reactivos del componente metálico o que contiene boro reaccionarán con los grupos hidroxilo resultantes de los compuestos de silicio sin hidrolizar a dicho componente metálico o que contiene boro. De este modo se hace posible la distribución homogénea, es decir, de peso molecular bajo o de dispersión de peso moleculares de los componentes metálicos o que contienen boro dentro del sol o de la solución o bien se impide o se mantiene en el nivel más bajo posible la formación de las nanopartículas de óxidos metálicos o de óxidos de boro, por ejemplo de TiO_2 después de la adición de agua. La prueba de la eficacia del proceso según la invención surge de la circunstancia de que, después de este paso, incluso cuando se añade un gran exceso de agua, por ejemplo 3 ó 4 veces la cantidad estequiométrica, no tiene lugar precipitación alguna ni formación de productos cristalinos ni de partículas de ningún tipo. Esto se ha podido demostrar en los ejemplos de la invención que se describen a continuación, p.ej. por espectroscopía de fotocorrelación (PCS).

Por consiguiente, la invención relates a un proceso para la producción de un ligante que contiene un heterocondensado de compuestos de silicio y compuestos metálicos o de

boro, en el que A) se mezcla por lo menos un compuesto de silicio hidrolizable, que tenga como componente Si un grupo polimerizable no hidrolizable, con agua para formar un producto de hidrólisis y después B) se añade al producto de la hidrólisis por lo menos un compuesto metálico o de boro, eligiéndose el metal entre Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y y La, en un tiempo comprendido entre 15 s y 15 min después de haber mezclado el compuesto de silicio hidrolizable con el agua.

10 Para la producción del ligante que contiene un metal o boro se emplean por lo menos un compuesto de silicio y por lo menos un componente metálico o que contenga boro, con preferencia un componente que contenga titanio. En una forma preferida de ejecución puede incorporarse también al ligante una
15 matriz orgánica, que mediante reacciones de polimerización puede unirse con la matriz inorgánica formada por el compuesto de silicio y el componente metálico o que contiene boro. Por el proceso según la invención se obtienen de modo sorprenden ligante metálico o que contienen boro homogéneos,
20 que, cuando se emplean para la producción de una pieza moldeada, mejoran sustancialmente la resistencia a la corrosión de la pieza moldeada resultante. Además, en otra forma preferida de ejecución, puede mejorarse la resistencia a la compresión de las piezas moldeadas formadas con el ligante mediante el empleo de compuestos de silicio de cadena larga,
25 por ejemplo, poli(alcoxisilanos) o polialquilsiloxanos que tengan grupos reactivos en posición terminal, siendo la elas-

tividad de la pieza moldeada un resultado de la formación de una red inorgánica de cadenas largas.

En el proceso según la invención se forma un heterocondensado de compuestos de silicio y compuestos metálicos o de boro. Como componente Si se emplea por lo menos un compuesto de silicio hidrolizable que tenga un grupo orgánico polimerizable no hidrolizable. También es posible emplear juntos dos o más compuestos de este tipo. El grupo orgánico polimerizable puede ser cualquier grupo habitual, ya conocido por los expertos, que pueda polimerizarse consigo mismo o con uno o varios grupos polimerizables adicionales. En esta descripción, la polimerización abarca de modo muy general tanto la policondensación como la poliadición.

El compuesto de silicio hidrolizable, por lo menos uno, que tiene un grupo orgánico polimerizable no hidrolizable es, por ejemplo, un compuesto de la fórmula general (I)



en la que los restos Rx son idénticos o diferentes y significan grupos que no pueden eliminarse por hidrólisis y constan por lo menos de un grupo polimerizable, los restos R son idénticos o diferentes y significan grupos que no pueden eliminarse por hidrólisis, los restos X son idénticos o diferentes y significan grupos que pueden eliminarse por hidrólisis o grupos hidroxilo, b significa el número 1, 2 ó 3 y c significa el número 0, 1 ó 2, la suma (b+c) tiene un valor de 1, 2 ó 3. En la fórmula (I), b es con preferencia el número 1 y c es con preferencia el número 0, de modo que el organosilano

polimerizable de la fórmula (I) es con preferencia $(\text{Rx})\text{SiX}_3$ o $(\text{Rx})\text{R}_c\text{SiX}_{3-c}$.

Los ejemplos idóneos de grupos X hidrolizables o eliminables por hidrólisis son el hidrógeno, halógeno (F, Cl, Br o I, en particular Cl o Br), alcoxi (p.ej. alcoxi C_{1-6} , por ejemplo metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi y n-butoxi, isobutoxi, sec-butoxi o tert-butoxi), ariloxi (con preferencia ariloxi C_{6-10} , por ejemplo, fenoxi), alcariloxi, p.ej. benzoi-loxi, aciloxi (p.ej. aciloxi C_{1-6} , con preferencia aciloxi C_{1-4} , por ejemplo, acetoxi o propioniloxi) y alquilcarbonilo (p.ej. alquilcarbonilo C_{2-7} , por ejemplo acetilo). Son también apropiados los grupos NH_2 , amino mono- o disustituido por alquilo, arilo y/o aralquilo, son ejemplos de restos alquilo, arilo y/o aralquilo los que se definen a continuación para R, amido, por ejemplo benzamido, o aldoxima o cetoxima. Dos o tres grupos X pueden unirse también entre sí, p.ej. en el caso de complejos de Si-poliol con glicol, glicerina o pirocatecol. Los grupos mencionados pueden tener opcionalmente sustituyentes, por ejemplo halógeno, hidroxilo o alcoxi.

Son restos X hidrolizables preferidos los halógenos, los grupos alcoxi y aciloxi. Son restos hidrolizables especialmente preferidos los grupos alcoxi, con mayor preferencia los grupos alcoxi C_{1-4} , en particular el metoxi y el etoxi.

Los restos R que no pueden eliminarse por hidrólisis son, por ejemplo, el alquilo, p.ej. alquilo C_{1-20} , en particular alquilo C_{1-4} , por ejemplo el metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y tert-butilo, el arilo, en particular arilo C_{6-10} , por ejemplo el fenilo y naf-

tilo, y los correspondientes grupos aralquilo y alcarilo, por ejemplo el tolilo y bencilo, y los grupos alquilo C_3-C_{12} cíclicos y los grupos alquenilo C_3-C_{12} , como son el ciclopropilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Los restos R pueden tener los
5 sustituyentes habituales, p.ej. halógenos, p.ej. el cloro o flúor y alcoxi. El resto R no contiene grupos polimerizables. Los restos R preferidos son grupos alquilo que tienen con preferencia de 1 a 4 átomos de carbono, en particular el metilo y etilo, y restos arilo, por ejemplo el fenilo. Los res-
10 tos Rx contienen por lo menos un grupo polimerizable, gracias al cual es posible la reticulación del condensado formado consigo mismo o con otros monómeros u oligómeros orgánicos que se hayan añadido opcionalmente. Los ejemplos de grupos polimerizables son el epóxido, por ejemplo, el glicidilo o
15 glicidiloxi, hidroxilo, amino, monoalquilamino, dialquilamino, anilino opcionalmente sustituido, amido, carboxilo, alquenilo, alquinilo, acrilo, acriloxi, metacrilo, metacriloxi, mercapto, ciano, isocianato, aldehído, ceto, alquilcarbonilo, anhídrido de ácido y ácido fosfórico. Estos sustituyentes
20 están unidos al átomo de silicio por grupos puente divalentes, en especial grupo puente alquilenos o arilenos, que pueden estar interrumpidos por oxígeno o grupos -NH-. Los grupos puente contienen, por ejemplo, de 1 a 18, con preferencia de 1 a 8 y en particular de 1 a 6 átomos de carbono. Dichos grupos
25 puente divalentes se derivan, por ejemplo, de los restos alquilo o arilo monovalentes ya mencionados, siendo posible además que en la cadena exista un doble enlace. El grupo puente es con preferencia un grupo alquilenos, en especial un

grupo propileno. El resto Rx tiene con preferencia un grupo polimerizable, pero puede tener incluso más de un grupo funcional. Los grupos polimerizables preferidos que permiten la reticulación son el vinilo, acrilo, acriloxi, metacrilo o metacriloxi.

Los ejemplos preferidos de restos Rx que no pueden eliminarse por hidrólisis y tienen grupos polimerizables son el alqueniilo, p.ej. el alqueniilo C₂₋₂₀, en particular el alqueniilo C₂₋₄, por ejemplo el vinilo, 1-propeniilo (alilo), 2-propeniilo y buteniilo, el alquinilo, un resto glicidil- o glicidiloxi-alquileo (C₁₋₂₀), por ejemplo el β-glicidiloxietilo, γ-glicidiloxipropilo, δ-glicidiloxibutilo, ε-glicidiloxipentilo, ω-glicidiloxihexilo y 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo, un resto (met)acriloxi-alquileo (C₁₋₆), p.ej. el (met)acriloximetilo, (met)acriloxietilo, (met)acriloxi-propilo o (met)acriloxibutilo, y un resto 3-isocianato-propilo. Son especialmente preferidos los restos γ-glicidil-oxipropilo, vinilo y (met)acriloxipropilo. En este caso, (met)acrilo significa acrilo y metacrilo. Estos organosilanos funcionalizados se denominan también, en función de sus grupos funcionales, p.ej. (met)acrilsilanos, vinilsilanos, epoxisilanos, etc.

Los ejemplos concretos son el glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GPTS), γ-glicidiloxipropiltriethoxisilano (GPTES), 3-isocianatopropiltriethoxisilano, 3-isocianatopropildimetilclorosilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTS). Los ejemplos preferidos son los vinilsilanos, acrilsilanos y metacrilsilanos, como el viniltriethoxisilano, (met)acriloxi-

alquiltrimetoxisilano y (met)acriloxialquiltriethoxisilano, en particular el (met)acriloxipropiltrimetoxisilano y (met)-acriloxipropiltriethoxisilano, (met)acriloxipropilmetildimetoxisilano, (met)acriloxietiltrimetoxisilano y (met)-
 5 acriloxietilmetildimetoxisilano, siendo especialmente preferido el metacriloxipropiltrimetoxisilano.

Otros ejemplos son: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$
 10 $\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-$
 $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$.
 $\begin{array}{c} \backslash / \\ \text{O} \end{array}$

En las formas preferidas de ejecución, además de (a)
 15 por lo menos un compuesto de silicio que tiene un grupo polimerizable, se emplea como componente Si uno o más compuestos adicionales de silicio. Los compuestos adicionales de Si preferidos son (b) silanos hidrolizables que tienen por lo menos un grupo orgánico no hidrolizable y/o (c) silanos hidroliza-
 20 bles sin grupos orgánicos no hidrolizables.

El componente Si opcional (b) es un organosilano sin grupos polimerizables. Los ejemplos son organosilanos de la fórmula general (II)



25 en la que los restos R son idénticos o diferentes y significan grupos que no pueden eliminarse por hidrólisis, los restos X son idénticos o diferentes y significan grupos que pueden eliminarse por hidrólisis o grupos hidroxilo y n es el número 1, 2 ó 3, con preferencia el 1 ó el 2.

Los ejemplos de R y X, incluidos los ejemplos preferidos, corresponden a los ejemplos mencionados antes para R y X en la fórmula (I). Los restos R preferidos son grupos alquilo que con preferencia tienen de 1 a 4 átomos de carbono, en particular el metilo y el etilo, y grupos arilo, por ejemplo el fenilo. X es con preferencia alcoxi.

Los ejemplos de organosilanos de la fórmula general (II) son compuestos de las fórmulas siguientes, siendo especialmente preferidos los alquilsilanos y en particular el metiltrietoxisilano:

CH_3SiCl_3 , $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(i-\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOH}$, $n-\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $n-\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,

Los ejemplos de componente Si (c) son los silanos hidrolizables, carentes de grupos no hidrolizables, de la fórmula general (III)



en la que los restos X tienen el significado anterior, incluido el significado preferido, de X en la fórmula (I).

Los ejemplos de silanos hidrolizables de la fórmula general (III) son el $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, SiCl_4 , HSiCl_3 , $\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_4$. Entre estos silanos hidrolizables es preferido en especial el tetraetoxisilano.

En una forma especialmente preferida de ejecución, además del componente (a), se añaden tanto por lo menos un componente Si (b) como un componente Si (c). Como componente Si se

someten a la hidrólisis por adición de agua el componente Si (a) solo u opcionalmente en forma de mezcla con el componente Si (b) y/o el componente (c).

Los compuestos de silicio que se emplean con preferencia especial son el metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS), el tetraetoxisilano (TEOS), el metiltrietoxisilano (MTEOS) y el viniltrietoxisilano (VTES); en una forma de ejecución especialmente preferida se emplea una combinación de estos compuestos como componente Si. Se ha constatado de modo sorprendente que puede lograrse otra mejora si se emplean como componentes adicionales los polisiloxanos, por ejemplo, los poli(alcoxisilanos) o los polialquilsiloxanos o los correspondientes poliarilsiloxanos y sus copolímeros. Se pueden utilizar polisiloxanos que lleven grupos reactivos. Sin embargo, se emplearán con preferencia los polisiloxanos que tengan por lo menos un grupo reactivo, en especial un grupo reactivo en posición terminal. De este modo pueden obtenerse polímeros IPN que tengan enlaces covalentes entre los polímeros interpenetrados. Pero pueden formarse también polímeros IPN que sean el resultado de una mezcla puramente física.

Existe un amplio abanico de poli(alcoxisilanos), polialquilsiloxanos y poliarilsilanos y copolímeros de los mismos que tienen grupos reactivos en posición terminal. Son productos comerciales en particular los polisiloxanos, especialmente polialquilsiloxanos, que tienen grupos reactivos o grupos en posición terminal, suministrados por ejemplo por la empresa Gelest, Inc., Philadelphia. Son ejemplos de grupos reactivos o de grupos terminales el vinilo, hidruro, silanol, alcoxi, ami-

no, epoxi, carbinol, metacrilato/acrilato, mercapto, acetoxi, cloruro y dimetilamino. Gracias a los grupos reactivos o los grupos terminales, los polisiloxanos pueden incorporarse a la red inorgánica y opcionalmente a la matriz orgánica o reticularse en ellas. Si, por ejemplo, se emplean polisiloxanos que 5 tengan grupos silanol en posición terminal, entonces el grupo silanol reaccionará con los grupos hidroxilo de los silanos hidrolizados o de los compuestos metálicos o de boro. Esto, de modo sorprendente, aumenta todavía más la elasticidad o la 10 resistencia de la pieza moldeada a la compresión.

Los polisiloxanos pueden ser cíclicos, ramificados o, con preferencia, lineales. El grupo reactivo puede estar presente en la cadena principal o en una cadena lateral, pero ocupará con preferencia una posición terminal. Obviamente es 15 posible que esté presente más de un grupo reactivo, p.ej. 2 ó más grupos reactivos. Un polisiloxano lineal contiene, por ejemplo, con preferencia 2 grupos reactivos terminales. Como polisiloxanos provistos de grupos reactivos o de grupos terminales se emplean con preferencia polisiloxanos que tengan 20 grupos silanol y alcoxi, en particular polisiloxanos que tengan grupos silanol terminales.

Son ejemplos de poli(alcoxisilanos), polialquilsiloxanos o poliarilsiloxanos y copolímeros de los mismos los polidimetilsiloxanos, polidietilsiloxanos, polimetiletilsiloxanos, 25 polidifenilsiloxanos y los correspondientes copolímeros, que en cada caso contienen por lo menos un grupo reactivo. Los ejemplos concretos son los polidimetilsiloxanos que tienen

grupos silanol terminales o que tienen grupos alcoxi terminales, los poli(dietoxisiloxanos) y los polidimetoxisiloxanos.

El peso molecular de los polisiloxanos empleados puede elegirse en función del ámbito de aplicación dentro de un amplio intervalo, por ejemplo en el intervalo de 100 a 10 000 g/mol. Son preferidos los polisiloxanos que tienen un peso molecular de 100 a 3500 g/mol, siendo más preferidos los que tienen un peso molecular de 300 a 3000 g/mol, p.ej. de 400 a 2000 g/mol. Es posible también emplear polisiloxanos de peso molecular más elevado, por ejemplo que tengan un peso molecular de hasta 50 000 g/mol o más. Se entiende por peso molecular en este caso el promedio de los pesos moleculares numéricos.

La reacción entre los polisiloxanos y los compuestos de silicio o los compuestos metálicos o de boro puede realizarse en presencia de un catalizador, p.ej. el ácido hexacloroplatínico, el diacetato de dibutil-estaño o el 2-etilhexanoato de estaño, a una temperatura elevada, p.ej. 80°C, sin tener que hidrolizar previamente los compuestos de silicio ni los compuestos metálicos o de boro.

Los silanos y polisiloxanos pueden obtenerse por métodos ya conocidos, véase p.ej. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone" [Química y tecnología de las siliconas], editorial Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968).

Como compuesto adicional del heterocondensado se emplea otro compuesto, en especial un compuesto hidrolizable, de un elemento elegido entre el grupo principal II, grupo principal IV, subgrupo II y subgrupo IV del Sistema Periódico. Se trata

del B y de un metal de estos grupos, en particular Al, Ga, In, Tl, Ge, Ga, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y y La. Gracias a este componente se aumenta la resistencia a la corrosión de las piezas moldeadas que se produzcan empleando el ligante.

5 Son especialmente preferidos los compuestos hidrolizables de titanio, aluminio, circonio, estaño y boro, siendo muy especialmente preferidos los compuestos de titanio. Los compuestos pueden emplearse a título individual o en forma de mezclas de dos o más elementos.

10 El compuesto metálico o de boro puede ser un compuesto de la fórmula (IV)



en la que M es B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Ga, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y y La, X tiene el significado definido para la fórmula (I), incluidos los ejemplos preferidos; es posible reemplazar dos grupos X por un grupo oxo y "a" significa la valencia del elemento, siendo posible que tenga un valor superior a la valencia de M, si se emplean ligandos complejos, o que tenga un valor inferior a la valencia de M, si se emplean ligandos polidentados. La valencia de M es por lo general 2, 3 ó 4. Opcionalmente, el compuesto de la fórmula (IV) contiene también un contraión. Además de los sustituyentes definidos en la fórmula (I), X puede ser también sulfato, nitrato, un agente complejante, por ejemplo, un β -dicetona, un ácido carboxílico saturado o insaturado o una sal del mismo, un ácido inorgánico o una sal del mismo y un amino-alcohol. El compuesto metálico o de boro es con preferencia un compuesto

hidrolizable. Se emplean con preferencia los alcóxidos metálicos o boro.

Los compuestos metálicos preferidos son los alcóxidos de Ti, Zr y Al, en particular de Ti. Son compuestos metálicos apropiados, por ejemplo, el $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-o i-}\text{C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, el ácido hexafluortitánico, el TiOSO_4 , diisopropoxibis(etilacetoacetato)titanato, poli(titanato de dibutilo), tetrakis(dietilamino)titanio, 2-etilhexóxido de titanio, bis(trietanolamina)diisopropóxido de titanio, cloruro de triisopropoxititanio, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{O}-\text{sec-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{AlCl}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 2-etilhexóxido de circonio, BCl_3 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ y SnCl_4 . Es posible además emplear compuestos que contengan ligandos complejos, por ejemplo, acetilacetato, acetoacetato de etilo, acetoacetato de vinilo, ácido metacrílico, ditiofosfato de dialquilo, ácido dodecilbencenosulfónico, ácido oleico y ácido palmítico. Los ejemplos son el $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$, acetilacetato de titanio, bis(pentanodionato) de óxido de titanio, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3(\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$ y $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_4)_3(\text{acetoacetato de alilo})$. Entre los compuestos metálicos son especialmente preferidos el $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, bis(trietanolamina)diisopropóxido de titanio y $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3(\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$.

La proporción molar entre los átomos de Si de todos los compuestos Si y los átomos metálicos y átomos de boro de los compuestos metálicos y de boro antes mencionados puede elegirse dentro de amplios intervalos, pero se situará con preferencia entre 10:1 y 1:3 y con mayor preferencia entre 5:1 y 1:1.

Aparte de dichos compuestos metálicos o de boro, pueden utilizarse otros compuestos metálicos. Los ejemplos de tales compuestos metálicos son los compuestos de metales que forman vidrio y cerámica, en particular los compuestos de por lo menos un metal del grupo principal V y/o de los subgrupos II y de V a VIII del Sistema Periódico de los elementos. Tales son con preferencia los compuestos hidrolizables de Mn, Cr, Fe, Ni y en particular de V o Zn. Pueden utilizarse también, por ejemplo, los compuestos hidrolizables de los elementos de los grupos principales I y II del Sistema Periódico, p.ej. Na, K, Ca y Mg. Pueden emplearse también los compuestos hidrolizables de los lantanoides, p.ej. de Ce. Tales son, por ejemplo, los compuestos metálicos de la fórmula general $M'X_a$, en la que M' es un metal de los grupos principales I, II o V o de subgrupos II y de V a VIII del Sistema Periódico o un lantanoide, y X y "a" tienen los significados definidos para la fórmula (IV).

En otra forma especialmente preferida de ejecución, se añade también un componente puramente orgánico, de modo que puede generarse una matriz orgánica adicional. De modo sorprendente, se puede conseguir una resistencia mecánica mejor con el uso adicional de un componente orgánico. De este modo, dos polímeros interpenetrados, a saber, el heterocondensado y un polímero puramente orgánico dan lugar, después de la reticulación, a polímeros IPN, que se han descrito anteriormente con carácter general. Los polímeros interpenetrados pueden mezclarse de modo puramente físico, pero con preferencia estarán unidos entre sí mediante enlace covalente.

Se emplean como componente orgánico uno o más monómeros, oligómeros o polímeros orgánicos, que en cada caso tienen uno o más grupos funcionales. También es posible emplear una mezcla de dos o más de dichos monómeros, oligómeros o polímeros. El componente orgánico contiene con preferencia por lo menos dos grupos funcionales. Los grupos funcionales sirven para la polimerización o para la reticulación de los componentes orgánicos, que pueden ser un grupo funcional o los correspondientes grupos funcionales. Se eligen con preferencia de modo que sean reactivos con el grupo polimerizable del organosilano funcionalizado. Durante la reticulación (curado), los grupos funcionales del componente orgánico reaccionan además con los grupos funcionales del organosilano funcionalizado, formándose enlaces covalentes entre ellos.

Los monómeros, oligómeros o polímeros orgánicos que tienen por lo menos un grupo funcional resultan ya familiares para los expertos como productos previos para la síntesis de polímeros orgánicos, dichos expertos podrán elegirlos fácilmente en función de las necesidades. Los ejemplos de los grupos funcionales adecuados son dobles enlaces $C=C$, grupos hidroxilo, amino, carboxilo, anhídrido de ácido, epóxido y/o isocianato. Otros ejemplos son los grupos cloruro de ácido, nitrilo, isonitrilo y SH. Los grupos funcionales preferidos son los dobles enlaces $C=C$, por ejemplo los grupos vinilo, acrílico y metacrílico. Los ejemplos de polímeros adecuados que tienen grupos funcionales libres son, por ejemplo, los poliisocianatos, las resinas de melamina, los poliésteres y las resinas epoxi.

Los ejemplos son los acrilatos y metacrilatos mono-, bi- o polifuncionales. El componente orgánico empleado puede ser un compuesto individual definido o mezclas de compuestos que tengan diferentes grados de polimerización. Son ejemplos
5 de ello el dimetacrilato de dietilenglicol (DEGMA), dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA), metacrilato de bisfenol A-glicidilo (BisGMA), diacrilato de bisfenol A, dimetacrilato de diuretano, dimetacrilato de uretano (UDMA), los acrilatos Laromer[®] de la empresa BASF, Ebecryl[®], triacrilato penta-
10 eritritilo (PETIA), diacrilato de hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de neopentilglicol, diacrilato de neopentilglicol, resinas de epoxiacrilato, metacrilatos oligoméricos, por ejemplo el LR 8862, LR 8907 de BASF, o acrilatos de uretano
15 oligoméricos, por ejemplo el UA 19T de BASF.

El componente orgánico se añade con preferencia después de la adición del compuesto metálico o compuesto de boro, con mayor preferencia después de la maduración. Los monómeros, oligómeros o polímeros recién mencionados que tienen grupos
20 acrílo o metacrilo se emplean con preferencia cuando en el producto de la hidrólisis o condensado están presentes organosilanos funcionalizados que tienen grupos (met)acrilo, (met)acriloxi o vinilo.

La proporción ponderal entre todos los componentes in-
25 orgánicos empleados, incluidos los grupos orgánicos que puedan estar presentes en ellos, y los componentes puramente orgánicos que se empleen, puede elegirse entre amplios márgenes.

nes y se situará por ejemplo entre 95:5 y 5:95 y con preferencia entre 80:20 y 20:80, en base al ligante reticulado.

Con la adición del componente orgánico, es posible sintetizar polímeros IPN que contengan polímeros interpenetrados, a saber, el heterocondensado y el polímero puramente orgánico. En el polímero IPN, los dos polímeros pueden estar mezclados físicamente o pueden estar unidos entre sí mediante enlaces covalentes.

En el proceso según la invención, en un primer paso se somete el compuesto de silicio hidrolizable a una hidrólisis por mezclado con agua. Esto se realiza en particular con arreglo al proceso sol-gel. En el proceso sol-gel se hidrolizan en general los compuestos hidrolizables con agua, opcionalmente en presencia de catalizadores ácidos o básicos. La hidrólisis se realiza con preferencia en presencia de catalizadores ácidos, p.ej. ácido clorhídrico, ácido fosfórico o ácido fórmico, a un pH con preferencia de 1 a 3. El sol formado puede ajustarse a la viscosidad deseada del agente de consolidación mediante los parámetros adecuados, p.ej. el grado de condensación, el disolvente o el pH. Más detalles sobre el proceso sol-gel se encontrarán en el libro ya mencionado de Brinker y Scherer.

En el proceso presente se emplea con preferencia un catalizador para la hidrólisis, con preferencia un ácido, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido fosfórico o ácido fórmico. Este catalizador estará presente con preferencia directamente en el agua a utilizar o se disolverá en ella.

Para la hidrólisis y posterior condensación, es posible emplear cantidades estequiométricas de agua, pero también cantidades menores o mayores, por ejemplo hasta 1,2 moles de agua por mol de los grupos hidrolizables presentes. Se emplea
5 con preferencia una cantidad de agua inferior a la estequiométrica, referida a los grupos hidrolizables. La cantidad de agua empleada para la hidrólisis y condensación de los compuestos hidrolizables se sitúa con preferencia entre 0,1 y 0,9 moles y con preferencia especial entre 0,25 y 0,75 moles
10 de agua por mol de los grupos hidrolizables. A menudo se obtienen resultados especialmente buenos con menos de 0,7 moles de agua, en especial entre 0,45 y 0,65 moles de agua por cada mol de grupos hidrolizables presentes.

Se entiende aquí por grupos hidrolizables todos los
15 grupos hidrolizables de los compuestos de partida añadidos, es decir, incluidos los de los compuestos metálicos o de boro, que se añadan con posterioridad. Tal como se indica a continuación, una parte del agua prevista puede añadirse opcionalmente en un momento posterior.

20 El proceso según la invención es un proceso de dos pasos y se basa en especial en la adición temporalmente controlada del compuesto metálico o de boro. Tal como se ha mencionado anteriormente, los silanos hidrolizables y los compuestos metálico o de boro tienen diferentes reactividades con
25 respecto a la hidrólisis y la condensación y además los productos de la hidrólisis son más o menos inestables, de modo que después de la hidrólisis pueden sucederse reacciones de condensación. Si, por ejemplo, se hidrolizan simultáneamente

los silanos hidrolizables y los compuestos de titanio, entonces se forman de modo prácticamente inevitable partículas de TiO_2 separadas, de modo que la mayor parte del Ti no se incorpora al condensado formado. La consecuencia de ello es que
5 no puede formarse un condensado mixto homogéneo.

Según la invención, ha sido posible de modo sorprendente obtener un heterocondensado homogéneo que tiene propiedades sustancialmente mejoradas, si el por lo menos uno compuesto metálico o de boro hidrolizable se añade en una sola
10 vez al cabo de un período de tiempo de 15 s a 15 min después de haber mezclado el compuesto de silicio hidrolizable con el agua. Con preferencia, el tiempo después del mezclado será de 20 s a 10 min, con preferencia de 30 s a 5 min y con preferencia especial de 45 s a 3 min.

15 El mezclado del compuesto de silicio hidrolizable con el agua, que opcionalmente contiene un catalizador, se efectúa cuando se ha añadido la cantidad total de agua prevista al compuesto de silicio hidrolizable o viceversa. La adición se realiza normalmente en una porción y lo más rápidamente
20 posible (p.ej. en menos de 20 s), con preferencia de una vez, de modo que la adición sea prácticamente instantánea (p.ej. menos de 5 s). De modo conveniente se procede introduciendo inicialmente el compuesto de silicio hidrolizable y opcionalmente otros componentes de Si y después se añade la cantidad
25 prevista de agua del modo más rápido posible. El mezclado se efectúa con preferencia con agitación.

En el momento indicado se inicia la adición de los compuestos metálico y de boro con preferencia hidrolizables,

también con preferencia con agitación. La adición se realiza con preferencia en una porción y también del modo más rápido posible (p.ej. menos de 1 min o de 30 s), con preferencia de una vez (menos de 20 s, p.ej. unos 10 s). Sin restringirse a la teoría, se da por supuesto que el control del tiempo de la adición asegura que la adición del compuesto metálico o de boro tendrá lugar cuando la hidrólisis del componente Si haya tenido lugar en grado sustancial, mientras que las reacciones de condensación fundamentalmente todavía no se han realizado.

10 Con la adición del agua al compuesto o compuestos de silicio hidrolizables se forma una fase acuosa y una fase orgánica. Esto se manifiesta en la turbidez que presenta la mezcla reaccionante agitada. En el momento del viraje, estas dos fases se confunden. Esto se manifiesta a menudo porque la mezcla reaccionante se vuelve transparente. Incluso cuando la mezcla reaccionante permanece turbia, p.ej. debido a los polisiloxanos presentes, se puede reconocer este momento del viraje.

La adición del compuesto metálico o de boro puede controlarse todavía con mayor precisión si la adición se realiza lo más próxima posible al momento del viraje de la mezcla reaccionante. El tiempo para la adición del compuesto metálico o de boro hidrolizable se situará, pues, con preferencia poco antes o poco después del momento del viraje, que obviamente incluye al momento del viraje propiamente dicho. Poco antes o poco después significa, por ejemplo, menos de 3 min, con preferencia menos de 1 min. Aunque el momento del viraje puede determinarse de modo aproximado mediante ensayos

previos, por razones de conveniencia es más razonable en general realizar la adición después del momento del viraje. En una forma especialmente preferida de ejecución, el compuesto metálico o de boro se añade una vez cuando se ha alcanzado el
5 momento del viraje.

El momento del viraje puede alcanzarse con mayor o menor rapidez en función de las condiciones, p.ej. el tipo y la reactividad de los componentes de Si empleados, o del catalizador opcionalmente empleado o de la cantidad de agua empleada. En las formas de ejecución preferidas, el momento del
10 viraje se detecta aprox. entre 1 y 2 min después de la adición del agua.

El ligante obtenido puede utilizarse tal cual. En una forma preferida de ejecución, se deja madurar o envejecer el
15 ligante dejándolo simplemente en reposo, p.ej. durante por lo menos 1 h y con preferencia por lo menos durante 5 h. A continuación puede emplearse para la aplicación prevista.

Se ha constatado también de forma sorprendente que puede obtenerse un heterocondensado todavía más homogéneo si los
20 materiales de partida se emplea sin diluir, es decir, sin disolventes. La hidrólisis y condensación que tienen lugar después de la adición de agua y la posterior adición de los compuestos de boro o metálico se realizan, pues, con preferencia sin adición de disolvente. Debería tenerse en cuenta
25 que los disolventes pueden formarse "in situ" durante las reacciones de hidrólisis de los materiales de partida, por ejemplo de los alcoholatos. Por consiguiente, la mezcla reaccionante normalmente no estará libre de disolvente a medida

que progrese la hidrólisis, pero estará sustancialmente menos diluida que en los procesos de la técnica anterior. Una vez finalizada la reacción, por ejemplo después de la maduración anterior, puede añadirse disolvente, por ejemplo para ajustar
5 la viscosidad.

La cantidad prevista de agua puede añadirse completamente en el paso a). En una forma de ejecución, una parte de la cantidad prevista puede añadirse después de la adición del compuesto metálico o de boro. En este caso, en lugar de em-
10 plear el 100 % de la cantidad de agua prevista del modo descrito en el anterior paso a) para la hidrólisis, podrá utilizarse por ejemplo del 90 al 20% y con preferencia del 70 al 30% de la cantidad de agua prevista, tal como se ha descrito antes. A continuación se añadirá el resto de la cantidad pre-
15 vista, por ejemplo, directamente después de la adición del compuesto metálico o de boro hidrolizables o con preferencia después de la maduración. En otra forma de ejecución, puede emplearse en el paso a) el 100% de la cantidad de agua prevista para la hidrólisis y agregarse una cantidad adicional
20 de agua después de la adición del compuesto metálico o de boro. Las cantidades convenientes de esta agua adicional equivalen a las cantidades mencionadas antes para el paso a). Es posible también añadir más agua, en especial una vez haya finalizado la maduración.

25 El componente polisiloxano se introduce con preferencia inicialmente junto con los demás componentes de Si, antes de añadir el agua. Opcionalmente puede añadirse también en un momento posterior. Los compuestos metálicos adicionales antes

descritos se añaden con preferencia junto con el compuesto metálico o de boro de la fórmula (IV).

Los componentes descrito se emplean, tal como se ha descrito antes, con preferencia sin diluir, pero opcionalmente pueden emplearse también diluidos con un disolvente. Los disolventes pueden añadirse después de la obtención del ligante, por ejemplo para ajustar la viscosidad. Opcionalmente es también posible emplear agua adicional para este fin, pero con preferencia solamente después de la maduración. En el caso de emplear alcóxidos como compuestos de partida, los alcoholes correspondientes se formarán como productos secundarios. Para la obtención del ligante podrán emplearse los aditivos habituales, si fueran necesarios. La reacción de hidrólisis/condensación normalmente tiene lugar en torno a temperatura ambiente, pero puede realizarse también a temperaturas inferiores o superiores. Normalmente, la reacción es exotérmica, de modo que puede tener lugar un calentamiento. Opcionalmente podrá efectuarse un enfriamiento.

Los catalizadores térmicos o fotolíticos para la polimerización se añaden también con preferencia al ligante, con preferencia los iniciadores térmicos. Pueden ser iniciadores (starter) térmicos o de radicales libres. El catalizador pone en marcha la polimerización, cuyo resultado es que el ligante reticula (cura). Los expertos ya conocen estos catalizadores y podrán elegir fácilmente los más adecuados tomando en consideración los componentes empleados. Los ejemplos de iniciadores térmicos de radicales libres son los peróxidos orgánicos, p.ej. peróxidos de diacilo, peroxidicarbonatos, peréste-

res de alquilo, peróxidos de alquilo, peracetales, peróxidos de cetona, hidroperóxidos de alquilo y compuestos azoicos. Los ejemplos concretos son el peróxido de dibenzoílo, Trigonox[®] 121, perbenzoato de tert-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de amilo y el azobisisobutironitrilo. Un ejemplo de iniciador iónico, adecuado para la iniciación térmica, es el 1-metilimidazol. Estos iniciadores se emplean en las cantidades habituales, que los expertos ya conocen, p.ej. del 0,01 al 5% en peso, porcentaje referido al contenido de sólidos totales del ligante.

Los ejemplos de otros disolventes que pueden utilizarse son los alcoholes, con preferencia los alcoholes alifáticos de bajo peso molecular (alcoholes C₁-C₈), por ejemplo el metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol y 1-butanol, las cetonas, con preferencia las dialquil-cetonas de bajo peso molecular, por ejemplo la acetona y la metil-isobutil-cetona, los éteres, con preferencia los éteres de dialquilo de bajo peso molecular, por ejemplo el éter de dietilo, o los monoéteres de dioles, por ejemplo el etilenglicol o propilenglicol, con alcoholes C₁-C₄, las amidas, por ejemplo la dimetilformamida, tetrahidrofurano, dioxano, los sulfóxidos, sulfonas o el butilglicol y las mezclas de los mismos. Se emplean con preferencia los alcoholes. También es posible emplear disolventes de punto de ebullición elevado, p.ej. poliéteres del tipo trietilenglicol, éter de dietilo del dietilenglicol y éter de dimetilo del tetraetilenglicol. En algunos casos se pueden emplear también otros disolventes, p.ej. las parafinas ligeras (éter de petróleo, alcanos y cicloalcanos), compuestos

aromáticos, compuestos heteroaromáticos e hidrocarburos halogenados.

Otros aditivos convencionales son, por ejemplo, los colorantes, pigmentos, reguladores de viscosidad y tensioactivos. Para la preparación de emulsiones del ligante, por ejemplo, pueden utilizarse emulsionantes estabilizadores habituales, en el caso de las emulsiones de silicona, por ejemplo, el Tween 80 y el Brij 30.

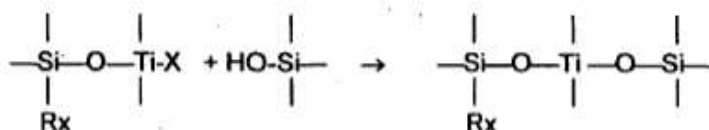
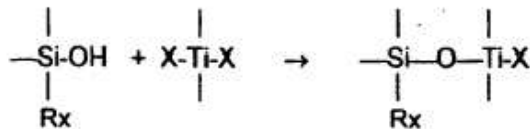
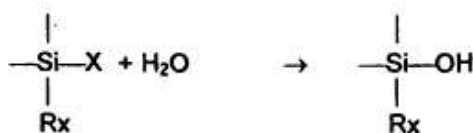
El ligante de la invención que se obtiene está presente por lo general en forma libre de partículas, como solución o emulsión y está libre en especial de productos o partículas cristalinos. En especial es un sol de ligante. Mediante la espectroscopía de fotocorrelación (PCS) es posible poner de manifiesto que los ligantes obtenidos en los ejemplos sustancialmente no contienen partículas. Esto demuestra que no se forman partículas de TiO_2 , como ocurría en la técnica anterior, sino que se forma un heterocondensado homogéneo.

Según la invención se proporciona, pues, un ligante formado por un heterocondensado, que es un metalo- o un boro-silano y contiene unidades de heteroátomos elegidos entre el B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y y La, que se incorporan a la estructural del siloxano mediante puentes de oxígeno, y por unidades siloxano, en las que el átomo de silicio lleva un grupo orgánico polimerizable no hidrolizable. En función de la valencia, el heteroátomo se incorpora a la estructura del siloxano mediante 2, 3 ó 4 puentes de oxígeno. Con preferencia, los heteroátomos que se emplean son el B, Al, Sn, Ti o Zr, de modo que se formen bo-

ro-, aluminio-, estano-, titano- o circonosiloxanos, siendo especialmente preferidos los titanosiloxanos.

Por lo menos algunos de los átomos de Si o todos los átomos de Si de la estructura del siloxano tienen un grupo orgánico polimerizable no hidrolizable. Los átomos de Si que tienen un grupo orgánico polimerizable están unidos al heterocondensado mediante por lo menos un puente de oxígeno, con preferencia 2 y con preferencia especial 3 puentes de oxígeno. La estructura exacta dependerá del componente Si hidrolizable (a) que se emplee para el proceso según la invención. Si, además, se emplean los componentes de Si (b) y/o (c) de las fórmulas (II) y (III), el heterocondensado contiene además las correspondientes unidades siloxano. El componente Si (a) proporciona unidades siloxano que tienen un átomo de silicio, que contiene por lo menos un grupo orgánico no polimerizable y no hidrolizable y está unido al condensado mediante 1 puente de oxígeno, con preferencia 2 y con preferencia especial 3 puentes de oxígeno. El componente Si (b) conduce a unidades siloxano tetrafuncionales en el heterocondensado, es decir, el átomo de si está incorporado a la estructura mediante 4 puentes de oxígeno.

La formación del heterocondensado puede representarse esquemáticamente del modo siguiente, sin tener en cuenta las proporciones ni la distribución, los restos Rx significan el grupo orgánico polimerizable no hidrolizable y X significa el grupo hidrolizable definido en las fórmulas anteriores:



Las valencias no definidas del esquema pueden indicar sustituyentes según las fórmulas anteriores, grupos OH o puentes de oxígeno. Durante la reticulación (curado), gracias al grupo polimerizable Rx pueden generarse enlaces covalentes dentro de la estructura inorgánica y opcionalmente con los componentes orgánicos eventualmente añadidos. Con los procesos de la invención pueden formarse de modo ventajoso heterocondensados muy homogéneos, en los que los heteroátomos estén distribuidos de modo homogéneo dentro del condensado, es decir, en forma dispersa a nivel molecular. En cambio, en el proceso de la técnica anterior, los heteroátomos se condensan sustancialmente entre sí, de modo que, por ejemplo en el caso del Ti, además de un condensado de siloxano se fundamentalmente forman partículas de TiO₂ y no se generan heterocondensados homogéneos.

Otra ventaja importante de los ligantes obtenidos es que están presentes en forma de sol o de solución incluso después de un período de tiempo relativamente largo y no forman geles. Por ejemplo, los ligantes de los ejemplos de 1 a 4

gelifican solamente después de haber pasado de 1 a 2 días, mientras que los ligantes de los ejemplos 5 y 6 son estables incluso después de 5 días y no presentan formación de gel. La estabilidad de los soles de ligante es importante, ya que los
5 ligantes gelificados son inservibles, porque es imposible mezclarlos con el material correspondiente. Según la invención se obtienen ligantes estables y, por tanto, aptos para el almacenaje. Los condensados obtenidos por los procesos de la técnica anterior gelifican después de un breve período de
10 tiempo, algunas veces inferior a 1 h. Tales condensados son prácticamente inservibles como ligantes.

Se obtienen ligantes estables a los aceites, al agua caliente y al calor. Son apropiados para la producción de piezas moldeadas o para la consolidación de materiales por
15 mezclado del ligante con un material adecuado, por ejemplo en forma de partículas, gránulos o fibras, opcionalmente moldeándolos en la forma deseada y después reticulándolos. El material a consolidar puede elegirse por ejemplo entre metales, no metales, vidrio, cerámica, carbono, óxidos, nitruros,
20 carburos, boruros, minerales, plásticos, fibras de plástico, fibras de vidrio, fibras minerales, fibras naturales, arena y materiales derivados de la madera. En una forma preferida de ejecución, el ligante según la invención sirve para consolidar gránulos inorgánicos, por ejemplo, arena. A tal fin se
25 mezcla un lecho de gránulos inorgánicos u otro material con el ligante y se reticula este. El mezclado puede efectuarse del modo habitual, por ejemplo mezclando o infiltrando el

ligante dentro del material que se pretende consolidar, p.ej. por bombeo.

La reticulación (curado) del ligante o de la pieza moldeada se realiza con preferencia por medios térmicos, con
5 aportación de calor. En los párrafos anteriores se han mencionado ejemplos de catalizadores o iniciadores apropiados para este fin. Otro método de reticulación consiste en aportar catalizadores de condensación que produzcan la reticulación posterior de los grupos SiOH o de grupos metal-OH retic-
10 culables inorgánicamente, formándose una red inorgánica. Los catalizadores de condensación idóneos para este fin son, por ejemplo, las bases, pero también los iones fluoruro.

Las propiedades de los materiales consolidados con un ligante dependen también de las condiciones, en las que se ha
15 realizado la reticulación (el curado). La reticulación se denomina también consolidación (fraguado). Por lo general se consigue un mejor comportamiento si el proceso de reticulación se efectúa en condiciones aproximadamente iguales a las del uso de las piezas moldeadas o de las formaciones o igua-
20 les a las de su forma de presentación. Para los usos a temperaturas y presiones elevadas es deseable, por tanto, realizar la fabricación en condiciones aproximadamente iguales.

Por ejemplo para alturas de agua relativamente grandes, las condiciones son hidrotérmicas, es decir, la presión y la
25 temperatura son elevadas, de modo que para los usos en tales alturas de agua es conveniente realizar la reticulación en condiciones hidrotérmicas similares, p.ej. a una temperatura superior a 40°C y por lo menos 4 bares, o realizar la reticu-

lación directamente en el mismo lugar donde vaya a tener lugar la utilización. Una ventaja especial del ligante según la invención es que puede reticularse o fraguarse en condiciones hidrotérmicas tales que lo conviertan en especialmente indicado para la utilización en estas condiciones, por ejemplo
5 bajo el agua.

La reticulación (curado) para tales aplicaciones se efectúa con preferencia a temperatura y presión elevadas con respecto a las condiciones normales, es decir, la presión
10 será mayor que 1 bar y la temperatura será superiora 20°C. Con preferencia, el ligante se reticula adaptándolo a las condiciones geológicas generales del depósito o recipiente, en el que se emplee, por lo general a una temperatura superior a 40°C y una presión por lo menos de 40 bares. Gracias
15 al uso del componente orgánico se consigue también una mejor resistencia mecánica y una buena flexibilidad, formándose el polímero IPN después de la reticulación.

Dado que, sobre todo en condiciones hidrotérmicas, el fraguado de los materiales con el ligante de la invención
20 evita total o parcialmente el proceso de compactación, el ligante puede cerrar poros de gran volumen. Esto puede evitarse o eliminarse con preferencia pasando un medio sólido o líquido, que se ha mezclado con el ligante, a través del material a fraguar, con lo cual puede ajustarse la porosidad
25 del modo deseado. La introducción o paso a través se efectúa en especial antes o durante el fraguado durante un período de tiempo determinado.

- Los expertos podrán elegir fácilmente y de modo oportuno los parámetros del bombeo a través, como son la duración, el tiempo, la cantidad y el caudal de la fase líquida o gaseosa, con el fin de ajustar la viscosidad al valor deseado.
- 5 La introducción puede efectuarse, por ejemplo antes o después de una reticulación parcial, realizándose la reticulación completa después y/o durante la introducción. Para pasar un medio líquido o gaseoso a través del material, por ejemplo un disolvente o un gas inerte, p.ej. N₂, CO₂ o aire, dicho medio
- 10 puede bombearse, con lo cual los volúmenes de los poros se enjuagan y quedan limpios y se eliminan los productos de reacción que pudieran contener. El medio líquido o gaseoso puede contener opcionalmente catalizadores y/o componentes que liberen gases o sólidos disueltos.
- 15 Por consiguiente, el ligante según la invención puede utilizarse para la fabricación de piezas moldeadas o para la consolidación de formaciones. El ligante puede emplearse en especial para la consolidación de formaciones geológicas y para la consolidación de lechos de gránulos, tal como se uti-
- 20 lizan para la extracción de petróleo y de gas con el fin de mantener los pozos limpios. El ligante es también idóneo para el fraguado de arenas de fundición. Otros ámbitos de aplicación del ligante son la consolidación de areniscas friables en arquitectura o la fabricación de pastillas de frenos.
- 25 Por su constitución química, descrita en páginas anteriores, el ligante de la invención permite una consolidación rápida y eficaz de formaciones geológicas que conducen petróleo o agua y que por lo general contienen arena. Se ha encon-

trado además que los ligantes son especialmente indicados para arenas contaminadas, en particular arenas contaminadas con petróleo, ya que el ligante puede migrar por debajo de la suciedad, sobre todo de una capa de petróleo, hacia la superficie inorgánica y separarla de la base, en la que está pegada. Esto último tiene el efecto adicional de que tales sistemas sean también idóneos para eliminar grasas y aceites de superficies inorgánicas y, por ejemplo mejorar el arranque de tales sustancias de los intersticios de lechos arenosos o de formaciones geológicas. Es posible además realizar procesos de fijación de arenas que contienen aceites y limpiar dichas arenas eliminando los aceites. El tratamiento de arenas contaminadas con el ligante puede realizarse, pues, con una función de consolidación o de limpieza o bien puede satisfacer ambas finalidades.

Para este fin, el heterocondensado puede contener adicionalmente un componente que sea oleóphobo e hidróphobo, con lo cual puede alterarse el comportamiento de humectación de las formaciones geológicas. Para el componente oleóphobo e hidróphobo del heterocondensado se emplean con preferencia como componente Si adicional para la fabricación del heterocondensado uno o más silanos de la fórmula general (V)



en la que X y R tienen los significados definidos en la fórmula (I), Rf es un grupo no hidrolizable que tiene de 1 a 30 átomos de flúor unidos a átomos de carbono alifáticos y b es el número 0, 1 ó 2. Estos compuestos se denominarán a continuación silanos fluorados. El silano puede utilizarse en el

proceso de la invención como componente adicional de Si de un modo exactamente igual al descrito antes para los demás componentes opcionales de Si.

En la fórmula (V), Rf es con preferencia un grupo alquilo fluorado, que tiene por ejemplo de 3 a 20 átomos de C y son ejemplos de ello el $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2$, $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2$ y $n\text{-C}_{10}\text{F}_{21}\text{-CH}_2\text{CH}_2$. Un ejemplo preferido de Rf es el 1H,1H,2H,2H-perfluorocetilo. Son ejemplos de fluorsilanos que pueden utilizarse el $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$,
 10 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-SiZ}_3$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{SiZ}_3$, $n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-SiZ}_3$, $n\text{-C}_{10}\text{F}_{21}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-SiZ}_3$, en los que Z = OCH_3 , OC_2H_5 o Cl; $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SiCl}_2(\text{CH}_3)$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-SiCl}_2(\text{CH}_3)$ y $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-SiCl}(\text{CH}_3)_2$.

15 El ligante puede provocar un cambio en el comportamiento de humectación de las arenas, de modo que sirve ante todo como agente regulador de la humectación. Para este fin puede ser conveniente emplear el ligante muy diluido, por ejemplo con un contenido de sólidos no superior al 10 % en peso.

20 Los siguientes ejemplos ilustran la invención, pero en modo alguno se pretende limitarla a ellos.

Ejemplo 1

Preparación de la mezcla

Se mezclan 11,85 g de MTEOS (6,65 mmoles), 5,22 g de
 25 MPTS (21,02 mmoles), 0,445 g de VTES (0,23 mmoles) y 5,72 g de TEOS (27,47 mmoles) y se les añade con agitación una mezcla de 0,38 g de HCl del 37% y 2,34 g de agua (0,13 moles). Tan pronto se alcanza el punto de transición del sol, lo cual

ocurre en 1-2 minutos, se añaden al sol de una vez 10,04 g de TPT (titanato de tetraisopropilo) (35,3 mmoles). Se agita durante una noche, se añaden por goteo al sol 2,54 g de agua (0,141 moles) y se continúa la agitación durante 30 min más.

5 A continuación se añade una mezcla de acrilatos formada por 8,26 g de dimetacrilato de diuretano, 2,3 g de dimetacrilato de dietilenglicol y 10,48 g de diacrilato de bisfenol A. Como iniciador término se añaden después 0,56 g de Trigonox[®] 121.

Fabricación de la pieza moldeada

10 Se reparte de modo homogéneo el sol resultante en agentes de soportes ("proppants"), es decir, granos de arena que se emplean en la extracción de petróleo, en especial en la extracción de petróleo del litoral o de la costa, en una jeringuilla de 20 ml y se reticula en un autoclave a 70°C y 70
15 bares de presión durante 16 horas.

La pieza moldeada producida tiene una resistencia a la compresión de 4,5 MPa.

Ejemplo 2

Se mezclan 11,85 g de MTEOS (6,65 mmoles), 5,22 g de
20 MPTS (21,02 mmoles), 0,445 g de VTES (0,23 mmoles), 5,72 g de TEOS (27,47 mmoles) y 8,4 g de poli(dietoxisilano) (20,5-21,5% de Si) y se les añade con agitación una mezcla de 0,38 g de HCl del 37% y 2,91 g de agua (0,162 moles). Tan pronto se alcanza el punto de transición del sol, lo cual
25 ocurre en 1-2 minutos, se añaden al sol de una vez 10,04 g de TPT (35,3 mmoles). Se agita durante una noche, se añaden por goteo al sol 3,2 g de agua (0,178 moles) y se continúa la agitación durante 30 min más. A continuación se añade una

mezcla de acrilatos formada por 8,26 g de dimetacrilato de diuretano, 2,3 g de dimetacrilato de dietilenglicol y 10,48 g de diacrilato de bisfenol A. Después se añade como iniciador térmico 0,32 g de Trigonox[®] 121. Se produce una pieza moldeada del modo indicado en el ejemplo 1.

La pieza moldeada producida tiene una resistencia a la compresión de 4,3 MPa.

Ejemplo 3

Se mezclan 11,85 g de MTEOS (6,65 mmoles), 5,22 g de MPTS (21,02 mmoles), 0,445 g de VTES (0,23 mmoles), 5,72 g de TEOS (27,47 mmoles) y 3,77 g de un polidimetilsiloxano que tiene grupos hidroxilo terminales (peso molecular de 400-700 g/moles) y se les añade con agitación una mezcla de 0,38 g de HCl del 37% y 2,34 g de agua (0,13 moles). Tan pronto se alcanza el punto de transición del sol, lo cual ocurre en 1-2 minutos, se añaden al sol de una vez 10,04 g de TPT (35,3 mmoles). Se agita durante una noche, se añaden por goteo al sol 2,54 g de agua (0,141 moles) y se continúa la agitación durante 30 min más. A continuación se añade una mezcla de acrilatos formada por 8,26 g de dimetacrilato de diuretano, 2,3 g de dimetacrilato de dietilenglicol y 10,48 g de diacrilato de bisfenol A. Como iniciador térmico se añaden 0,32 g de Trigonox[®] 121. Se produce una pieza moldeada del modo indicado en el ejemplo 1.

La pieza moldeada producida tiene una resistencia a la compresión de 4,8 MPa.

Ejemplo 4

Se mezclan 11,85 g de MTEOS (6,65 mmoles), 5,22 g de MPTS (21,02 mmoles), 0,445 g de VTES (0,23 mmoles), 5,72 g de TEOS (27,47 mmoles) y 3,77 g de polidimetilsiloxano que tiene grupos hidroxilo terminales (peso molecular de 1500-
5 2000 g/moles) y se les añade con agitación una mezcla de 0,38 g de HCl del 37% y 2,34 g de agua (0,13 moles). Después de 1-2 minutos de la adición del agua y del HCl se añaden al sol de una vez 10,04 g de TPT (35,3 mmoles). Se agita durante una noche, se añaden al sol por goteo 2,54 g de agua
10 (0,141 moles) y se continúa la agitación durante 30 minutos más. A continuación se añade una mezcla de acrilatos formada por 8,26 g de dimetacrilato de diuretano, 2,3 g de dimetacrilato de dietilenglicol y 10,48 g de diacrilato de bisfenol A. Como iniciador térmico se añaden 0,32 g de Trigonox[®] 121. Se
15 produce una pieza moldeada del modo indicado en el ejemplo 1.

La pieza moldeada producida tiene una resistencia a la compresión de 5,9 MPa.

Ejemplo 5

Se mezclan 11,33 g de MPTS (45,6 mmoles) y 5,65 g de
20 polidimetilsiloxano que tiene grupos hidroxilo terminales (peso molecular de 400-700 g/moles) y se les añade con agitación una mezcla de 0,122 g de HCl del 37% y 1,18 g de agua (66,6 mmoles). Después de 1 minuto de la adición del agua y del HCl se añaden al sol de una vez 10,04 g de TPT (35,3 mmo-
25 les) y se continúa la agitación durante 2 horas más. A continuación se añaden por goteo 1,53 g de agua (85 mmoles). Se agita durante una noche, se añade una mezcla de acrilatos formada por 8,26 g de dimetacrilato de diuretano, 2,3 g de

dimetacrilato de dietilenglicol y 10,48 g de diacrilato de bisfenol A. Como iniciador térmico se añaden 0,3 g de Trigonox[®] 121. Se produce una pieza moldeada del modo indicado en el ejemplo 1.

- 5 La pieza moldeada producida tiene una resistencia a la compresión de 8,2 MPa.

Ejemplo 6

Se mezclan 11,33 g de MPTS (45,6 mmoles) y 3,76 g de polidimetilsiloxano que tiene grupos hidroxilo terminales
10 (peso molecular de 1500-2000 g/moles) y se les añade con agitación una mezcla de 0,136 g de HCl del 37% y 1,45 g de agua (80,6 mmoles). Después de 1 minuto de la adición del agua y del HCl se añaden al sol de una vez 13,4 g de TPT (47,1 mmoles) y se continúa la agitación durante 2 horas más. Después
15 se añaden por goteo 1,88 g (0,105 moles) de agua. Se agita durante una noche, se añade una mezcla de acrilatos formada por 8,26 g de dimetacrilato de diuretano, 2,3 g de dimetacrilato de dietilenglicol y 10,48 g de diacrilato de bisfenol A. Como iniciador térmico se añaden 0,3 g de Trigonox[®] 121. Se
20 produce una pieza moldeada del modo indicado en el ejemplo 1.

La pieza moldeada producida tiene una resistencia a la compresión de 11 MPa.

El efecto del ligante según la invención se pone claramente de manifiesto en el ensayo del autoclave. Las piezas
25 moldeadas aglutinadas con un ligante comparativo, que no tienen la incorporación descrita del metal ni del boro, sufren una pérdida dramática de resistencia mecánica o se desintegran en un ensayo de 12 horas de duración, mientras que el

ligante que contiene titanio conserva en alto grado su resistencia mecánica inicial, que puede situarse entre cinco y 12 MPa en función del ligante, la cantidad y la porosidad.

Reivindicaciones

1. Proceso para la obtención de un ligante que contiene un heterocondensado de compuestos de silicio y compuestos metálicos o compuestos de boro, en el que

5 A) se mezcla por lo menos un compuesto de silicio hidrolizable que tiene un grupo polimerizable no hidrolizable, como componente Si, con agua para formar un producto de hidrólisis y después

10 B) se añade al producto de la hidrólisis por lo menos un compuesto metálico o compuesto de boro, cuyo metal se elige entre Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y y La, en un momento comprendido entre los 15 s y los 15 min después del mezclado de los compuestos de silicio hidrolizables y el agua.

15 2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo de la adición del compuesto metálico o compuesto de boro es muy próximo al punto de viraje, en el que la fase acuosa y la fase orgánica, formadas a raíz del mezclado de los compuestos de silicio hidrolizables y el agua,
20 se convierten en una sola fase.

3. Proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque el componente Si y el compuesto metálico o compuesto de boro, que se emplean como materiales de partida, se añaden sin disolvente.

25 4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque el componente Si contiene además por lo menos un compuesto de silicio hidrolizable elegido entre un silano hidrolizable que tenga por lo menos un grupo

orgánico no hidrolizable y un silano hidrolizable sin grupos no hidrolizables.

5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque se añade por lo menos un polisiloxano que tiene por lo menos un grupo reactivo, dicho polisiloxano tiene con preferencia, como grupo reactivo, por lo menos un grupo silanol o un grupo alcoxi.

6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque se añade al ligante un monómero, oligómero o polímero orgánico, que contiene por lo menos un grupo funcional reactivo con el grupo polimerizable del compuesto de silicio hidrolizable.

7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque el compuesto metálico o compuesto de boro es un compuesto de B, Al, Sn, Ti y Zr, siendo preferido el Ti y es con preferencia un alcóxido de titanio, circonio o aluminio.

8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizado porque la proporción molar entre los átomos de Si y los átomos de metal o de boro del ligante se sitúa entre 10:1 y 1:3.

9. Ligante que contiene un heterocondensado, que es un metalo- o boro-siloxano, y contiene unidades de heteroátomos elegidas entre B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y y La, que se incorporan a la estructura del siloxano mediante puentes de oxígeno, y unidades siloxano en las que el átomo de silicio tiene un grupo orgánico polimerizable no hidrolizable.

10. Ligante según la reivindicación 9, que puede obtenerse con arreglo a un proceso según las reivindicaciones de 1 a 8.

11. Ligante según la reivindicación 9 o la reivindicación 10, caracterizado porque el ligante está libre de partículas.

12. Ligante según una cualquiera de las reivindicaciones de 9 a 11, caracterizado porque contiene el heterocondensado en forma de componente inorgánico y, como componente orgánico, contiene monómeros, oligómeros o polímeros orgánicos, de modo que se genera un material compuesto inorgánico-orgánico en forma de red polimérica después de la reticulación (curado).

13. Ligante según la reivindicación 12, caracterizado porque la proporción ponderal entre el heterocondensado y el componente se sitúa entre 95:5 y 5:95, referida al ligante reticulado.

14. Uso del ligante según una cualquiera de las reivindicaciones de 9 a 13 para la consolidación de formaciones geológicas, para compactar gránulos inorgánicos, para consolidar lechos de gránulos que se emplean en la extracción de petróleo y de gas para mantener los pozos limpios, o para tratar la arena contaminada.

15. Uso según la reivindicación 14, en el que el ligante se mezcla con un lecho de gránulos inorgánicos o con la formación geológica y se reticula térmica, siendo preferido que el ligante se infiltre dentro del lecho o formación por mezclado.

16. Pieza moldeada formada por una mezcla de un ligante reticulado según una cualquiera de las reivindicaciones de 9 a 13 y un material fibroso o dividido en partículas, por ejemplo gránulos inorgánicos.