

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 010 480**

51 Int. Cl.:

C07C 211/63 (2006.01)
C08K 5/19 (2006.01)
C08L 101/10 (2006.01)
C07F 7/28 (2006.01)
C08K 3/10 (2008.01)
C08L 83/00 (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2020** **PCT/JP2020/043855**
87 Fecha y número de publicación internacional: **03.06.2021** **WO21106943**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2020** **E 20892466 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2025** **EP 4067338**

54 Título: **Catalizador de curado usado para curar un polímero, método de producción para dicho catalizador de curado, composición curable con humedad, y método de producción para un artículo curado**

30 Prioridad:

29.11.2019 JP 2019216652

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.04.2025

73 Titular/es:

NITTO KASEI CO., LTD. (100.00%)
17-14, Nishiawaji 3-chome Higashiyodogawa-ku
Osaka-shi
Osaka 533-0031, JP

72 Inventor/es:

NAKAGAWA, YUYA y
IMAKURA, YASUO

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 3 010 480 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

Catalizador de curado usado para curar un polímero, método de producción para dicho catalizador de curado, composición curable con humedad, y método de producción para un artículo curado

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una composición curable con humedad que comprende un catalizador de curado para curar un polímero, y a un método para producir un producto curado.

Campo técnico

- 10 Las composiciones de caucho curables con humedad del tipo monocomponente tienen generalmente una alta velocidad de curado y no requieren pesaje ni mezclado de diversos aditivos tales como un polímero base, un agente de reticulación y un catalizador antes de su uso y, por tanto, son superiores en cuanto a trabajabilidad en comparación con el tipo bicomponente.

Como estas composiciones de caucho curables con humedad del tipo monocomponente, se conocen caucho a base de silicona, caucho a base de silicona modificada, caucho a base de uretano, caucho a base de polisulfuro, y similares.

- 15 Las composiciones de organopolisiloxano se usan ampliamente como composición de caucho curable con humedad del tipo monocomponente del caucho a base de silicona, y se curan a temperatura ambiente para formar un cuerpo elástico de caucho. Los compuestos poliméricos de siloxano que tienen una cadena principal de enlaces -Si-O- obtenidos mediante reticulación y polimerización de organosiloxanos se usan ampliamente en los campos de construcción, ingeniería civil, electricidad, electrónica, automoción, etc., debido a sus excelentes propiedades tales como repelencia al agua, resistencia al calor, resistencia a la intemperie, resistencia al frío, y aislamiento eléctrico.

- 20 Como composición de caucho curable con humedad del tipo monocomponente del caucho a base de silicona modificada, existe una composición que contiene un polímero que tiene un poliéter como cadena principal y que tiene un grupo funcional de silicio hidrolizable reactivo reticulable. La composición curable de este polímero tiene mejor estabilidad en almacenamiento, resistencia a la intemperie, resistencia a la formación de espuma y resistencia a la decoloración que las del caucho a base de uretano, y tiene mejor curabilidad que la del caucho a base de polisulfuro, y contamina menos el entorno y no presenta toxicidad.

- 25 Se considera que el mecanismo de reacción del proceso en el que el caucho a base de silicona y el caucho a base de silicona modificada se convierten en un producto curado se basa en una reacción de condensación o una reacción de adición de un grupo que contiene silicio hidrolizable reactivo en presencia de agua, y la polimerización avanza para formar un polímero curado que tiene una estructura de red tridimensional. Se usa un catalizador de curado para acelerar el proceso de curado en esta reacción (por ejemplo, documentos JP 1996-41358 A, JP 1985-161457 A, JP 1988-42942 A, JP 2003-147220 A y JP 5446265 B).

- 30 Además, el documento US 2014/0193975 A1 describe composiciones para formar una película de subcapa resistente que contiene titanio que comprenden: como componente (A), un compuesto que contiene silicio obtenido mediante hidrólisis y/o condensación de una o más clases de compuestos de silicio y, como componente (B), un compuesto que contiene titanio obtenido mediante hidrólisis y/o condensación de una o más clases de compuestos de titanio hidrolizables. El documento US 2016/160081 A1 se refiere a composiciones de recubrimiento que comprenden A) arilpolisiloxanos con funcionalidad alcoxilo y/o aril-alquilpolisiloxanos con funcionalidad alcoxilo, B) al menos un catalizador de reticulación y opcionalmente C) al menos un alcoxisilano, en las que el catalizador de reticulación B) se selecciona del grupo de los titanatos y también los compuestos que contienen nitrógeno, preferiblemente del grupo de las guanidinas o amidinas.

Sumario de la invención**Problema técnico**

- 45 Como catalizador de curado para la composición curada del caucho a base de silicona y caucho a base de silicona modificada que tiene el grupo que contiene silicio hidrolizable reactivo, se han usado compuestos de carboxilato de estaño, compuestos de sal de alquilestaño, y similares, pero existen preocupaciones acerca de sus efectos sobre los organismos vivos como alteradores endocrinos. Por tanto, como composición curable con humedad que no usa tales sustancias, se ha propuesto un catalizador combinado de un ácido carboxílico y una amina (documento JP 1996-41358 A). Sin embargo, existe el problema de que no puede obtenerse una velocidad de curado suficiente durante el funcionamiento.

50 En los documentos de patente JP 1985-161457 A y JP 1988-42942 A, se ha propuesto el uso de un compuesto de éster de ácido de titanio tal como bis(alquilacetoacetato) de diisopropoxititanio como catalizador. Sin embargo, existe el problema de que el compuesto se descompone fácilmente por la humedad contenida en los aditivos y las cargas en la composición, y la velocidad de curado varía debido a la humedad durante el funcionamiento, de modo

que no puede obtenerse un producto curado estable.

En el documento JP 2003-147220 A, se ha propuesto el uso de un compuesto de tetracarboxilato de titanio como catalizador. Sin embargo, en este caso, no puede obtenerse una velocidad de curado práctica.

5 En el documento JP 5446265 B, se ha propuesto el uso de una sal de amonio cuaternario como catalizador. Sin embargo, en este caso, no puede obtenerse una velocidad de curado suficiente durante la construcción.

Por tanto, se ha deseado desarrollar un catalizador de curado que tenga una alta seguridad (baja toxicidad y baja contaminación ambiental) y una velocidad de curado práctica.

En vista de la técnica anterior mencionada anteriormente, un objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador de curado que tenga una alta seguridad y una velocidad de curado práctica.

10 Solución al problema

La presente invención se refiere a una composición curable con humedad que comprende un polímero [A] que tiene un grupo que contiene silicio hidrolizable reactivo y un catalizador de curado [B] usado para curar el polímero [A], en la que

15 el catalizador de curado [B] contiene un producto de reacción entre un alcóxido de metal [B1] y un hidróxido de amonio [B2], el alcóxido de metal [B1] contiene un compuesto de titanio [B1a] representado por la fórmula química (1), y el hidróxido de amonio [B2] está representado por la fórmula química (2).

20 Como resultado de una intensa investigación por parte de los presentes inventores, se ha hallado que cuando se usó un catalizador de curado [B] que contenía un producto de reacción entre un alcóxido de metal [B1] y un hidróxido de amonio [B2], se aumentó significativamente la velocidad de curado del polímero [A], conduciendo de ese modo a la completitud de la presente invención. Dado que este catalizador no contiene estaño, es altamente seguro y puede fabricarse a bajo coste.

Descripción de las realizaciones

A continuación en el presente documento, se explicará en detalle la presente invención.

25 El catalizador de curado [B] de la presente invención se usa para curar un polímero [A] que tiene un grupo que contiene silicio hidrolizable reactivo. El polímero [A] es preferiblemente un líquido a temperatura ambiente.

1. Polímero [A]

30 El polímero [A] tiene al menos un grupo que contiene silicio hidrolizable reactivo por molécula en un extremo terminal molecular o una cadena lateral. El grupo que contiene silicio hidrolizable reactivo puede estar presente en el extremo terminal de la molécula de polímero [A], puede estar presente en la cadena lateral, y puede estar presente tanto en el extremo terminal como en la cadena lateral. El número de grupos que contienen silicio hidrolizables reactivos puede ser de al menos uno por molécula del polímero [A], pero desde el punto de vista de la velocidad de curado y las propiedades físicas del producto curado, es preferible que el número sea de 1,5 o más por molécula en promedio. Puede adoptarse un método conocido como método de unión del grupo que contiene silicio hidrolizable reactivo a la cadena principal del polímero.

35 El grupo que contiene silicio hidrolizable reactivo es un grupo que tiene un átomo de silicio unido a un grupo reactivo que consiste en un grupo hidrolizable (por ejemplo, halógeno, alcoxilo, alquénioxilo, aciloxilo, amino, aminoóxido, oxima, amida) o un grupo hidroxilo, y tiene una propiedad de provocar una reacción de condensación usando un catalizador o similar, según sea necesario, en presencia de humedad o un agente de reticulación. Específicamente, los ejemplos del grupo que contiene silicio hidrolizable reactivo incluyen un grupo sililo halogenado, un grupo 40 alcoxisililo, un grupo alquénioxilisilo, un grupo aciloxilisilo, un grupo aminosililo, un grupo aminoóxilisilo, un grupo oximasililo, y un grupo amidasililo, y similares.

45 El número de grupos hidrolizables reactivos unidos a un átomo de silicio se selecciona del intervalo de 1 a 3. Además, el grupo hidrolizable reactivo unido a un átomo de silicio puede ser de una o más clases. Además, un grupo hidrolizable reactivo y un grupo hidrolizable no reactivo pueden unirse a un átomo de silicio, o un grupo hidrolizable y un grupo hidroxilo pueden unirse a un átomo de silicio. Como grupo que contiene silicio hidrolizable reactivo, es particularmente preferible el grupo alcoxisililo (incluyendo un grupo monoalcoxisililo, un grupo dialcoxisililo, y un grupo trialcoxisililo) en cuanto a una fácil manipulación.

50 Entre los grupos alcoxisililo mencionados anteriormente, se prefiere el grupo trialcoxisililo porque tiene alta actividad y proporciona buena curabilidad, y el producto curado resultante tiene excelente resiliencia, durabilidad y resistencia a la fluencia. Por otro lado, son preferibles el grupo dialcoxisililo y el grupo monoalcoxisililo porque tienen excelente estabilidad en almacenamiento y el producto curado resultante tiene alto alargamiento y alta resistencia mecánica.

Usando el polímero [A] en el que el grupo que contiene silicio hidrolizable reactivo es un grupo dialcoxisililo en

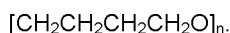
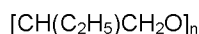
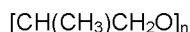
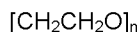
combinación con el polímero [A] en el que el grupo que contiene silicio hidrolizable reactivo es un grupo trialcóxisililo, pueden equilibrarse las propiedades físicas y la curabilidad del producto curado.

Los ejemplos del polímero [A] incluyen un polímero orgánico [A1] y un organopolisiloxano [A2].

(Polímero orgánico [A1])

- 5 La cadena principal del polímero orgánico [A1] usado en la presente invención incluye uno que tiene un átomo de carbono, por ejemplo, un polímero de óxido de alquileo, un polímero de poliéster, un copolímero de bloques de éter/éster, un polímero de compuesto etilénicamente insaturado, un polímero de compuesto a base de dieno, y similares.

- 10 Los ejemplos del polímero de óxido de alquileo incluyen aquellos que tienen una o más clases de unidades de repetición tales como



- 15 En este caso, n es igual o diferente y es un número entero de 2 o más. Estos polímeros de óxido de alquileo pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases. Además, también puede usarse un copolímero que contiene dos o más clases de las unidades de repetición anteriores.

- 20 Los ejemplos del polímero de poliéster incluyen aquellos que tienen un ácido carboxílico tal como ácido acético, ácido propiónico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido cítrico, ácido pirúvico, ácido láctico, y un anhídrido de los mismos, un éster intramolecular y/o intermolecular de los mismos, y un producto sustituido de los mismos como unidad de repetición.

Los ejemplos del copolímero de bloques de éter/éster incluyen aquellos que tienen una unidad de repetición usada en el polímero de óxido de alquileo descrito anteriormente y una unidad de repetición usada en el polímero de poliéster descrito anteriormente como unidad de repetición.

- 25 Además, los ejemplos del polímero del compuesto etilénicamente insaturado y el compuesto a base de dieno incluyen un homopolímero de etileno, propileno, acrilato, metacrilato, acetato de vinilo, acrilonitrilo, estireno, isobutileno, butadieno, isopreno, o cloropreno, y similares, y un copolímero de dos o más de estos compuestos. Más específicamente, pueden mencionarse polibutadieno, copolímero de estireno-butadieno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno, copolímero de etileno-butadieno, copolímero de etileno-propileno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-(met)acrilato, poliisopreno, copolímero de estireno-isopreno, copolímero de isobutileno-isopreno, policloropreno, copolímero de estireno-cloropreno, copolímero de acrilonitrilo-cloropreno, poliisobutileno, poliacrilato, polimetacrilato, y similares. Estos polímeros pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases.

- 35 Como polímero orgánico [A1], también puede usarse un polímero orgánico que tiene un grupo polar tal como un grupo característico que contiene nitrógeno en la molécula. Los ejemplos específicos del grupo característico que contiene nitrógeno incluyen aquellos representados por un grupo (tio)uretano, un grupo alofanato, un grupo de unión derivado de un grupo (tio)uretano tal como otros grupos uretano N-sustituídos y un grupo alofanato N-sustituído, un grupo (tio)urea, un grupo biuret, otros grupos urea N-sustituídos, un grupo urea N,N'-sustituído, un grupo de unión derivado de un grupo (tio)urea tal como un grupo biuret N-sustituído y un grupo biuret N,N'-sustituído, un grupo amida, un grupo de unión derivado de un grupo amida tal como un grupo amida N-sustituído, un grupo de unión derivado de un grupo imino, un grupo (tio)éster, un grupo (tio)éter, y similares, pero no se limitan a los mismos. Entre estos grupos, es preferible el grupo característico que contiene nitrógeno en cuanto a alta curabilidad, y son más preferibles el grupo de unión derivado de un grupo (tio)uretano y el grupo de unión derivado de un grupo (tio)urea en cuanto a facilidad de síntesis. Además, sólo un grupo característico que contiene nitrógeno puede estar contenido en el polímero orgánico [A1], y una o más clases de una pluralidad de grupos característicos que contienen nitrógeno pueden estar contenidos en el polímero orgánico [A1]. En este caso, los términos de "(tio)" y "N-sustituído" son iguales a los anteriores.

- 50 Cuando el polímero orgánico [A1] contiene un grupo polar tal como el grupo característico que contiene nitrógeno, se mejora la tenacidad del producto curado, y aumentan la curabilidad y la fuerza adhesiva. En particular, cuando el grupo de silicio reticulable se une a la cadena principal a través de un grupo polar tal como el grupo característico que contiene nitrógeno, se mejora adicionalmente la curabilidad. El motivo de esto es que los grupos polares de los grupos característicos que contienen nitrógeno se atraen fuertemente entre sí debido a una interacción tal como un enlace de hidrógeno. Se considera que cuando los grupos polares de los grupos característicos que contienen nitrógeno se atraen fuertemente entre sí, las moléculas de la resina curable también se unen fuertemente entre sí

(forman un dominio), presentando de ese modo tenacidad en el producto curado. Además, cuando el grupo de silicio reticulable se une a la cadena principal a través de un grupo polar tal como el grupo característico que contiene nitrógeno, los grupos de silicio reticulables también están cerca unos de otros mientras que los grupos característicos que contienen nitrógeno forman un dominio entre sí. De ese modo, también se mejora la probabilidad de contacto entre los grupos de silicio reticulables y, además, se mejora la reactividad de condensación entre los grupos de silicio reticulables mediante el curado catalítico por el grupo polar en el grupo característico que contiene nitrógeno.

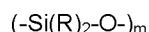
Puede producirse un polímero orgánico [A1] de este tipo (polímero a base de silicona modificada) mediante un método conocido tal como el método descrito en el documento JPB198618569, o está disponible comercialmente. Los productos disponibles comercialmente incluyen, por ejemplo, la serie de polímeros MS de Kaneka (polímero MS S203, polímero MS S303, polímero MS S903, polímero MS S911, polímero MS SAX520, etc.), la serie Sylyl (polímero Sylyl SAT200, polímero Sylyl MA430, polímero Sylyl MAX447, etc.), la serie MA, la serie SA, la serie OR disponible de Kaneka Corporation; la serie ES (ES-GX3440ST, etc.), la serie ESGX, etc., disponibles de AGC Corporation.

El peso molecular promedio en número del polímero orgánico [A1] usado en la presente invención no está particularmente limitado. Sin embargo, un compuesto con peso molecular excesivamente alto tiene una alta viscosidad y, cuando se usa en una composición curable, resulta difícil usar la composición. Por tanto, el peso molecular promedio en número del polímero orgánico [A1] es de manera deseable de 30.000 o menos. Un polímero orgánico de este tipo puede producirse mediante un método conocido, y puede usarse un producto disponible comercialmente, tal como el polímero MS de Kaneka descrito anteriormente, disponible de Kaneka Corporation.

(Organopolisiloxano [A2])

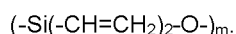
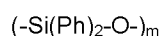
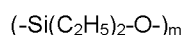
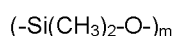
El organopolisiloxano [A2] usado en la presente invención tiene una cadena principal que se compone de un enlace siloxano representado por Si-O, y tiene además un grupo orgánico unido a un átomo de silicio que constituye el enlace siloxano. Los ejemplos específicos de tales grupos orgánicos incluyen grupos alquilo tales como metilo, etilo, propilo, y butilo; grupos cicloalquilo tales como ciclohexilo; grupos alqueno tales como vinilo, isopropenilo, vinilo sustituido; grupos alilo, crotilo, grupos alilo sustituidos tales como metalilo; grupos arilo tales como fenilo, toluilo, y xililo; grupos aralquilo tales como bencilo y feniletilo; y grupos en los que la totalidad o parte de los átomos de hidrógeno de estos grupos orgánicos se han sustituido por átomos de halógeno, tales como un grupo clorometilo y un grupo 3,3,3-trifluoropropilo.

Los ejemplos del organopolisiloxano [A2] incluyen aquellos que tienen una unidad de repetición representada por la siguiente fórmula.



(En la fórmula, R representa grupos orgánicos iguales o diferentes, y m representa un número entero de 2 o más.)

Los ejemplos específicos incluyen aquellos que tienen uno o más clases de unidades de repetición tales como



En este caso, m es igual o diferente y es un número entero de 2 o más. El organopolisiloxano [A2] puede componerse de una única cadena principal, o puede componerse de dos o más cadenas principales.

El organopolisiloxano puede ser lineal, y puede ser ramificado incluyendo trifuncional ($\text{R}'\text{SiO}_{1,5}$) o tetrafuncional (SiO_2). Además, dependiendo de las propiedades físicas y la aplicación del producto curado, pueden combinarse una forma bifuncional ($\text{R}'_2\text{SiO}$) o una forma monofuncional ($\text{R}'_3\text{SiO}_{0,5}$) según sea necesario (en las que R' es un grupo orgánico). Además, el grupo que contiene silicio hidrolizable puede unirse a cualquiera de los extremos terminales moleculares y a la parte central de la cadena molecular.

El organopolisiloxano está representado generalmente por una fórmula de composición promedio de $\text{R}_a\text{SiO}_{4-a/2}$ (por ejemplo, documentos JPA2005194399 y JPA1996151521). La notación anterior siguió esto.

La viscosidad del organopolisiloxano [A2] usado en la presente invención no está particularmente limitada, pero si la viscosidad es excesivamente alta, puede reducirse la trabajabilidad o pueden verse afectadas las propiedades físicas del producto curado resultante. Por tanto, la viscosidad a 25 °C está de manera deseable en el intervalo de 0,025 a 100 Pa·s. Puede producirse un organopolisiloxano de este tipo mediante un método conocido, y pueden usarse productos comerciales tales como la serie Tosseal disponible de GE Toshiba Silicone Co., Ltd., la serie Sealant disponible de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., y la serie SH disponible de Toray Dow Corning Co., Ltd.

2. Catalizador de curado [B]

El catalizador de curado [B] contiene un producto de reacción entre un alcóxido de metal [B1] y un hidróxido de amonio [B2].

<Alcóxido de metal [B1]>

- 5 El alcóxido de metal [B1] contiene un compuesto de titanio [B1a] o un compuesto de titanio [B1a] y otro alcóxido de metal [B1b] que es un alcóxido de un metal distinto de titanio.

El compuesto de titanio [B1a] está representado por la fórmula química (1).



- 10 (En la fórmula química (1), R^1 es un grupo hidrocarbonado sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, n es de 1 a 4, y A es un grupo β -dicetona.)

n es, por ejemplo, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, ó 4, y puede estar dentro del intervalo entre dos cualesquiera de los valores numéricos ejemplificados en este caso.

- 15 El grupo hidrocarbonado sustituido o no sustituido representado por R^1 es un grupo hidrocarbonado alifático o aromático sustituido o no sustituido, y se prefiere un grupo hidrocarbonado alifático. Los ejemplos del grupo hidrocarbonado alifático incluyen grupos hidrocarbonados saturados o insaturados. Como grupo hidrocarbonado saturado, se prefiere un grupo alquilo lineal o ramificado. El número de átomos de carbono en el grupo hidrocarbonado es de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 6, e incluso más preferiblemente de 1 a 4. Específicamente, el número de átomos de carbono es, por ejemplo, de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, ó 10, y puede estar dentro del intervalo entre dos cualesquiera de los valores numéricos ejemplificados en este caso. Los ejemplos del grupo hidrocarbonado incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo y decilo.

- 25 Los ejemplos del grupo β -dicetona representado por A incluyen 2,4-pentanodiona, 2,4-hexanodiona, 2,4-pentadecanodiona, 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona; 1-aril-1,3-butanodiona tal como 1-fenil-1,3-butanodiona, 1-(4-metoxifenil)-1,3-butanodiona; 1,3-diaril-1,3-propanodiona tal como 1,3-difenil-1,3-propanodiona, 1,3-bis(2-piridil)-1,3-propanodiona, 1,3-bis(4-metoxifenil)-1,3-propanodiona; dicetonas tales como 3-bencil-2,4-pentanodiona; cetoésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de t-butilo, 3-oxohexanoato de etilo; cetoamidas tales como N,N-dimetilacetacetamida, N,N-diethylacetacetamida, acetanilida; ésteres de ácido malónico tales como malonato de dimetilo, malonato de dietilo, malonato de difenilo; amidas de ácido malónico tales como N,N,N',N'-tetrametilmalonamida, N,N,N',N'-tetraetilmalonamida. Se prefieren particularmente dicetonas tales como 2,4-pentanodiona, 1-aril-1,3-butanodiona y 1,3-diaril-1,3-propanodiona.

- 35 Los ejemplos específicos del compuesto de titanio representado por la fórmula química (1) incluyen tetrametoxititanio, trimetoxietoxititanio, trimetoxiisopropoxititanio, trimetoxibutoxititanio, dimetoxidiisopropoxititanio, dimetoxidibutoxititanio, metoxitriisopropoxititanio, metoxitributoxititanio, tetraetoxititanio, trietoxiisopropoxititanio, trietoxibutoxititanio, dietoxidiisopropoxititanio, dietoxidibutoxititanio, etoxitriisopropoxititanio, etoxitributoxititanio, tetraisopropoxititanio, triisopropoxibutoxititanio, diisopropoxidibutoxititanio, tetrabutoxititanio, diisopropoxititanio bis(acetilacetato), y similares.

Desde el punto de vista de la actividad catalítica, la estabilidad del compuesto, y la capacidad de manipulación, es más preferible el tetraisopropoxititanio.

El compuesto de titanio [B1a] mencionado anteriormente puede usarse solo o en combinación de dos o más clases.

- 40 El otro alcóxido de metal [B1b] es un alcóxido de un metal distinto de titanio. Los ejemplos del otro alcóxido de metal [B1b] incluyen un alcóxido de un metal seleccionado de aluminio, zirconio, zinc, sodio, potasio, litio, magnesio y boro. El alcóxido de metal contenido en el otro alcóxido de metal [B1b] puede ser una clase o dos o más clases.

- 45 El grupo alcóxido del otro alcóxido de metal [B1b] puede estar representado por la fórmula química (3). La descripción de R^6 en la fórmula química (3) es la misma que la de R^1 en la fórmula química (1). * representa un sitio de unión.



- 50 Cuando el otro alcóxido de metal [B1b] tiene una pluralidad de ligandos, se requiere que al menos uno de ellos sea un grupo alcóxido, y el resto pueden ser otros grupos funcionales. Los ejemplos de otros grupos funcionales incluyen un grupo β -dicetona y un grupo carboxilo, y similares. La descripción del grupo β -dicetona es la misma que la de A en la fórmula química (1).

Los ejemplos del otro alcóxido de metal [B1b] incluyen triisopropóxido de aluminio, tetrapropóxido de zirconio, isopropóxido de zinc, metilato de sodio, metilato de potasio, metilato de litio, etóxido de magnesio, borato de trietilo,

y similares.

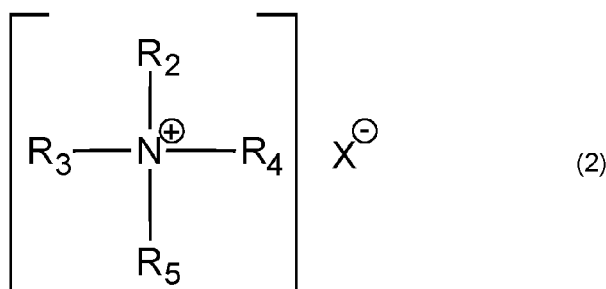
El alcóxido de metal [B1] puede contener sólo el compuesto de titanio [B1a], puede contener sólo el otro alcóxido de metal [B1b], o puede contener tanto el compuesto de titanio [B1a] como el otro alcóxido de metal [B1b].

- 5 La proporción del compuesto de titanio [B1a] en el alcóxido de metal [B1] es, por ejemplo, del 30 al 100 % en masa, preferiblemente del 50 al 100 % en masa. La proporción es, por ejemplo, del 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, ó 100 % en masa, y puede estar en el intervalo entre dos cualesquiera de los valores numéricos ejemplificados en este caso.

<Hidróxido de amonio [B2]>

El hidróxido de amonio [B2] está representado por la siguiente fórmula.

[Fórm. quím. 2]



(En la fórmula, R^2 , R^3 , R^4 y R^5 representan grupos hidrocarbonados sustituidos o no sustituidos que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, que son iguales o diferentes entre sí. X representa un grupo hidroxilo.)

El grupo hidrocarbonado sustituido o no sustituido representado por R^2 , R^3 , R^4 y R^5 es un grupo hidrocarbonado alifático o aromático sustituido o no sustituido, y es preferible un grupo hidrocarbonado alifático. El grupo hidrocarbonado alifático es preferiblemente un grupo alquilo lineal o ramificado. El número de átomos de carbono del grupo hidrocarbonado es de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 6, y más preferiblemente de 1 a 4. Específicamente, el número de átomos de carbono es, por ejemplo, de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, u 8, y puede estar dentro del intervalo entre dos cualesquiera de los valores numéricos ejemplificados en este caso. Los ejemplos del grupo hidrocarbonado alifático incluyen grupos hidrocarbonados saturados tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo, un grupo isobutilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo ciclohexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo; grupos hidrocarbonados insaturados tales como un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo prenilo, un grupo crotilo, un grupo ciclopentadienilo, y son preferibles el grupo metilo, el grupo etilo y el grupo butilo.

Los ejemplos del grupo hidrocarbonado aromático incluyen un grupo fenilo, un grupo tolilo, un grupo bencilo, y similares.

Los ejemplos del sustituyente del grupo hidrocarbonado incluyen un grupo metoxilo, un grupo etoxilo, un grupo hidroxilo, un grupo acetoxilo, y similares. Los ejemplos del grupo hidrocarbonado alifático o aromático sustituido incluyen grupos alcoxilalquilo tales como grupo metoximetilo, grupo metoxietilo, grupo etoximetilo y grupo etoxietilo; grupos hidroxialquilo tales como grupo hidroximetilo, grupo hidroxietilo y grupo 3-hidroxipropilo, grupo 2-acetoxietilo, y similares.

Los ejemplos del hidróxido de amonio representado por la fórmula química (2) incluyen hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de trimetilbencilamonio, hidróxido de benciltrietilamonio, hidróxido de trimetilfenilamonio, hidróxido de tris(2-hidroxietil)metilamonio, y similares, y es particularmente preferible el hidróxido de tetrametilamonio.

<Reacción entre el alcóxido de metal [B1] y el hidróxido de amonio [B2]>

El producto de reacción entre el alcóxido de metal [B1] y el hidróxido de amonio [B2] es, por ejemplo, un líquido transparente, y puede obtenerse haciendo reaccionar una mezcla de ambos a, por ejemplo, de 40 a 100 °C. Específicamente, esta temperatura es, por ejemplo, de 40, 50, 60, 70, 80, 90, ó 100 °C, y puede estar dentro del intervalo entre dos cualesquiera de los valores numéricos ejemplificados en este caso. La razón molar del alcóxido de metal [B1] con respecto al hidróxido de amonio [B2] es, por ejemplo, de 0,1 a 100, específicamente de 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 50, ó 100, y puede estar dentro del intervalo entre dos cualesquiera de los valores numéricos ejemplificados en este caso.

3. Composición curable con humedad

La composición curable con humedad de la presente invención contiene el catalizador de curado [B] y el polímero [A] mencionados anteriormente, y puede contener además otros aditivos tal como se describe a continuación según sea

necesario. La preparación de la composición curable con humedad de la presente invención puede realizarse mezclando ambos en condiciones secas, y la forma de mezclado no está particularmente limitada. Habitualmente, el mezclado puede llevarse a cabo en una atmósfera a una temperatura de aproximadamente 15 a 30 °C y una HR del 60 % o menos.

- 5 En la composición curable con humedad de la presente invención, el contenido del catalizador de curado [B] es preferiblemente de 0,1 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del polímero [A], más preferiblemente de 0,5 a 10 partes en peso, de manera particularmente preferible de 3 a 8 partes en peso. Si el contenido del catalizador de curado [B] es menor de 0,1 partes en peso, el rendimiento de curado puede ser insuficiente, y si el contenido del catalizador de curado [B] supera 20 partes en peso, el producto curado después del curado puede tener una tasa de recuperación, propiedades físicas tales como resistencia a la intemperie, y estabilidad durante el almacenamiento deficientes. Específicamente, el contenido del catalizador de curado [B] es, por ejemplo, de 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del polímero [A], y puede estar dentro del intervalo entre dos cualesquiera de los valores numéricos ejemplificados en este caso.
- 10
- 15 La composición curable con humedad de la presente invención puede contener además una carga [C]. Los ejemplos de la carga incluyen carbonato de calcio, caolín, talco, sílice pirogénica, sílice precipitada, anhídrido silícico, ácido silícico hidratado, arcilla, arcilla calcinada, vidrio, bentonita, bentonita orgánica, globo shirasu, fibra de vidrio, amianto, filamento de vidrio, cuarzo triturado, tierra de diatomeas, silicato de aluminio, hidróxido de aluminio, óxido de zinc, óxido de magnesio, dióxido de titanio, y similares. La carga puede usarse sola o en combinación de dos o más clases. Añadiendo la carga, se mejora la manipulación de la composición curable con humedad. La carga también actúa como agente de refuerzo de caucho para el producto curado. La mayor ventaja es que puede reducirse la cantidad de resina usada añadiendo la carga como extendedor, de modo que puede reducirse el coste.
- 20

- Entre las cargas descritas anteriormente, se prefieren el carbonato de calcio y el dióxido de titanio desde el punto de vista de mantener una superficie no pegajosa, un módulo al 50 %, una trabajabilidad, una resistencia a la intemperie, y similares, excelentes de la composición curable curada. Cuando se usa carbonato de calcio, la proporción es preferiblemente de 1 a 200, más preferiblemente de 50 a 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del polímero [A]. Cuando está en el intervalo anterior, no se ven afectadas las propiedades después del curado.
- 25

- La composición curable con humedad de la presente invención puede contener además aditivos añadidos habitualmente a la composición curable, tales como otros catalizadores de curado, un acelerador de curado, un agente colorante, un plastificante, un retardador de curado, un agente antipandeo, un agente antienviejecimiento, y un disolvente.
- 30

- Los ejemplos de otros catalizadores de curado incluyen catalizadores de curado metálicos tales como compuestos de organoestaño tales como dilaurato de dibutilestaño, bis(acetilacetato) de dibutilestaño, compuestos de organoaluminio tales como tris(acetilacetato) de aluminio y tris(etilacetato) de aluminio, compuestos de organozirconio tales como tetra(acetilacetato) de zirconio y tetrabutirato de zirconio; compuestos de amina tales como 1-amino-2-etilhexano, 3-(trimetoxisilil)propilamina, N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N,N,N',N'-tetrametil-N"-[3-(trimetoxisilil)propil]guanidina, 1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]deca-5-eno, 3-trietoxisilil-N-(1,3-dimetilbutiliden)propilamina, y similares.
- 35

- Como acelerador de curado, por ejemplo, pueden usarse diversos compuestos de alcoxisilano sustituidos con grupo amino conocidos, o condensados de los mismos. Los ejemplos específicos del acelerador de curado incluyen γ -aminopropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltriethoxisilano, N-(trimetoxisililpropil)etilendiamina, δ -aminobutil(metil)diethoxisilano, N,N-bis(trimetoxisililpropil)etilendiamina, y un hidrolizado parcial de los mismos. Estos aceleradores de curado también tienen el efecto de mejorar la adhesión al sustrato.
- 40

- Los ejemplos específicos del agente colorante incluyen óxido de hierro, negro de carbono, azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, y similares.
- 45

- Los ejemplos específicos del plastificante incluyen ftalatos tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo y ftalato de butilbencilo; ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos tales como adipato de dioctilo, succinato de dioctilo, succinato de diisododecilo, oleato de butilo; ésteres de glicol tales como ésteres de pentaeritritol; fosfatos tales como fosfato de trioctilo y fosfato de tricresilo; plastificantes epoxídicos tales como aceite de soja epoxidado y epoxiestearato de bencilo; parafinas cloradas, y similares.
- 50

- Los ejemplos específicos del agente antipandeo incluyen aceite de ricino hidrogenado, anhídrido silícico, bentonita orgánica, sílice coloidal, y similares.

- Además, como otros aditivos, pueden usarse agentes que confieren adhesión tales como una resina fenólica y una resina epoxídica, un absorbedor de ultravioleta, un inhibidor de cadena de radicales, un descomponedor de peróxido, diversos agentes antienviejecimiento, y similares.
- 55

La composición curable de la presente invención es suficientemente estable a temperatura ambiente y, por tanto, tiene excelentes propiedades en almacenamiento, y la reacción de curado avanza espontáneamente cuando se

pone en contacto con humedad debido al catalizador de curado [B] mezclado. Además, el tiempo de chasquido (el tiempo hasta que se semigelifica el gel y desaparece la fluidez) y el tiempo libre de pegajosidad (el tiempo hasta que desaparece la pegajosidad superficial) son cortos y la trabajabilidad es excelente.

- 5 Según las características anteriores, la composición curable de la presente invención puede usarse como material de sellado del tipo monocomponente. Específicamente, se usa adecuadamente para aplicaciones tales como materiales de sellado, adhesivos, selladores, cargas impermeables para edificios, barcos, y vehículos tales como automóviles.

Ejemplos

- 10 A continuación en el presente documento, se describirá específicamente la presente invención con referencia a ejemplos, pero el alcance de la presente invención no se limita a los mismos.

<Ejemplo de producción 1 (producto de reacción 1)>

- 15 Se cargaron 85,2 g (0,3 mol) de tetraisopropoxititanio (disponible de Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml equipado con un tubo de entrada de nitrógeno. Mientras se agitaba, se añadieron 70 g (0,1 mol) de disolución en metanol de hidróxido de tetrabutilamonio al 37 % (en lo sucesivo, "TBAH") (disponible de Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) gota a gota a lo largo de 30 minutos a una temperatura interna de 60 °C, y luego se agitaron como tal durante 1 hora. Luego, se realizó concentración a presión reducida (grado de descompresión final: 10 mmHg) para eliminar por destilación el isopropanol y el metanol, y se obtuvieron 80 g del producto de reacción 1. Además, se añadieron 25 g de isopropanol, y se obtuvieron 105 g de un líquido transparente.

- 20 Se realizó la medición por RMN de TBAH, y se obtuvieron los siguientes resultados.

^1H -RMN (600 MHz CDCl_3): $\delta=3,29\text{-}3,33$ (m, 8H), $\delta=1,65\text{-}1,70$ (m, 8H), $\delta=1,43\text{-}1,49$ (m, 8H), $\delta=1,02$ (t, 7,2 Hz, 12H), $\delta=0$ (TMS)

Se realizó la medición por RMN del producto de reacción 1, y se obtuvieron los siguientes resultados.

- 25 ^1H -RMN (600 MHz CDCl_3): $\delta=3,37\text{-}3,40$ (m, 8H), $\delta=1,66\text{-}1,72$ (m, 8H), $\delta=1,45\text{-}1,49$ (m, 8H), $\delta=1,02$ (t, 7,2 Hz, 12H), $\delta=0$ (TMS)

El desplazamiento químico de 3,29-3,33 del TBAH y el desplazamiento químico de 3,37-3,40 del producto de reacción 1 pertenecen al átomo de hidrógeno α (átomo de hidrógeno de N-CH_2) del grupo butilo del TBAH, respectivamente. Por tanto, se confirmó que, en el producto de reacción 1, el desplazamiento químico del átomo de hidrógeno α era de +0,08 ppm en comparación con el TBAH.

- 30 <Ejemplo de producción 2 (producto de reacción 2)>

Se obtuvo el producto de reacción 2 realizando la misma operación que en el ejemplo de producción 1, excepto porque se usó tetrametoxititanio (disponible de Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) en lugar de tetraisopropoxititanio.

Se realizó la medición por RMN del producto de reacción 2, y se obtuvieron los siguientes resultados.

- 35 ^1H -RMN (600 MHz CDCl_3): $\delta=3,37\text{-}3,40$ (m, 8H), $\delta=1,66\text{-}1,72$ (m, 8H), $\delta=1,45\text{-}1,49$ (m, 8H), $\delta=1,02$ (t, 7,2 Hz, 12H), $\delta=0$ (TMS)

El desplazamiento químico de 3,37-3,40 del producto de reacción 2 pertenece al átomo de hidrógeno α (átomo de hidrógeno de N-CH_2) del grupo butilo del TBAH. Se confirmó que, en el producto de reacción 2, el desplazamiento químico del átomo de hidrógeno α era de +0,08 ppm en comparación con el TBAH.

<Ejemplo de producción 3 (producto de reacción 3)>

- 40 Se cargaron 85,2 g (0,3 mol) de tetraisopropoxititanio y 20,4 g (0,1 mol) de triisopropóxido de aluminio (disponible de Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml equipado con un tubo de entrada de nitrógeno. Mientras se agitaba, se añadieron 70 g (0,1 mol) de disolución en metanol de TBAH al 37 % gota a gota a lo largo de 30 minutos a una temperatura interna de 60 °C, y luego se agitaron como tal durante 1 hora. Luego, se realizó concentración a presión reducida (grado de descompresión final: 10 mmHg) para eliminar por destilación el isopropanol y el metanol, y se obtuvieron 92 g del producto de reacción 3. Además, se añadieron 25 g de isopropanol, y se obtuvieron 117 g de un líquido transparente.

Se realizó la medición por RMN del producto de reacción 3, y se obtuvieron los siguientes resultados.

^1H -RMN (600 MHz CDCl_3): $\delta=3,36\text{-}3,40$ (m, 8H), $\delta=1,66\text{-}1,72$ (m, 8H), $\delta=1,45\text{-}1,49$ (m, 8H), $\delta=1,02$ (t, 7,2 Hz, 12H), $\delta=0$ (TMS)

El desplazamiento químico de 3,36-3,40 del producto de reacción 3 pertenece al átomo de hidrógeno α (átomo de hidrógeno de N-CH₂) del grupo butilo del TBAH. Se confirmó que, en el producto de reacción 3, el desplazamiento químico del átomo de hidrógeno α era de +0,07 ppm en comparación con el TBAH.

<Ejemplo de producción 4 (producto de reacción 4)>

- 5 Se cargaron 85,2 g (0,3 mol) de tetraisopropoxitanio y 32,7 g (0,1 mol) de tetraisopropóxido de zirconio (disponible de Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml equipado con un tubo de entrada de nitrógeno. Mientras se agitaba, se añadieron 70 g (0,1 mol) de disolución en metanol de TBAH al 37 % gota a gota a lo largo de 30 minutos a una temperatura interna de 60 °C, y luego se agitaron como tal durante 1 hora. Luego, se realizó concentración a presión reducida (grado de descompresión final: 10 mmHg) para eliminar por destilación el isopropanol y el metanol, y se obtuvieron 101 g del producto de reacción 4. Además, se añadieron 25 g de isopropanol, y se obtuvieron 126 g de un líquido transparente.

Se realizó la medición por RMN del producto de reacción 4, y se obtuvieron los siguientes resultados.

¹H-RMN (600 MHz CDCl₃): δ =3,36-3,40 (m, 8H), δ =1,66-1,72 (m, 8H), δ =1,45-1,49 (m, 8H), δ =1,02 (t, 7,2 Hz, 12H), δ =0 (TMS)

- 15 El desplazamiento químico de 3,36-3,40 del producto de reacción 4 pertenece al átomo de hidrógeno α (átomo de hidrógeno de N-CH₂) del grupo butilo del TBAH. Se confirmó que, en el producto de reacción 4, el desplazamiento químico del átomo de hidrógeno α era de +0,07 ppm en comparación con el TBAH.

<Ejemplo de producción 5 (producto de reacción 5)>

- 20 Se cargaron 85,2 g (0,3 mol) de tetraisopropoxitanio y 18,3 g (0,1 mol) de diisopropóxido de zinc (disponible de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml equipado con un tubo de entrada de nitrógeno. Mientras se agitaba, se añadieron 70 g (0,1 mol) de disolución en metanol de TBAH al 37 % gota a gota a lo largo de 30 minutos a una temperatura interna de 60 °C, y luego se agitaron como tal durante 1 hora. Luego, se realizó concentración a presión reducida (grado de descompresión final: 10 mmHg) para eliminar por destilación el isopropanol y el metanol, y se obtuvieron 92 g del producto de reacción 5. Además, se añadieron 25 g de isopropanol, y se obtuvieron 117 g de un líquido transparente.

Se realizó la medición por RMN del producto de reacción 5, y se obtuvieron los siguientes resultados.

¹H-RMN (600 MHz CDCl₃): δ =3,36-3,40 (m, 8H), δ =1,66-1,72 (m, 8H), δ =1,45-1,49 (m, 8H), δ =1,02 (t, 7,2 Hz, 12H), δ =0 (TMS)

- 30 El desplazamiento químico de 3,36-3,40 del producto de reacción 5 pertenece al átomo de hidrógeno α (átomo de hidrógeno de N-CH₂) del grupo butilo del TBAH. Se confirmó que, en el producto de reacción 5, el desplazamiento químico del átomo de hidrógeno α era de +0,07 ppm en comparación con el TBAH.

<Ejemplo de producción 6 (producto de reacción 6)>

- 35 Se cargaron 85,2 g (0,3 mol) de tetraisopropoxitanio y 19,3 g (0,1 mol) de metilato de sodio al 28 % (disponible de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml equipado con un tubo de entrada de nitrógeno. Mientras se agitaba, se añadieron 70 g (0,1 mol) de disolución en metanol de TBAH al 37 % gota a gota a lo largo de 30 minutos a una temperatura interna de 60 °C, y luego se agitaron como tal durante 1 hora. Luego, se realizó concentración a presión reducida (grado de descompresión final: 10 mmHg) para eliminar por destilación el isopropanol y el metanol, y se obtuvieron 85,4 g del producto de reacción 6. Además, se añadieron 25 g de isopropanol, y se obtuvieron 110 g de un líquido transparente.

- 40 Se realizó la medición por RMN del producto de reacción 6, y se obtuvieron los siguientes resultados.

¹H-RMN (600 MHz CDCl₃): δ =3,37-3,40 (m, 8H), δ =1,66-1,72 (m, 8H), δ =1,45-1,49 (m, 8H), δ =1,02 (t, 7,2 Hz, 12H), δ =0 (TMS)

- 45 El desplazamiento químico de 3,37-3,40 del producto de reacción 6 pertenece al átomo de hidrógeno α (átomo de hidrógeno de N-CH₂) del grupo butilo del TBAH. Se confirmó que, en el producto de reacción 6, el desplazamiento químico del átomo de hidrógeno α era de +0,08 ppm en comparación con el TBAH.

<Ejemplo de producción 7 (producto de reacción 7)>

- 50 Se cargaron 85,2 g (0,3 mol) de tetraisopropoxitanio y 23,3 g (0,1 mol) de metilato de potasio al 30 % (disponible de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml equipado con un tubo de entrada de nitrógeno. Mientras se agitaba, se añadieron 70 g (0,1 mol) de disolución en metanol de TBAH al 37 % gota a gota a lo largo de 30 minutos a una temperatura interna de 60 °C, y luego se agitaron como tal durante 1 hora. Luego, se realizó concentración a presión reducida (grado de descompresión final: 10 mmHg) para eliminar

por destilación el isopropanol y el metanol, y se obtuvieron 87 g del producto de reacción 7. Además, se añadieron 25 g de isopropanol, y se obtuvieron 112 g de un líquido transparente.

Se realizó la medición por RMN del producto de reacción 7, y se obtuvieron los siguientes resultados.

5 1H-RMN (600 MHz CDCl₃): δ =3,37-3,40 (m, 8H), δ =1,66-1,72 (m, 8H), δ =1,45-1,49 (m, 8H), δ =1,02 (t, 7,2 Hz, 12H), δ =0 (TMS)

El desplazamiento químico de 3,37-3,40 del producto de reacción 7 pertenece al átomo de hidrógeno α (átomo de hidrógeno de N-CH₂) del grupo butilo del TBAH. Se confirmó que, en el producto de reacción 7, el desplazamiento químico del átomo de hidrógeno α era de +0,08 ppm en comparación con el TBAH.

<Ejemplo de producción 8 (producto de reacción 8)>

10 Se cargaron 85,2 g (0,3 mol) de tetraisopropoxitanio y 38,0 g (0,1 mol) de metilato de litio al 10 % (disponible de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml equipado con un tubo de entrada de nitrógeno. Mientras se agitaba, se añadieron 70 g (0,1 mol) de disolución en metanol de TBAH al 37 % gota a gota a lo largo de 30 minutos a una temperatura interna de 60 °C, y luego se agitaron como tal durante 1 hora. Luego, se realizó concentración a presión reducida (grado de descompresión final: 10 mmHg) para eliminar por destilación el isopropanol y el metanol, y se obtuvieron 83,8 g del producto de reacción 8. Además, se añadieron 25 g de isopropanol, y se obtuvieron 109 g de un líquido transparente.

Se realizó la medición por RMN del producto de reacción 8, y se obtuvieron los siguientes resultados.

1H-RMN (600 MHz CDCl₃): δ =3,37-3,40 (m, 8H), δ =1,66-1,72 (m, 8H), δ =1,45-1,49 (m, 8H), δ =1,02 (t, 7,2 Hz, 12H), δ =0 (TMS)

20 El desplazamiento químico de 3,37-3,40 del producto de reacción 8 pertenece al átomo de hidrógeno α (átomo de hidrógeno de N-CH₂) del grupo butilo del TBAH. Se confirmó que, en el producto de reacción 8, el desplazamiento químico del átomo de hidrógeno α era de +0,08 ppm en comparación con el TBAH.

<Ejemplo de producción 9 (producto de reacción 9)>

25 Se cargaron 85,2 g (0,3 mol) de tetraisopropoxitanio y 11,4 g (0,1 mol) de etóxido de magnesio (disponible de Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml equipado con un tubo de entrada de nitrógeno. Mientras se agitaba, se añadieron 70 g (0,1 mol) de disolución en metanol de TBAH al 37 % gota a gota a lo largo de 30 minutos a una temperatura interna de 60 °C, y luego se agitaron como tal durante 1 hora. Luego, se realizó concentración a presión reducida (grado de descompresión final: 10 mmHg) para eliminar por destilación el isopropanol y el metanol, y se obtuvieron 91,4 g del producto de reacción 9. Además, se añadieron 25 g de isopropanol, y se obtuvieron 113 g de un líquido transparente.

Se realizó la medición por RMN del producto de reacción 9, y se obtuvieron los siguientes resultados.

1H-RMN (600 MHz CDCl₃): δ =3,36-3,40 (m, 8H), δ =1,66-1,72 (m, 8H), δ =1,45-1,49 (m, 8H), δ =1,02 (t, 7,2 Hz, 12H), δ =0 (TMS)

35 El desplazamiento químico de 3,36-3,40 del producto de reacción 9 pertenece al átomo de hidrógeno α (átomo de hidrógeno de N-CH₂) del grupo butilo del TBAH. Se confirmó que, en el producto de reacción 9, el desplazamiento químico del átomo de hidrógeno α era de +0,07 ppm en comparación con el TBAH.

<Ejemplo de producción 10 (producto de reacción 10)>

40 Se cargaron 85,2 g (0,3 mol) de tetraisopropoxitanio y 14,6 g (0,1 mol) de borato de trietilo (disponible de Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml equipado con un tubo de entrada de nitrógeno. Mientras se agitaba, se añadieron 70 g (0,1 mol) de disolución en metanol de TBAH al 37 % gota a gota a lo largo de 30 minutos a una temperatura interna de 60 °C, y luego se agitaron como tal durante 1 hora. Luego, se realizó concentración a presión reducida (grado de descompresión final: 10 mmHg) para eliminar por destilación el isopropanol y el metanol, y se obtuvieron 94,6 g del producto de reacción 10. Además, se añadieron 25 g de isopropanol, y se obtuvieron 115 g de un líquido transparente.

45 Se realizó la medición por RMN del producto de reacción 10, y se obtuvieron los siguientes resultados.

1H-RMN (600 MHz CDCl₃): δ =3,36-3,40 (m, 8H), δ =1,66-1,72 (m, 8H), δ =1,45-1,49 (m, 8H), δ =1,02 (t, 7,2 Hz, 12H), δ =0 (TMS)

50 El desplazamiento químico de 3,36-3,40 del producto de reacción 10 pertenece al átomo de hidrógeno α (átomo de hidrógeno de N-CH₂) del grupo butilo del TBAH. Se confirmó que, en el producto de reacción 10, el desplazamiento químico del átomo de hidrógeno α era de +0,07 ppm en comparación con el TBAH.

<Ejemplo de producción 11 (diisopropóxido de diacetilacetona-titanio)>

- 5 Se cargaron 71,1 g (0,25 mol) de tetraisopropoxititanio en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml equipado con un tubo de entrada de nitrógeno. Mientras se agitaba, se añadieron 50,0 g (0,50 mol) de 2,4-pentanodiona gota a gota a lo largo de 30 minutos a una temperatura interna de 20 a 50 °C, se calentaron en un baño de aceite para mantener una temperatura interna de 87 a 90 °C, y luego se agitaron como tal durante 1 hora. Luego, se realizó concentración a presión reducida (grado de descompresión final: 14 mmHg) para eliminar por destilación el isopropanol. Se obtuvieron 30 g de destilado y 91 g de complejo de titanio concentrado de color rojo en un matraz de fondo redondo de 500 ml.

<Ejemplo de producción comparativo 1 (acetato de triisopropóxido de titanio)>

- 10 Se pesaron 200,00 g (0,70368 mol) de tetraisopropoxititanio y 42,2 g (0,703681 mol) de ácido acético en un matraz con forma de berenjena de 4 bocas de 1000 ml equipado con un tubo de entrada de nitrógeno, y se mezclaron a fondo con un agitador. Se continuó la agitación de la mezcla hasta que la temperatura interna alcanzó aproximadamente 110 °C, y luego se eliminó por destilación el alcohol isopropílico a presión reducida. Se obtuvieron 196 g (98 %) de acetato de triisopropóxido de titanio como un líquido de color amarillo.

- 15 <Ejemplo de producción comparativo 2 (octilato de tetrabutilamonio)>

Se pesaron 70 g (0,1 mol) de disolución en metanol de hidróxido de tetrabutilamonio al 37 % y 14,2 g (0,1 mol) de ácido octílico en un matraz con forma de berenjena de 4 bocas de 100 ml equipado con un tubo de entrada de nitrógeno, y se mezclaron a fondo con un agitador. Se eliminó por destilación el metanol mediante concentración a presión reducida. Se obtuvieron 80 g de octilato de tetrabutilamonio como un líquido incoloro.

- 20 (Preparación de composición curable con humedad)

Se mezclaron cada componente obtenido en los ejemplos de producción anteriores y un componente disponible comercialmente a las razones de mezclado (partes en masa) mostradas en las tablas 1 a 3, y se amasaron para preparar una composición curable con humedad. Las operaciones hasta el mezclado, amasado y curado se realizaron en una atmósfera de 25 ± 1 °C y una HR del 50-60 %.

- 25 <Medición del tiempo libre de pegajosidad>

Se midió el tiempo libre de pegajosidad de la composición curable con humedad obtenida. El tiempo libre de pegajosidad es el tiempo requerido desde el final del amasado hasta que la muestra ya no se adhiere a la yema del dedo después de tocar ligeramente tres zonas en la superficie con una yema del dedo que se ha limpiado con alcohol etílico. Los resultados de la medición del tiempo libre de pegajosidad se muestran en las tablas 1 a 3.

30

[Tabla 1]

Tabla 1			Ejemplos							
			1	2	3	4	5	6	7	8
Polímero [A]	[A1]	Polímero MS SAX520	100	100	100	100	80	80	80	80
	[A1]	Polímero MS S303					20	20	20	20
Catalizador de curado [B]	Producto de reacción entre [B1] y [B2]	Producto de reacción 1	4,0	2,0			4,0	2,0		
		Producto de reacción 2			4,0	2,0			4,0	2,0
Carga	Carbonato de calcio	CAREX 300	122	122	122	122	122	122	122	122
	Óxido de titanio	FR-41	20	20	20	20	20	20	20	20
Otros aditivos	Plastificante	DINP	42	42	42	42	42	42	42	42
	Agente antipandeo	DISPARLON 6500	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Absorbedor de ultravioleta	Songsorb 3260P	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Estabilizador frente a la luz	Sabostab UV70	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Antioxidante	Irganox 245	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Agente de deshidratación	KBM-1003	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
	Agente que confiere adhesión	KBM-603	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
Tiempo libre de pegajosidad			8 min	60 min	10 min	70 min	8 min	60 min	10 min	70 min

[Tabla 2]

Tabla 2			Ejemplos							
			9	10	11	12	13	14	15	16
Polímero [A]	[A1]	Polímero MS SAX520	100	100	100	100	100	100	100	100
Catalizador de curado [B]	Producto de reacción entre [B1] y [B2]	Producto de reacción 3	5,0							
		Producto de reacción 4		5,0						
		Producto de reacción 5			5,0					
		Producto de reacción 6				5,0				
		Producto de reacción 7					5,0			
		Producto de reacción 8						5,0		
		Producto de reacción 9							5,0	
		Producto de reacción 10								5,0
Carga	Carbonato de calcio	CAREX 300	122	122	122	122	122	122	122	122
	Óxido de titanio	FR-41	20	20	20	20	20	20	20	20
Otros aditivos	Plastificante	DINP	42	42	42	42	42	42	42	42
	Agente antipandeo	DISPARLON 6500	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Absorbedor de ultravioleta	Songsorb 3260P	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Estabilizador frente a la luz	Sabostab UV70	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Antioxidante	Irganox 245	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Agente de deshidratación	KBM-1003	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
	Agente que confiere adhesión	KBM-603	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
Tiempo libre de pegajosidad			8 min	8 min	8 min	8 min	8 min	8 min	8 min	8 min

[Tabla 3]

Tabla 3			Ejemplos comparativos				
			1	2	3	4	5
Polímero [A]	[A1]	Polímero MS SAX520	100	100	100	100	100
Otros catalizadores	[B1]	Tetraisopropoxítitanio	4,0				2,0
	[B1]	Diisopropóxido de diacetilacetatonotitanio			4,0		
	[B2]	Hidróxido de tetrabutilamonio		4,0		2,0	
	Alcóxido de metal distinto de [B1]	Acetato de triisopropóxido de titanio				2,0	
	Sal de amonio cuaternario distinta de [B2]	Octilato de tetrabutilamonio					2,0
Carga	Carbonato de calcio	CAREX 300	122	122	122	122	122
	Óxido de titanio	FR-41	20	20	20	20	20
Otros aditivos	Plastificante	DINP	42	42	42	42	42
	Agente antipandeo	DISPARLON 6500	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Absorbedor de ultravioleta	Songsorb 3260P	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Estabilizador frente a la luz	Sabostab UV70	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Antioxidante	Irganox 245	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Agente de deshidratación	KBM-1003	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
	Agente que confiere adhesión	KBM-603	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
Tiempo libre de pegajosidad			4 h	3 h	5 h	>10 h	>10 h

Tal como se muestra en los ejemplos 1 a 16 y los ejemplos comparativos 1 a 3, se observa una mejora considerable en la actividad cuando se usó el producto de reacción entre el alcóxido de metal [B1] y el hidróxido de amonio [B2] en comparación con el caso en el que se usó solo cada uno del alcóxido de metal [B1] y el hidróxido de amonio [B2].

- 5 Además, tal como se muestra en el ejemplo comparativo 4, la actividad es baja en la combinación del alcóxido de metal distinto del alcóxido de metal [B1] y el hidróxido de amonio [B2]. Además, tal como se muestra en el ejemplo comparativo 5, la actividad también es baja cuando se usan en combinación el alcóxido de metal [B1] y una sal de amonio cuaternario distinta del hidróxido de amonio [B2].

Los detalles de los materiales mostrados en las tablas 1 a 3 son los siguientes.

- 10 (Polímero [A])

Polímero MS SAX520: polímero orgánico que contiene grupo sililo (Kaneka Co., Ltd.)

Polímero MS S303: polímero orgánico que contiene grupo sililo (Kaneka Co., Ltd.)

(Catalizador de curado [B])

ES 3 010 480 T3

Productos de reacción 1 a 10: fabricados en los ejemplos de producción 1 a 10

(Otros catalizadores)

Tetraisopropoxítitanio: disponible de Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.

Diisopropóxido de diacetilacetonaotitanio: fabricado en el ejemplo de producción 11

- 5 Hidróxido de tetrabutilamonio: hidróxido de tetrabutilamonio al 37 %; disponible de Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.

Acetato de triisopropóxido de titanio: fabricado en el ejemplo de producción comparativo 1

Octilato de tetrabutilamonio: fabricado en el ejemplo de producción comparativo 2

(Carga)

CAREX 300: carbonato de calcio (Maruo Calcium Co., Ltd.)

- 10 FR-41: óxido de titanio (Furukawa Chemicals Co., Ltd.)

(Otros aditivos)

DINP: plastificante (J-PLUS Co., Ltd.)

DISPARLON 6500: agente antipandeo (Kusumoto Chemicals Co., Ltd.)

Songsorb 3260P: absorbedor de ultravioleta (SONGWON)

- 15 Sabostab UV-70: estabilizador frente a la luz (SONGWON)

Irganox 245: antioxidante (BASF Japan Ltd.)

KBE-1003: agente de deshidratación (Shin-Etsu Silicone Industry Co., Ltd.)

KBM-603: agente que confiere adhesión (Shin-Etsu Silicone Industry Co., Ltd.)

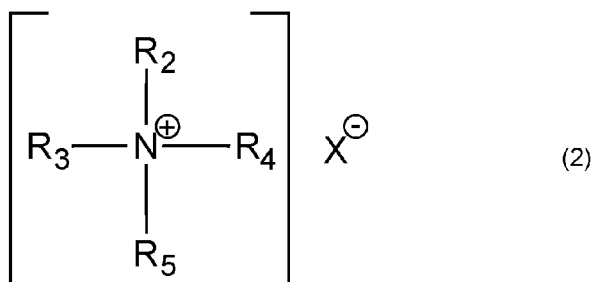
REIVINDICACIONES

1. Una composición curable con humedad que comprende un polímero [A] que tiene un grupo que contiene silicio hidrolizable reactivo y un catalizador de curado [B] usado para curar el polímero [A], en la que el catalizador de curado [B] contiene un producto de reacción entre un alcóxido de metal [B1] y un hidróxido de amonio [B2],
el alcóxido de metal [B1] contiene un compuesto de titanio [B1a] representado por la fórmula química (1), y el hidróxido de amonio [B2] está representado por la fórmula química (2),



en la fórmula química (1), R^1 es un grupo hidrocarbonado sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, n es un número entero de 1 a 4, y A es un grupo β -dicetona,

[Fórm. quím. 2]



en la fórmula química (2), R^2 , R^3 , R^4 y R^5 representan grupos hidrocarbonados sustituidos o no sustituidos que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, que son iguales o diferentes entre sí, y X representa un grupo hidroxilo.

2. La composición según la reivindicación 1, en la que el producto de reacción es un producto de reacción obtenido haciendo reaccionar una mezcla del alcóxido de metal [B1] y el hidróxido de amonio [B2] a de 40 a 100 °C.
3. La composición según la reivindicación 2, en la que la razón molar del alcóxido de metal [B1] con respecto al hidróxido de amonio [B2] en la mezcla es de 0,1-100.
4. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el alcóxido de metal [B1] contiene el compuesto de titanio [B1a] y otro alcóxido de metal [B1b], que es un alcóxido de un metal distinto de titanio.
5. La composición según la reivindicación 4, en la que el otro alcóxido de metal [B1b] es un alcóxido de un metal seleccionado de aluminio, zirconio, zinc, sodio, potasio, litio, magnesio y boro.
6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el catalizador de curado [B] es un líquido transparente.
7. Un método para producir un producto curado, que comprende una etapa de poner la composición curable con humedad según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en contacto con humedad.