



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 315 949**

51 Int. Cl.:
C08K 5/5465 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06002172 .2**
96 Fecha de presentación : **02.02.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1705222**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.09.2006**

54 Título: **Endurecedores para masas de caucho de silicona.**

30 Prioridad: **08.03.2005 DE 10 2005 010 667**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

73 Titular/es: **Nitrochemie Aschau GmbH**
Liebigstrasse 17
84544 Aschau, DE

72 Inventor/es: **Pichl, Ulrich;**
Schmidt, Gerhard y
Waldmann, Ludwig

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 315 949 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

Endurecedores para masas de caucho de silicona.

5 Las masas de caucho de silicona que endurecen en frío, también denominadas masas de caucho de silicona RTA (que reticulan a temperatura ambiente), son ya conocidas desde hace mucho como materiales confeccionados a medida con propiedades elásticas. Se utilizan entre otros en la construcción y en el sector sanitario como masas de juntas u obturación, además como materiales de recubrimiento y en general como masas de obturación para vidrio, porcelana, cerámica, piedra, plásticos, metales, madera, etc., (Römpf Chemie Lexikon, CD ROM, versión 2.0, director de edición J. Falbe, editorial Thieme, Stuttgart 1999, así como Ullmans Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, 10 director de edición E. Bartholome, editorial Chemie, Weinheim 1982, volumen 21, pág. 511 y sigs.). En especial se utilizan masas de caucho de silicona RTA de un componente (RTA-1); a este respecto se trata por ejemplo de mezclas conformables plásticamente de $\alpha\omega$ -dihidroxipoliorganosiloxanos y endurecedores o reticulantes adecuados que pueden conservarse con exclusión de humedad pero que polimerizan bajo la influencia de agua o humedad del aire a 15 temperatura ambiente.

En función de la velocidad de polimerización deseada y las propiedades químicas y físicas deseadas del producto de polimerización, como p.ej. el grado de reticulación deseado, la resistencia a los disolventes, etc., se utilizan distintos endurecedores tetra- y/o tri-funcionales junto con distintos poliorganosiloxanos que portan grupos difuncionales o polifuncionales. A este respecto se utilizan con especial frecuencia $\alpha\omega$ -dihidroxipoliorganosiloxanos como poliorganosiloxanos difuncionales. La polimerización se realiza por regla general por condensación de grupos SiOH que se forman en el intermedio por hidrólisis de grupos SiX hidrolizables adecuados de los endurecedores. Mediante los grupos salientes (HX) liberados en la hidrólisis en las masas de caucho de silicona RTA-1 se distingue entre sistemas ácidos (HX = ácidos, como p.ej. ácido acético), básicos (p.ej. HX = aminas) y neutros (p.ej. HX = alcohol u oxima). 25 Puesto que tanto las masas de caucho RTA-1 ácidas como básicas liberan en la reticulación compuestos agresivos que corroen o descomponen p.ej. metales, piedra o mortero, para las masas de caucho de silicona RTA-1 modernas se utilizan frecuentemente endurecedores oximosilánicos que se hidrolizan con desprendimiento de una alcanonaoxima. En especial, se utilizan a menudo endurecedores que se hidrolizan con desprendimiento de butan-2-onaoxima (p.ej. metil-etil-cetoxima, MEKO). Sin embargo, según recientes conocimientos la butan-2-onaoxima puede producir cáncer y las 30 masas de caucho de silicona que contienen butan-2-onaoxima libre en una concentración que supere un determinado valor límite están sujetas a una correspondiente obligación de marcado; desde el punto de vista sanitario básicamente no es aceptable seguir usando compuestos que desprendan butan-2-onaoxima.

Prácticamente todos los endurecedores indicados tienen también el inconveniente sanitario adicional de que los 35 compuestos liberados en la reticulación huelen mal, en parte muy mal, lo que, en especial en el procesamiento en recintos cerrados, significa una gran molestia.

Para la confección de la masa de caucho de silicona es importante que el endurecedor sea líquido a temperatura ambiente y mejor también a temperaturas aún claramente más bajas, para que el endurecedor pueda manipularse de modo fácil y seguro y mezclarse homogéneamente con la propia masa de caucho de silicona. 40

Finalmente, el producto de polimerización debería ser transparente o claro tras el endurecimiento de la masa de caucho de silicona.

Es un cometido de la invención proporcionar un endurecedor mejorado para masas de caucho de silicona en el que se hayan eliminado o en cualquier caso reducido los inconvenientes propios del estado de la técnica. 45

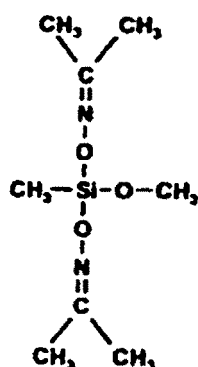
El cometido de la invención se resuelve con el objeto de las reivindicaciones independientes. Formas de realización preferidas son objeto de las reivindicaciones subordinadas. 50

Es por consiguiente objeto de la invención un endurecedor mejorado para masas de caucho de silicona, una composición que contiene el endurecedor y el uso de la misma.

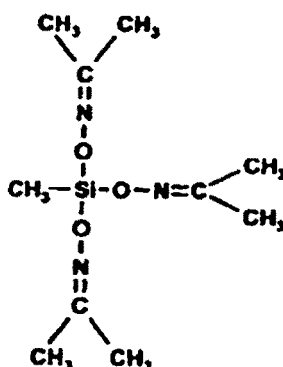
En especial, es objeto de la invención un endurecedor que contiene propan-2-ona-O,O'-(metoximetilsilanodiil)dioxima (Fórmula 1) y al menos un compuesto seleccionado entre propan-2-ona-O,O',O''-(metilsilanotriil)trioxima (Fórmula 2) y propan-2-ona-O-(dimetoximetilsilil)oxima (Fórmula 3). 55

60

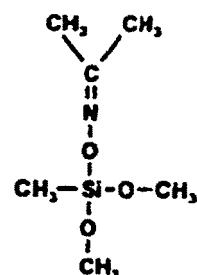
65



(Fórmula 1)



(Fórmula 2)



(Fórmula 3)

Este endurecedor o reticulante para masas de caucho de silicona es capaz de polimerizar o condensar en presencia de agua o humedad atmosférica con compuestos de poliorganosiloxano di- o poli-funcionales con formación de enlaces Si-O-Si. Preferiblemente a este respecto se utilizan $\alpha\omega$ -dihidroxipoliorganosiloxanos como compuestos de poliorganosiloxano difuncionales. Por consiguiente, en el presente contexto una masa de caucho de silicona significa preferiblemente una composición que comprende el endurecedor y compuestos de poliorganosiloxano di- o poli-funcionales.

Sorprendentemente se ha encontrado que el endurecedor conforme a la invención tiene un efecto mejorado en el endurecimiento de masas de caucho de silicona en presencia de agua o humedad atmosférica. En especial tiene la ventaja de que en la hidrólisis se desprende propan-2-onaoxima. Al contrario que los endurecedores que desprenden butanona oxima, las masas de caucho de silicona preparadas con él, no están por consiguiente sujetas a ninguna obligación de marcado como potencial cancerígeno, ni siquiera como perjudicial para la salud o irritante. Tampoco es la propan-2-onaoxima corrosiva ni agresiva frente a materiales como metales, mortero o piedra (mármol, etc.). Tiene además, al contrario que todas las oximas habituales, un olor agradable.

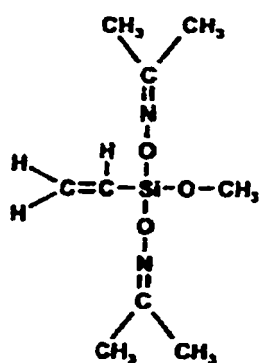
El nuevo endurecedor es todavía líquido a temperatura ambiente y por consiguiente cómodo de manejar.

Los productos de polimerización preparados usando el endurecedor conforme a la invención están sorprendentemente exentos de manchas y sobre la superficie no se forman cristales aunque el grupo saliente es un sólido (p.f. 65-68°C). Además de esto los productos de polimerización son transparentes y claros.

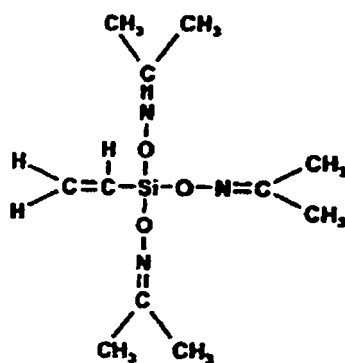
Finalmente, existe la posibilidad de un ajuste fino de las propiedades en el endurecimiento (tiempo de formación de piel, tiempo de pérdida de adhesividad, solitación temprana, etc.) mediante la correspondiente elección de las proporciones porcentuales de los componentes del nuevo endurecedor.

En este sentido el endurecedor contiene preferiblemente propan-2-ona-O,O'-(metoximetilsilanodiil)dioxima en una proporción de 20 a 80% en peso, más preferiblemente de 45 a 70% en peso, aún más preferiblemente de 50 a 60% en peso y con especial preferencia de 50 a 55% en peso. Preferiblemente, el endurecedor contiene propan-2-ona-O,O',O''-(metilsilanotriil)trioxima en una proporción de 1 a 40% en peso, más preferiblemente de 5 a 30% en peso, y con especial preferencia de 15 a 20% en peso de propan-2-ona-O,O',O''-(metilsilanotriil)trioxima. Preferiblemente el endurecedor contiene propan-2-ona-O-(dimetoximetilsilil)oxima en una proporción de 1 a 40% en peso, más preferiblemente de 5 a 30% en peso, y con especial preferencia de 15 a 20% en peso de propan-2-ona-O-(dimetoximetilsilil)oxima. El endurecedor puede comprender además también otros compuestos reticulables basados en propan-2-ona-O-alcoxialquensililoxima(s) o propan-2-ona-O-alcoxialquilsililoxima(s).

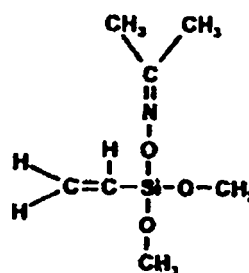
El endurecedor conforme a la invención en todas las variantes anteriormente indicadas endurece la masa de caucho de silicona de modo comparativamente lento. Para acortar el tiempo de endurecimiento puede añadirse un endurecedor de acción rápida. Por consiguiente, un endurecedor perfeccionado conforme a la invención contiene adicionalmente propan-2-ona-O,O'-(metoxivinilsilanodiil)dioxima (Fórmula 4) en una proporción porcentual que proporcione el tiempo de endurecimiento pretendido. En una forma de realización muy especialmente preferida la propan-2-ona-O,O'-(metoxivinilsilanodiil)dioxima puede complementarse aún con propan-2-ona-O-(dimetoxivinilsilil)oxima (Fórmula 5) y/o propan-2-ona-O,O',O''-(vinilsilanotriil)trioxima (Fórmula 6). Estos compuestos tienen la ventaja de que en la hidrólisis solo liberan, al igual que todos los otros componentes del endurecedor conforme a la invención, la propan-2-onaoxima inocua y de buen olor.



(Fórmula 4)



(Fórmula 5)



(Fórmula 6)

La propan-2-ona-O,O'-(metoxivinilsilanodiil)dioxima (Fórmula 4) es líquida a -20°C . El endurecedor perfeccionado que contiene adicionalmente este compuesto o también además los compuestos de Fórmula 5 y/o Fórmula 6, tiene por consiguiente la importante ventaja adicional de que igualmente sigue siendo líquido también a temperaturas bajo cero. Esto ahorra tras un transporte en invierno a temperaturas bajo cero la costosa en tiempo y energía fusión del endurecedor antes de la confección.

Una composición conforme a la invención contiene el endurecedor conforme a la invención antes descrito y al menos un compuesto organosilícico, preferiblemente el endurecedor conforme a la invención anteriormente descrito y dos, tres o más distintos compuestos organosilícicos. Un compuesto organosilícico contenido en la composición es preferiblemente un compuesto oligomérico o polimérico. El compuesto organosilícico polimérico es preferiblemente un compuesto poliorganosiloxano difuncional, con especial preferencia un poliorganosiloxano terminado en $\alpha\omega$ -dihidroxilo. Son muy especialmente preferidos polidiorganosiloxanos terminados en $\alpha\omega$ -dihidroxilo, en especial polidialquilsiloxanos terminados en $\alpha\omega$ -dihidroxilo, polidialquénilsiloxanos terminados en $\alpha\omega$ -dihidroxilo o polidiarilsiloxanos terminados en $\alpha\omega$ -dihidroxilo. Además de polidiorganosiloxanos terminados en $\alpha\omega$ -dihidroxilo homopolímeros también pueden utilizarse polidiorganosiloxanos terminados en $\alpha\omega$ -dihidroxilo heteropolímeros con distintos sustituyentes orgánicos, estando comprendidos tanto copolímeros de monómeros con sustituyentes orgánicos del mismo tipo en un átomo de silicio, como también copolímeros de monómeros con distintos sustituyentes orgánicos en un átomo de silicio, p.ej. aquellos con sustituyentes mixtos alquilo, alquénilo y/o arilo. Los sustituyentes orgánicos preferidos comprenden grupos alquilo de cadena lineal y ramificados de 1 a 8 átomos de carbono, en especial metilo, etilo, n- e iso-propilo, y n-, sec- y terc-butilo, vinilo y fenilo. A este respecto, en los distintos sustituyentes orgánicos algunos o todos los átomos de hidrógeno unidos a carbono pueden estar substituidos por substituyentes habituales, como átomos de halógeno o grupos funcionales como grupos hidroxilo y/o amino. Así, pueden utilizarse polidiorganosiloxanos terminados en $\alpha\omega$ -dihidroxilo con substituyentes orgánicos parcialmente fluorados o perfluorados o polidiorganosiloxanos terminados en $\alpha\omega$ -dihidroxilo con substituyentes orgánicos en el átomo de silicio substituidos con grupos hidroxilo y/o amino.

Son ejemplos especialmente preferidos de un compuesto organosilícico polidialquilsiloxanos terminados en $\alpha\omega$ -dihidroxilo, como p.ej. polidimetilsiloxanos terminados en $\alpha\omega$ -dihidroxilo, polidietilsiloxanos terminados en $\alpha\omega$ -dihidroxilo o polidivinilsiloxanos terminados en $\alpha\omega$ -dihidroxilo, así como polidiarilsiloxanos terminados en $\alpha\omega$ -dihidroxilo, como p.ej. polidifenilsiloxanos terminados en $\alpha\omega$ -dihidroxilo. A este respecto son preferidos poliorganosiloxanos que tengan una viscosidad cinemática de 5.000 a 120.000 cSt (a 25°C), en especial aquellos con una viscosidad de 20.000 a 100.000 cSt, y con especial preferencia aquellos con una viscosidad de 40.000 a 90.000 cSt.

Pueden utilizarse también mezclas de polidiorganosiloxanos con distintas viscosidades.

En caso de que se desee, la composición conforme a la invención puede contener otros aditivos habituales. Son aditivos habituales cargas, colorantes, plastificantes, agentes tixotrópicos humectantes, adhesivos, catalizadores y otros. Por cargas puede entenderse tanto cargas reforzantes como no reforzantes. Preferiblemente se utilizan cargas inorgánicas, como p.ej. ácidos silícicos altamente dispersos, pirógenos o precipitados, negro de humo, polvo de cuarzo, creta, o sales metálicas u óxidos metálicos, como p.ej. óxidos de titanio. Cargas como ácidos silícicos altamente dispersos, en especial ácidos silícicos pirógenos, pueden utilizarse también como agentes tixotrópicos. Los óxidos metálicos pueden utilizarse también como colorantes, p.ej. los óxidos de titanio como colorantes blancos. Las cargas pueden también modificarse superficialmente por procedimientos habituales, p.ej. pueden utilizarse ácidos silícicos hidrofobizados con silanos. Como plastificantes pueden utilizarse polidiorganosiloxanos sin grupos funcionales terminales conocidos de por sí, que se diferencian por tanto de los compuestos organosilícicos utilizados conforme a la invención, y/o hidrocarburos alifáticos o aromáticos líquidos, preferiblemente aquellos con pesos moleculares de aproximadamente 50 a aproximadamente 5000, cuya volatilidad es baja y que son suficientemente compatibles con polisiloxanos. Los plastificantes tienen preferiblemente una viscosidad cinemática de 1 a 5.000 cSt (a 25°C), en especial de 50 a 500 cSt, y con especial preferencia de 90 a 200 cSt.

ES 2 315 949 T3

Los ejemplos de plastificantes comprenden polidimetilsiloxanos con una viscosidad de 90 a 120 cSt, en especial de 100 cSt, aceites de parafina y alquilbencenos polisustituidos.

Como humectantes y/o adhesivos se utilizan preferiblemente compuestos de silano conocidos de por sí con sustituyentes orgánicos en el átomo de silicio que llevan grupos reactivos, que se diferencian de los compuestos organosilícicos utilizados conforme a la invención, como p.ej. organosilanos con grupos reactivos amina, ácido carboxílico, epoxi o tiol. Ejemplos especialmente preferidos comprenden aminosilanos, como aminoetil-aminopropil-trimetoxisilano. Pueden utilizarse catalizadores organometálicos como los que se utilizan habitualmente para polisiloxanos que reticulan por condensación. Son catalizadores preferidos compuestos organoestanníferos, como dilaurato de dibutilestano, diacetato de dibutilestano o octoato de estaño(II). Igualmente pueden utilizarse como catalizadores compuestos basados en titanio, circonio o aluminio.

Se ha encontrado que la composición puede conservarse con exclusión de humedad durante periodos de más de 12 meses y puede polimerizarse bajo la influencia de agua o humedad atmosférica a temperatura ambiente.

Además, es ventajoso que la composición, al endurecer dando una masa de caucho de silicona, desprenda solamente propan-2-onoxima, que al contrario que la butan-2-onoxima resulta inocua para la salud y no es ni corrosiva ni agresiva frente a materiales como metales, mortero o piedra (mármol p.ej.) y tiene un olor agradable. La masa endurecida sorprendentemente no presenta manchas y está exenta de cristales. Además es transparente y clara,

Preferiblemente la composición conforme a la invención contiene de 40 a 99% en peso del compuesto organosilícico y de 1 a 60% en peso del endurecedor conforme a la invención. Además, la composición contiene preferiblemente de 50 a 70% en peso del compuesto organosilícico y de 1 a 10% en peso del endurecedor conforme a la invención, y con especial preferencia de 50 a 60% en peso del compuesto organosilícico y de 3 a 5% en peso del endurecedor conforme a la invención, estando constituido el resto en cada caso por aditivos habituales.

Es igualmente objeto de la invención un uso de la composición conforme a la invención como agente de obturación, adhesivo o agente de recubrimiento. La composición se utiliza preferiblemente en la construcción como agente de obturación o como adhesivo, en especial para juntas en construcción de edificios y en obras públicas, construcción en vidrio y de ventanas (preferiblemente) y en el sector sanitario. Hay otros usos en la construcción de máquinas, p.ej. en la industria del automóvil (preferiblemente), en la industria eléctrica o en la construcción de instalaciones industriales.

Ejemplo 1

Se prepara una mezcla de caucho de silicona como material de obturación conforme a la siguiente formulación:

45 g de endurecedor, concretamente mezcla de: 59% de propan-2-ona-O,O'-metoximetilsilanodiil)dioxima, 19% de propan-2-ona-O,O',O''-(metilsilanotriil)trioxima y 15% de propan-2-ona-O-(dimetoximetilsilil)oxima así como sus dímeros y trímeros hasta el 100%

585 g de polidimetilsiloxano terminado en $\alpha\omega$ -dihidroxilo con una viscosidad de 80.000 cSt

260 g de polidimetilsiloxano con una viscosidad de 100 cSt

90 g de ácido silícico altamente disperso

15 g de aminoetil-aminopropil-trimetoxisilano

5 g de Shellsol 140/160

0,2 g de dilaurato de dibutilestano

El material de obturación tiene tras exposición al aire:

- un tiempo de formación de piel de 20 min
- un tiempo de pérdida de adhesividad de 90 min
- una posible temprana solitación tras 100 min
- un total endurecimiento tras 36 horas
- una apariencia transparente
- un olor agradable

ES 2 315 949 T3

Ejemplo 2

Se prepara una mezcla de caucho de silicona como material de obturación conforme a la siguiente formulación:

- 5 45 g de endurecedor, concretamente mezcla de: 78% de propan-2-ona-O,O'-(metoximetilsilanodiil)dioxima, 9% de propan-2-ona-O,O',O''-(metilsilanotriil)trioxima y 5% de propan-2-ona-O-(dimetoximetilsilil)oxima así como sus dímeros y trímeros hasta el 100%
- 10 585 g de polidimetilsiloxano terminado en $\alpha\omega$ -dihidroxilo con una viscosidad de 80.000 cSt
- 260 g de polidimetilsiloxano con una viscosidad de 100 cSt
- 15 90 g de ácido silícico altamente disperso
- 15 g de aminoetil-aminopropil-trimetoxisilano
- 20 5 g de Shellsol 140/160
- 0,2 g de dilaurato de dibutilestano
- 25 El material de obturación tiene tras exposición al aire:
- un tiempo de formación de piel de 17 min
 - un tiempo de pérdida de adhesividad de 80 min
 - 30 - una posible temprana sollicitación tras 90 min
 - un total endurecimiento tras 36 horas
 - 35 - una apariencia transparente
 - un olor agradable

Ejemplo 3

Se prepara una mezcla de caucho de silicona como material de obturación conforme a la siguiente formulación:

- 45 45 g de endurecedor, concretamente mezcla de: 22,5% de propan-2-ona-O,O'-(metoximetilsilanodiil)dioxima, 7% de propan-2-ona-O,O',O''-(metilsilanotriil)trioxima, 8% de propan-2-ona-O-(dimetoximetilsilil)oxima, 35% de propan-2-ona-O,O'-(metoxivinilsilanodiil)dioxima, 12% de propan-2-ona-O,O',O''-(vinilsilanotriil)trioxima y 9% de propan-2-ona-O-(dimetoxivinilsilil)oxima así como sus dímeros y trímeros hasta el 100%
- 50 585 g de polidimetilsiloxano terminado en $\alpha\omega$ -dihidroxilo con una viscosidad de 80.000 cSt
- 260 g de polidimetilsiloxano con una viscosidad de 100 cSt
- 55 90 g de ácido silícico altamente disperso
- 15 g de aminoetil-aminopropil-trimetoxisilano
- 60 5 g de Shellsol 140/160
- 0,2 g de dilaurato de dibutilestano
- 65

ES 2 315 949 T3

El material de obturación tiene tras exposición al aire:

- un tiempo de formación de piel de 14 min
- un tiempo de pérdida de adhesividad de 60 min
- una posible temprana solitación tras 70 min
- un total endurecimiento tras 30 horas
- una apariencia transparente
- un olor agradable

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Endurecedor, **caracterizado** porque contiene propan-2-ona-O,O'-(metoximetilsilanodiil)dioxima y al menos un compuesto seleccionado entre propan-2-ona-O,O',O''-(metilsilanotriil)trioxima y propan-2-ona-O-(dimetoximetilsilil)oxima.
- 10 2. Endurecedor conforme a la reivindicación 1, **caracterizado** porque contiene 20 a 80% en peso, preferiblemente 50 a 60% en peso, de propan-2-ona-O,O'-(metoximetilsilanodiil)dioxima.
- 15 3. Endurecedor conforme a la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque contiene 1 a 40% en peso, preferiblemente 5 a 30% en peso, de propan-2-ona-O,O',O''-(metilsilanotriil)trioxima.
4. Endurecedor conforme a la reivindicación 1, 2 ó 3, **caracterizado** porque contiene 1 a 40% en peso, preferiblemente 5 a 30% en peso, de propan-2-ona-O-(dimetoximetilsilano)oxima.
- 20 5. Endurecedor conforme a la reivindicación 1, **caracterizado** porque además contiene propan-2-ona-O,O'-(metoxivinilsilanodiil)dioxima.
6. Endurecedor conforme a la reivindicación 5, **caracterizado** porque además contiene al menos un compuesto seleccionado entre propan-2-ona-O-(dimetoxivinilsilil)oxima y propan-2-ona-O,O',O''-(vinilsilanotriil)trioxima.
- 25 7. Composición, **caracterizada** porque contiene el endurecedor conforme a alguna de las reivindicaciones 1 a 6 y un compuesto organosilícico.
8. Composición conforme a la reivindicación 7, **caracterizada** porque el compuesto organosilícico es un poliorganosiloxano terminado en $\alpha\omega$ -dihidroxilo, en especial un polidialquilsiloxano terminado en $\alpha\omega$ -dihidroxilo.
- 30 9. Composición conforme a la reivindicación 7 u 8, **caracterizada** porque contiene 40 a 90% en peso del compuesto organosilícico y 1 a 10% en peso del endurecedor conforme a alguna de las reivindicaciones 1 a 6.
10. Uso de una composición conforme a la reivindicación 7, 8 ó 9 como agente de obturación, adhesivo o agente de recubrimiento.