

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) PI 0715742-8 A2



(22) Data de Depósito: 30/08/2007
(43) Data da Publicação: 16/07/2013
(RPI 2219)

(51) Int.Cl.:
C08L 83/08
C09J 183/08

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE SILICONE

(30) Prioridade Unionista: 30/08/2006 EP 06 119744.8

(73) Titular(es): Sika Technology AG

(72) Inventor(es): Alexander Djurdjevic, Boris Kranjcevic, Davide Bianchi, Uwe Bankwitz

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigbler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007059022 de 30/08/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/025812 de 06/03/2008

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE SILICONE. A presente invenção refere-se a composições de silicone que compreendem ao menos um polidiorganossiloxano terminado em cetoximossilano e também ao menos um alcoxissilano. Essas composições são reticuladas neutramente e combinam um baixo odor com alta aderência e boa estabilidade de armazenamento.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO DE SILICONE**".

Campo da Invenção

5 A presente invenção refere-se ao campo das composições de silicone.

Descrição da Técnica Antecedente

Os silicones são composições conhecidas usadas há muito tempo como selantes. Os silicones de um componente reagem à umidade e curam sob a influência de água. Na técnica anterior, tais composições de
10 silicone são compostas de polidiorganossiloxanos e um reticulador.

De acordo com o grupo de saída e a espécie que é liberada na cura, uma distinção é feita entre as composições de silicone reticuladas neutramente ou acidamente.

As composições de silicone reticuladas acidamente contêm, por
15 exemplo, grupos aciloxissilano, que desprendem ácidos carboxílicos na reticulação. Uma desvantagem com estes sistemas de reticulação, entretanto, é que o odor do ácido carboxílico formado na reticulação é frequentemente percebido como uma perturbação. A patente EP-A-1 342 742 descreve um material de polissiloxano que compreende polissiloxanos terminados em
20 grupo aciloxissilano e também um reticulador alcoxissilano. As composições de silicone acidamente reticuladas desse tipo são desvantajosas, entretanto, visto que na adição ao odor desagradável, o ácido carboxílico formado pode levar a problemas no caso de usar substratos particulares, tais como metais ou concreto, por exemplo. Ademais, as composições de silicone desse tipo
25 também têm problemas em termos de estabilidade de armazenamento.

As composições de silicone neutramente reticuladas contêm, por exemplo, grupos cetoximossilano ou alcoxissilano.

As composições de silicone baseadas em alcoxissilano têm a grande desvantagem de exibirem uma estabilidade de armazenamento dimi-
30 nuída e certas deficiências na aderência em diferentes substratos.

Por exemplo, a patente EP-A-384 609 descreve um polissiloxano terminado em hidroxila que é reticulado com alcóxi- ou alcoxialcóxi-sila-

nos e é composto diretamente. Uma composição de silicone desse tipo, entretanto, tem certas desvantagens: por exemplo, o fato de que a hidrólise de grupos alcoxissilano é relativamente lenta e, em comparação às composições de silicone reticulado em oxima, exibe uma taxa de cura relativamente baixa, uma estabilidade de armazenamento relativamente baixa, e deficiência na aderência.

A patente EP-A-0 543 615 descreve as composições de silicone que compreendem polissiloxano terminado em hidroxila e compreendem as cetoximo-silanos como reticuladores, e são compostas diretamente. As composições de silicone desse tipo, apesar de sua estabilidade de armazenamento aperfeiçoada e aderência, no entanto, têm um odor muito forte, causado pelo odor intenso de cetoxima formada na reticulação. A grande quantidade formada de cetoximas é também desvantajosa já que as cetoximas, especialmente a frequentemente encontrada metil etil de cetoxima (MEKO), são consideradas prejudiciais à saúde e conseqüentemente em tais composições de silicone, sob os fornecimentos aplicáveis na União Européia (UE), são categorizadas como "Xn" e precisam ser classificadas com a expressão de risco "R40" (evidência limitada de efeito carcinogênico).

O uso de polissiloxanos terminados em alcóxi em conjunto com os reticuladores alcoxissilano é descrito em DE-C-195 07 416, por exemplo. Lá, devido à adição de compostos de fósforo, a fraca aderência e a estabilidade de armazenamento de polissiloxanos puramente terminados em alcóxi são aperfeiçoadas. O aperfeiçoamento, entretanto, é de extensão limitada e é ainda significativamente pior do que as composições reticuladas em cetoxima. Além disso, elas frequentemente exibem grandes problemas com relação à cura, que deve ser considerada como uma grande desvantagem particularmente no caso de aplicações de alta construção.

Sumário da Invenção

É um objetivo da presente invenção, no entanto, superar as desvantagens da técnica anterior e, em particular, fornecer uma composição de silicone reticulado neutramente que exibe um baixo odor em conjunto com aderência eficaz e uma boa estabilidade de armazenamento.

Surpreendentemente, foi possível alcançar esse objetivo com uma composição de silicone de acordo com a reivindicação 1.

A preparação das composições de silicone não envolve condições e/ou aparelhos de reação complicados. Assim, em particular, os polidiorganossiloxanos terminados em cetoximossilano podem ser preparados de forma muito simples por meio de uma rápida reação química em temperatura ambiente. Essa preparação rápida e simples representa assim grandes vantagens econômicas e ambientais.

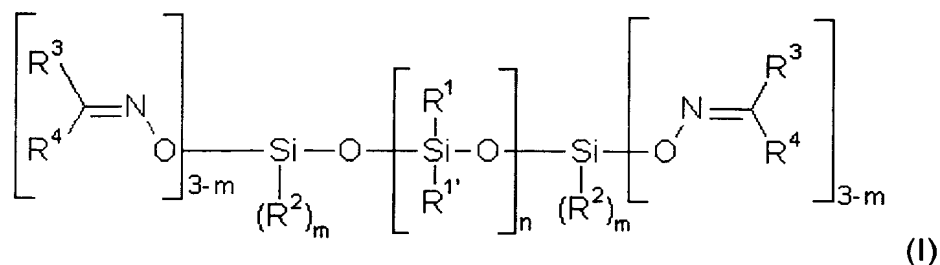
Em particular sabe-se que, em uma modalidade da invenção, o polidiorganossiloxano terminado em cetoximossilano pode ser formado no local e, portanto, representa um método de preparação muito eficaz.

De forma muito surpreendente, ao invés dos grupos cetoximossilanos na composição de silicone, o odor, na aplicação e na cura, é somente prejudicado levemente em comparação às composições de silicone baseadas puramente em alcoxissilano, isto é, composições de silicone que são livres de grupos cetoximossilanos. Simultaneamente, essas composições de silicone exibem excelente estabilidade de armazenamento e aderência, comparável com as composições de silicone conhecidas reticuladas puramente em oxima, mas sem exibir suas vantagens de grande quantidade de cetoximas formadas na reação. Isso possibilita, conseqüentemente, que as composições de silicone exibam grandes vantagens sob o ponto de vista ambiental e de saúde.

Descrição Detalhada das Modalidades Preferenciais

A presente invenção refere-se a composições de silicone. A composição de silicone compreende:

(a) ao menos um polidiorganossiloxano terminado em cetoximossilano da fórmula geral (I)



onde

R^1 e $R^{1'}$ são cada um independentemente uma alquila ou alquenila não-substituída ou substituída ou radical arila, preferencialmente metila;

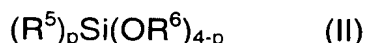
5 R^2 é independentemente em cada ocorrência uma alquila ou alquenila não-substituída ou substituída ou radical arila;

R^3 e R^4 são cada um radical arila;

n representa valores de 20 a 3000, preferencialmente valores de 100 a 1600;

e m é ou 0 ou 1; e

10 (b) ao menos uma alcoxissilano da fórmula geral (II)



onde

R^5 independentemente em cada ocorrência é uma alquila ou alquenila não-substituída ou substituída ou radical arila ou um radical da fórmula $-(R^7-O)_q-R^8$, preferencialmente vinila ou metila;

15 R^6 independentemente em cada ocorrência é H ou é um radical alquila;

R^7 é um alquilenos, mais particularmente um $(C_2 - C_4)$ alquilenos;

R^8 é um radical alquila,

e p é ou 0 ou 1, e q representa um valor entre 1 e 5.

20 R^1 e $R^{1'}$ são em particular metila, etila, propila, vinila, alila, trifluorometila ou fenila. Os radicais R^1 e $R^{1'}$ são preferencialmente idênticos. Preferencialmente eles são cada um grupo metila.

R^2 é, em particular, fenila, vinila ou metila. R^2 é preferencialmente vinila ou metila.

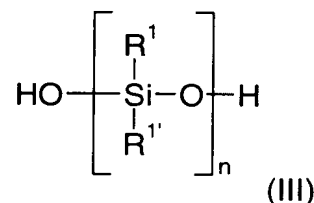
25 Os radicais alquila representados por R^3 e R^4 são preferencialmente radicais alquila C_1 a C_6 ramificados ou não-ramificados. R^3 e R^4 são preferencialmente metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila ou isobutila. Preferência particular é dada àqueles casos nos quais R^3 é metila e R^4 é metila, etila ou isobutila. Mais preferencialmente, R^3 é metila e R^4 é etila.

30 Na fórmula (I), m é ou 0 ou 1. Consequentemente, a fórmula (I) tem de 4 a 6 grupos cetoximo. Se $m > 1$, as propriedades mecânicas das

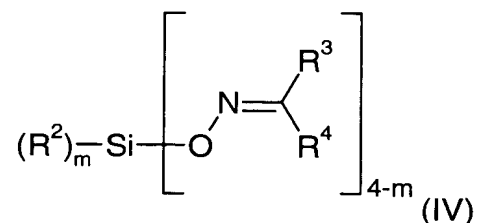
composições de silicone curadas são adversamente afetadas em tal extensão que elas são inadequadas para aplicação como um selante e/ou adesivo. É considerado particularmente preferencial que m represente o valor de 0.

5 O peso molecular (M_n) do polidiorganossiloxano terminado em cetoximossilano da fórmula geral (I) está preferencialmente entre 2.000 e 200.000 g/mol, em particular entre 10.000 e 100.000 g/mol.

Os polidiorganossiloxanos terminados em cetoximossilano da fórmula geral (I) são obtidos em particular reagindo-se ao menos um polidiorganossiloxano terminado em hidróxi da fórmula geral (III)



com ao menos um cetoximossilano da fórmula geral (IV)



Os polidiorganossiloxanos terminados em hidróxi da fórmula (III) são conhecidos e amplamente disponíveis. Esses compostos da fórmula (III) têm preferencialmente em 25°C uma viscosidade entre 100 e 500.000 mPas, em particular, entre 1.000 e 350.000 mPas, mais preferencialmente, entre 5.000 e 100.000 mPas. Sua preparação é convencional, como mencionado, por exemplo, em EP-A-0 384 609.

Os cetoximossilanos da fórmula geral (IV) podem ser preparados, por exemplo, a partir das cetoximas correspondentes $\text{OH}-\text{N}=\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)$ e os alcóxilanos $(\text{R}^2)_m-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_{4-m}$ ou os clorossilanos $(\text{R}^2)_m-\text{Si}-(\text{Cl})_{4-m}$, como descrito em DE-A-41 41 552, por exemplo. Preferência é dada a metiltris(metil-etil-cetoximo)silano, feniltris(metil-etil-cetoximo)silano, viniltris(metil-etil-cetoximo)silano ou metiltris(isobutil-cetoximo)silano. Preferência particular é dada a metiltris(metil-etil-cetoximo)silano, viniltris(metil-etil-cetoximo)si-

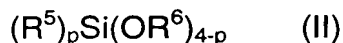
lano, e metiltris(isobutil-cetoximo)silano. Os cetoximossilanos desse tipo são amplamente disponíveis comercialmente, como, por exemplo, a partir de ABCR GmbH & Co, Alemanha, ou a partir de Hanse-Chemie, Alemanha.

5 A reação do polidiorganossiloxano terminado em hidróxi da fórmula (II) com o cetoximossilano da fórmula (IV) ocorre tipicamente em temperatura ambiente, em particular, em um excesso estequiométrico do cetoximossilano. É preferencial usar um excesso molar de 3 a 5 vezes do cetoximossilano da fórmula (IV). O fim dessa reação de conversão pode ser determinado por um teste "Titanal". Nesse teste a amostra é obtida e misturada
10 com tetrapropoxititanato. A formação de um gel mostra que os silanóis estão ainda presentes e, portanto, essa reação ainda não está completa. Pode ser vantajoso ao polidiorganossiloxano terminado em hidróxi da fórmula (III) estar presente em um plastificante ou diluente. Em uma modalidade, tal plastificante ou diluente é um fluido de silicone, mais particularmente, um polidiorganossiloxano terminado em trimetilsilila. O uso de tais plastificantes ou dilu-
15 entes é especialmente vantajoso para os polidiorganossiloxanos terminados em hidróxi de viscosidade relativamente alta, em particular, com valores para n de mais de 1.000, em particular, de mais de 2.000.

É preferencial que essa reação ocorra em um período curto. A
20 taxa dessa reação é dependente de R^2 e aumenta de metila através de fenila até vinila.

Os polidiorganossiloxanos terminados em cetoximossilano da fórmula geral (I) podem ser usados diretamente após a sua preparação para a preparação da composição de silicone, ou armazenados antes de serem
25 usados. De fato, na ausência de umidade e quando armazenados em temperatura ambiente, os polidiorganossiloxanos terminados em cetoximossilano da fórmula geral (I) são estáveis por um longo tempo. Concluiu-se, entretanto, que a estabilidade de armazenamento é também dependente de R^2 . Ela aumenta na sequência metila > fenila > vinila. A seleção R^2 = metila é
30 muito vantajosa, em particular, em função da disponibilidade e por razões de custos, sem que a estabilidade de armazenamento seja inadequada para a maioria das aplicações.

As composições de silicone compreendem ao menos um alco-
xissilano da fórmula geral (II)



Os alcoxissilanos adequados são trialcóxissilanos e tetraalco-
xissilanos. Os dialcoxissilanos e os monoalcoxissilanos são inadequados,
5 visto que quando a composição correspondente é curada, sua reticulação é
inadequada ou nula e eles, portanto, levam às propriedades mecânicas que
são inadequadas para uso como um selante e/ou adesivo.

A adequabilidade como R^5 é possuída em particular por radicais
alquila C_1 a C_6 , especialmente metila e etila, vinila ou fenila.

10 É vantajoso se o alcoxissilano da fórmula (II) tem uma alta reati-
vidade. Por essa razão, R^6 é preferencialmente metila em relação à etila.
Também por essa razão, vinila é preferencial com relação à metila. No caso
de tetraalcoxissilanos, tetraetoxissilano é preferencial em relação ao tetra-
metoxissilano em moagens toxicológicas. A menor reatividade não é aqui
15 igualmente um problema em consideração à funcionalidade mais elevada.

O alcoxissilano da fórmula (II) é mais preferencialmente viniltri-
metoxissilano ou tetraetoxissilano ou uma mistura desses.

Os alcoxissilanos podem também estar na forma totalmente hi-
drolisada (todos os $R^6 = H$) ou parcialmente hidrolisada (uma parte de todos
20 $R^6 = H$). Os alcoxissilanos que já foram (parcialmente) hidrolisados são al-
tamente reativos e conseqüentemente, sob certas circunstâncias, podem ser
muito vantajosos para usar tais alcoxissilanos. Está também claro aos ver-
sados na técnica que os oligômeros de siloxano também, especialmente dí-
meros ou trímeros, os quais podem ser formados por condensação de tais
25 alcoxissilanos (parcialmente) hidrolisados contendo silanol, com formação de
ligação de siloxano (Si-O-Si), podem ser empregados.

A composição de silicone pode compreender, aonde apropriado,
constituintes adicionais também.

Os constituintes adicionais desse tipo são os plastificantes, cata-
30 lisadores, cargas inorgânicas e/ou orgânicas, aceleradores de cura, pigmen-
tos, promotores de aderência, assistentes de processamento, reguladores

reológicos, corantes, inibidores, estabilizantes em calor, antiestáticos, retardadores de chama, biocidas, ceras, agentes de controle de fluxo, agentes tixotrópicos, e outros aditivos e materiais brutos que são comuns e são conhecidos pelas pessoas versadas na técnica. Preferencialmente, a composição de silicone, além de ao menos um polidiorganossiloxano terminado em cetoximossilano da fórmula geral (I) e ao menos um alcoxissilano da fórmula geral (II), compreende adicionalmente ao menos um plastificador, ao menos um catalisador, e ao menos uma carga.

Particularmente adequados como plastificantes são os polidiorganossiloxanos terminados em trialkilsilila, especialmente os polidiorganossiloxanos terminados em trimetilsilila. Preferência é dada aos polidiorganossiloxanos terminados em trimetilsilila que têm viscosidades entre 0,01 e 10 Pas. As viscosidades entre 0,1 e 1 Pas são particularmente preferenciais. É, entretanto, também possível usar os polidiorganossiloxanos terminados em trimetilsilila nos quais alguns dos grupos metila foram substituídos por outros grupos orgânicos tais como fenila, vinila ou trifluoropropila, por exemplo. Embora os polidiorganossiloxanos terminados em trimetilsilila lineares sejam usados com preferência particular como plastificadores, é possível também usar aqueles compostos que são ramificados e que ocorrem através do uso, em produtos de partida que servem para a preparação dos plastificantes, de pequenas quantidades de silanos tri- ou tetra-funcionais. É também possível, entretanto, ao invés dos plastificantes de polissiloxano, usar até, tipicamente, 25% do peso, baseado no peso total da composição de silicone, de outros compostos orgânicos, tais como certos hidrocarbonetos ou misturas de hidrocarboneto, por exemplo, os plastificantes. Tais hidrocarbonetos podem ser aromáticos ou alifáticos. Quando se faz a seleção, é vantajoso assegurar que esses hidrocarbonetos tenham uma baixa volatilidade e compatibilidade suficiente com os polissiloxanos terminados em cetoximossilano.

De modo a alcançar uma taxa de reticulação suficientemente alta é preferencial que se use catalisadores, em particular, em uma quantidade de 0,01% a 5% do peso, baseado no peso total da composição de silicone. Os catalisadores típicos são compostos de organotina, preferencialmente os

compostos de dialquil estanho, tal como o dilaurato ou diacetato de dibutil estanho, por exemplo, e/ou compostos de titânio, tal como titanato de tetraisopropila ou de tetrabutila, ou quelatos de titânio. As misturas de catalisadores também podem ser usadas.

5 Para alcançar as propriedades mecânicas definidas, é possível usar cargas inativas ou ativas. As cargas preferenciais tendo uma grande área de superfície específica são a sílica defumada ou carbonato de cálcio revestido ou precipitado, especialmente o carbonato de cálcio revestido com ácido esteárico. Ademais, é possível usar cargas com uma pequena área de
10 superfície específica como extensores. Com cargas ativas, ocorrem interações químicas ou físicas com o polímero, com cargas inativas, elas não ocorrem, ou ocorrem somente em uma extensão menor. O uso é feito em particular de carbonatos de cálcio, silicatos de alumínio, quartzo triturado finamente, terra diatomácea, óxidos de ferro, etc. Preferência é dada neste contexto a carbonato de cálcio triturado. Em uma modalidade particularmente
15 preferencial, a composição de silicone compreende sílica defumada como uma carga. Em uma modalidade particularmente preferencial, as misturas de sílica defumada e carbonato de cálcio são usadas como uma carga.

Os promotores de aderência particularmente adequados são os
20 alcoxissilanos, que são preferencialmente substituídos por grupos funcionais. O grupo funcional é, por exemplo, uma aminopropila, grupo glicidiloxipropila ou mercaptopropila. Os grupos amino-funcionais são preferenciais. O grupo alcóxi do silano é geralmente um grupo metóxi ou etóxi. Preferência particular é dada a aminopropiltrimetoxissilano, 3-aminopropiltrimetoxissilano, 3-(2-aminoetil)aminopropiltriethoxissilano, e 3-mercaptopropiltriethoxissilano. É também possível usar uma mistura de promotores de aderência. A
25 proporção de tais promotores de aderência está, em particular, entre 0,1% e 5% do peso, em particular entre 0,5% e 2% do peso, com base no peso total da composição de silicone não curada.

30 Está claro para a pessoa versada na técnica que, quando se usam os silanos, há sempre a possibilidade de que, dependendo da umidade e das condições, possa haver siloxanos adicionais presentes na compo-

sição de silicone também. Assim, por exemplo, as reações de condensação de alcoxissilano (parcialmente) hidrolisado ou componentes de cetoximossilano podem formar os siloxanos, levando possivelmente, por sua vez, a siloxanos oligoméricos, em particular, a siloxanos diméricos ou triméricos. São possíveis não somente os siloxanos oligoméricos lineares, mas também os cíclicos e ramificados. Habitualmente, entretanto, é de grande vantagem se a quantidade desses siloxanos oligoméricos não exceder um certo grau.

A quantidade de polidiorganossiloxano terminado em cetoximossilano da fórmula geral (I) está, para as composições de silicone sem cargas, preferencialmente entre 99% e 50% do peso, em particular entre 95% e 60% do peso, e, para composições de silicone com cargas, está entre 97% e 10% do peso, em particular entre 90% e 25% do peso, com base em cada caso no peso total da composição de silicone não curada.

A quantidade de alcoxissilanos da fórmula geral (II) está preferencialmente entre 0,5% e 10% do peso, em particular entre 1% e 5% do peso, com base no peso do polidiorganossiloxano terminado em cetoximossilano da fórmula geral (I).

Se a composição de silicone compreende uma carga, a quantidade de todas as cargas está vantajosamente entre 5% e 70% do peso, em particular, entre 10% e 55% do peso, com base no peso total da composição de silicone não curada.

A composição de silicone pode ser preparada contínua ou descontinuamente através dos métodos que são conhecidos pelas pessoas versadas na técnica, e usando aparelho conhecido. De modo a obter os casos de reticulação indesejada, dever-se-ia assegurar que os materiais brutos empregados, e também o aparelho, são secos tanto quanto possível antes do uso, sendo idealmente livre de água, e essa preparação ocorre sob vácuo ou gás inerte, tal como nitrogênio, por exemplo.

Em uma modalidade da invenção, o polissiloxano terminado em cetoximossilano é preparado no local. Nesse caso é também possível adicionar uma mistura de cetoximossilano da fórmula (IV) e alcoxissilano da fórmula (II) ao polissiloxano terminado em hidróxi da fórmula (III) em tempe-

ratura ambiente. Devido às condições de reação e reatividades, o polissiloxano terminado em cetoximossilano da fórmula (I) é formado em particular. A preparação no local é muito vantajosa, visto que pode ser executada muito rapidamente, simplesmente e de forma barata, e não exige aparelho específico ou condições de reação ou catalisadores adicionais.

Após a composição de silicone ter sido preparada, ela pode ser dispensada em tambores, baldes, bolsas ou cartuchos. Os recipientes são vantajosamente secos e são fabricados em particular a partir de materiais que têm uma alta resistência à difusão com relação à água e ao vapor de água. Veladas de forma impermeável, tais composições de silicone são estáveis em armazenamento: em outras palavras, elas são armazenadas por um período de tipicamente vários meses até um ano ou mais sem alterar suas propriedades de desempenho ou suas propriedades após a cura a qualquer extensão relevante a serviço. Habitualmente, a mudança no tempo de cura ao toque é empregada como uma medida da estabilidade de armazenamento.

A composição de silicone é curável em umidade. Os grupos cetoximossilano de polidiorganossiloxanos terminados em cetoximossilano da fórmula geral (I) e os grupos alcoxissilanos do alcoxissilano da fórmula geral (II) reagem com água, passando por hidrólise para formar os grupos silanol (Si-OH). Os grupos silanol formados condensam, por sua vez, para formar os grupos siloxano (Si-O-Si), onde, devido à funcionalidade dos ingredientes empregados, a composição passa por reticulação. O alcoxissilano da fórmula (II) atua aqui como um reticulador.

A água necessária para esse processo é, em particular, umidade, especialmente na forma de umidade atmosférica.

Uma composição de silicone desse tipo é também referida como uma borracha de silicone RTV-1 (borracha de silicone vulcanizada em temperatura ambiente de um componente).

O sistema de um componente particularmente preferencial (RTV-1) é um no qual o selante de silicone e/ou o adesivo de silicone polimeriza em temperatura ambiente sob a influência de umidade, mais particu-

larmente, de umidade atmosférica, a reticulação ocorrendo através da condensação de grupos SiOH para formar as ligações de Si-O-Si.

5 Neste contexto, surgiu que as composições de silicone exibem uma grande vantagem sob o ponto de vista de saúde e ambiental, já que elas contêm muito pouca cetoxima livre ($< 1\%$). Como um resultado disso, torna-se possível formular as composições de silicone que são vantajosas a partir de um ponto de vista de rotulação, mas que, todavia, exibem as vantagens dos sistemas de cetoximossilano.

10 Os métodos adequados para aplicar a composição de silicone são, por exemplo, sua aplicação a partir de cartuchos comerciais padrão, que para aplicações relativamente em pequena escala são preferencialmente operadas manualmente. A aplicação por meio de ar comprimido a partir de um cartucho comercial padrão ou a partir de um tambor ou balde por meio de uma bomba de transporte ou extrusora, onde apropriado por meio de um robô de aplicação, é igualmente possível. Tais modos de aplicação
15 são preferenciais, em particular, em aplicações na fabricação industrial ou em aplicações de larga escala.

A composição de silicone encontra uso, em particular, como um selante e/ou adesivo.

20 Um aspecto adicional da invenção considera um método de selagem. Ele compreende as seguintes etapas:

- aplicar uma composição de silicone como descrita acima entre um substrato **S1** e um substrato **S2**,

25 - curar a composição de silicone através de contato com umidade.

Os substratos **S1** e **S2** são aqui iguais ou diferentes um do outro.

30 As composições de silicone são notáveis em um espectro muito amplo de substratos **S1** e **S2** para os quais eles são adequados como um selante. Em particular, ao menos um dos substratos, **S1** e **S2**, é vidro, cerâmica de vidro, concreto, cimento, tijolo, telha, cerâmica, gesso, uma pedra natural tal como granito ou mármore; um metal ou uma liga tal como alumí-

nio, aço, metal não ferroso, metal galvanizado, madeira, plásticos tais como o PVC, policarbonato, PMMA, poliéster, resina epóxi, revestimento em pó, esmalte, uma tinta e ou acabamento, mais particularmente um acabamento automotivo.

- 5 A composição de silicone encontra aplicação, em particular, na fabricação industrial, especialmente na indústria automotiva e nos artigos de uso cotidiano, e também na construção, mais particularmente na construção e engenharia civil.

10 Os artigos que compreendem as composições de silicone curadas do tipo descrito acima são então, em particular, uma estrutura de construção, um produto industrial ou um meio de transporte, mais particularmente uma construção, uma parte dessa.

15 Uma enumeração exemplificada de tais artigos inclui casas, fachadas de vidro, janelas, banheiros, cozinhas, tetos, pontes, túneis, estradas, automóveis, caminhões, veículos ferroviários, ônibus, navios, espelhos, placas, canais, eletrodomésticos, utensílios domésticos, lavadoras de louças, e máquinas de lavar roupa.

Exemplos

Preparação de polidiorganossiloxanos terminados em cetoximossilano

20 100 partes de massa de Polímero FD-20 (Wacker Chemie, Alemanha) (polidimetilsiloxano terminado em α,ω -dihidróxi, viscosidade de 20 Pas (25°C)) (DHPS) foram agitadas junto com 5,8 partes de massa de vinil-tris(metil-etil-cetoximo)silano em um misturador planetário sob nitrogênio a 25°C por 15 minutos. O teste "Titanal" mostrou que não havia mais qualquer
25 polidimetilsiloxanos terminado em hidróxi presente e que a reação foi completada. Nem são mais detectáveis qualquer uma das sinais de silanol (3.400 cm^{-1}) no espectro IR.

O polidiorganossiloxano terminado em cetoximossilano **KPS01** formado é um líquido claro. Seu espectro FTIR é mostrado na figura 1.

Cessão de banda: 2962 cm^{-1} valência de CH, as, CH_3
 2905 cm^{-1} valência de CH, sy, CH_3
 1411 cm^{-1} deformação de CH, as, CH_3
 1258 cm^{-1} deformação de CH, sy, CH_3
 1009 cm^{-1} valência de Si-O, as, Si-O-Si
 786 cm^{-1} valência de Si-C, as, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$

O polidiorganossiloxano terminado em cetoximossilano **KPS02** foi preparado da mesma forma, mas usando 5,8 partes de massa de metiltris(metil-etil-cetoximo)silano ao invés de viniltris(metil-etil-cetoximo)silano.

5 Preparação de polidiorganossiloxano terminado em alcoxissilano (**APS01**)

100 partes de massa de Polímero FD-20 (Wacker Chemie, Alemanha) (polidimetilsiloxano terminado em α,ω -dihidróxi, viscosidade de 20 Pas (25°C)) (DHPS) foram aquecidas a 70°C em um misturador planetário sob nitrogênio. Subsequentemente, uma mistura de 5,8 partes de massa de viniltrimetoxissilano e 0,03 parte de massa de hidrato de acetilacetato de zinco é adicionado lentamente e a mistura é agitada a 60°C por uma hora. O teste "Titanal" mostrou que não existia mais qualquer uma das polidimetilsiloxanos terminados em hidróxi presentes e que a reação foi completada.

Preparação de Composições de Silicone

15 As 105,8 partes preparadas acima de polidiorganossiloxano terminado em cetoximossilano **KPS01** e **KPS02** foram misturadas com o alcoxissilano determinado na tabela 1 e também, subsequentemente, com 10 partes de massa de sílica defumada tendo uma área de superfície BET de 150 m^2/g , e os dois componentes foram completamente homogeneizados. Após a mistura sob vácuo por 15 minutos, 0,05 parte de massa de diacetato de dibutil estanho ("**DBTDA**") foi adicionada, seguido pela mistura sob vácuo por mais 5 minutos. As composições de silicone resultantes de **B1** a **B4** foram dispensadas em cartuchos de alumínio de impermeáveis à umidade.

25 O exemplo comparativo **Ref. 1** foi preparado da mesma forma que as composições **B1** a **B4**, com a diferença de que a mistura de cetoxi-

mossilanos, sem a adição de alcoxissilanos, foi adicionada diretamente ao polidimetilsiloxano terminado em α,ω -dihidróxi.

5 O exemplo comparativo **Ref. 2** foi preparado da mesma forma que o exemplo comparativo **Ref. 1**, com a diferença de que os alcoxissilanos foram ao invés dos cetoximossilanos. Entretanto, a composição endurecida dentro de um período curto de tempo após a adição do catalisador.

O exemplo comparativo **Ref. 3** foi preparado da mesma forma que, por exemplo, **B1**, com a diferença que o polissiloxano terminado em alcoxissilano **APS01** foi usado ao invés do polissiloxano terminado em cetoximossilano **KPS01**.

10

	B1	B2	B3	B4	Ref.1	Ref.2	Ref.3
KPS01	105,8	105,8	105,8				
KPS02				105,8			
APS01							105,8
DHPS					100	100	
Metiltris(metil-etil-cetoximo)silano					5,8		
Vinitris(metil-etil-cetoximo)silano					5,8		
Vinitrimetoxissilano	5,8			5,8		5,8	5,8
Tetraetoxissilano		5,8					
Metiltrimetoxissilano			5,8			5,8	
Sílica defumada	10	10	10	10	10	10	10
DBTDA	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

Tabela 1 - Composições de silicone (as figuras são partes de massa).

Descrição dos Métodos de Teste

Aderência: Teste de Microesfera

Para testar a aderência, a respectiva composição foi aplicada na forma de uma microesfera (150 mm de comprimento, 15 mm de largura e 6 mm de altura) a partir de um cartucho ao respectivo substrato (placa) que, em cada caso, foi limpa antecipadamente através da secagem de uma tela ensopada com Sika®Cleaner-205 e deixada evaporar por 5 minutos. O substrato revestido com a microesfera foi então armazenado por 7 dias sob condições padrão ($23\pm 1^{\circ}\text{C}$, $50\pm 5\%$ de umidade relativa), após o qual a aderência foi testada. Para testar a aderência, a microesfera curada foi cortada em uma extremidade exatamente acima da superfície do substrato (face de aderência). A extremidade cortada da microesfera foi segurada na mão e então puxada com cuidado e lentamente do substrato, com a ação de descolar-se na direção da outra extremidade da microesfera. Se no curso dessa operação, a aderência foi suficientemente forte que a extremidade da microesfera foi rosqueada para ser retirada sob tração, um cortador foi usado para aplicar um corte perpendicular à direção da tração na microesfera, abaixo até a superfície nua do substrato, e desta forma, uma seção da microesfera foi separada. Cortes desse tipo foram repetidos se necessário no curso de tração adicional em intervalos de 2 a 3 mm. Dessa forma, uma microesfera inteira foi descolada do substrato. As propriedades de aderência foram avaliadas com base no selante curado que permanece na superfície do substrato após a microesfera ter sido removida (fratura coesiva), mais especificamente através de uma estimativa do componente coesivo da face de aderência, em porcentagem.

Substratos usados:

Vidro plano	Planilux de Saint-Gobain Glass, França
Eloxal	Dark bronze, da SCHÜCO, Alemanha
Material de aço inoxidável N° 1.457, polido com grau 180, Thyssen-Krupp Alemanha	
PVC	RauPren 1406, estabilizado por Ca/Zn, Rehau, Alemanha
Alumínio revestido por pó ("Al _{PB} ")	Interpon D2525, osso branco, AKZO Italia.

Odor

O odor foi avaliado cheirando-se durante a aplicação ("O_{app}") ou durante a cura (após 1 dia) ("O_{cur}"). O odor foi estimado por dois indivíduos independentes de acordo com uma escala de 0 (sem cheiro) a 10 (mau odor extremo).

Tempo de Cura ao Toque ("SOT")

O tempo de cura ao toque foi medido como segue. Depois de 1 dia após a preparação da composição, uma microesfera de composição de silicone foi aplicada a partir de um cartucho a uma película de polietileno e retirada com uma espátula para formar uma camada de aproximadamente 3 mm de espessura. A superfície dessa microesfera foi tocada com cuidado com o dedo em intervalos regulares. O tempo de cura ao toque foi o período de tempo que passou a partir da aplicação da composição de silicone até o tempo no qual a composição de silicone não mais aderiu ao dedo.

O tempo de cura ao toque após armazenamento artificial ("SOT_{70°C}") foi feito exatamente da mesma forma, exceto que a composição de silicone foi armazenada no cartucho a 70°C por 7 dias e resfriada a 23°C por 1 dia antes da aplicação.

20 Propriedades Mecânicas

A resistência à tração ("TS"), extensão de ruptura ("BE") (isto é, a extensão em força máxima), e a tensão em extensão de 50% ("ST_{50%}") foram medidas de acordo com DIN 53 504 em espécimes S2 que foram armazenados a 23°C e 50% de umidade relativa por 7 dias, usando uma velocidade de medição de 200 mm/min em uma máquina de tração Zwick/Roell

5 Z005. Os valores relatados são os valores médios de 5 espécimes. Um procedimento similar foi executado com a composição de silicone que foi armazenada antecipadamente no cartucho a 70°C por 7 dias. As propriedades mecânicas assim determinadas carregam o índice de "70°C" em sua identificação na tabela 2.

Estabilidade de Armazenamento

10 A estabilidade de armazenamento foi estimada comparando-se o tempo de cura ao toque (SOT) com o tempo de cura ao toque após o armazenamento aquecido ($SOT_{70^{\circ}C}$). Uma relação de $SOT_{70^{\circ}C} / SOT \leq 2$ e $SOT_{70^{\circ}C} / SOT > 0,5$ corresponde a uma estabilidade de armazenamento em temperatura ambiente de ao menos 6 meses. As composições de silicone desse tipo são qualificadas como "boas". Uma relação de $SOT_{70^{\circ}C} / SOT$ entre 2 e 2,5 é aceitável e é identificada como "acc". Se $SOT_{70^{\circ}C}$ não é mais do que $\pm 20\%$ diferente de SOT , uma estabilidade de armazenamento de mais
15 de 6 meses em temperatura ambiente é provável, e as composições de silicone desse tipo são julgadas como sendo "muito boas".

Resultados

20 Os resultados da tabela 2 mostram que as composições de silicone da invenção exibem boas propriedades com relação à aderência e aos valores mecânicos e que elas são distinguidas por um odor vantajoso.

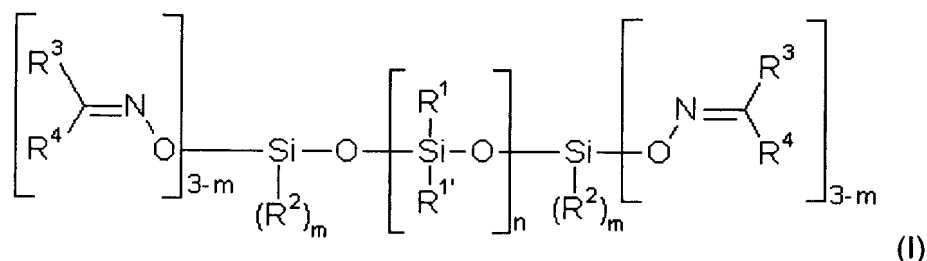
Aderência	B1	B2	B3	B4	Ref.1	Ref.3
Vidro	100	100	100	100	100	0
Eloxiado	100	100	100	100	100	0
Aço inoxidável	100	100	100	100	100	0
PVC	100	100	100	100	100	0
Al/PB	100	100	100	100	100	0
SOT [min]	30	30	30	35	35	não curado
SOT _{70°C} [min]	60	60	55	40	40	não curado
Estabilidade de armazenamento	boa	boa	muito boa	muito boa	muito boa	Não determinável
TS [MPa]	1,50	1,90	1,70	1,54	1,54	Não determinável
TS _{70°C} [MPa]	1,00	0,84	1,72	1,87	1,41	Não determinável
BE [%]	315	426	363	552	666	Não determinável
BE _{70°C} [%]	526	604	336	371	260	Não determinável
ST _{50%} [MPa]	0,45	0,40	0,43	0,30	0,19	Não determinável
ST _{70°C 50%} [MPa]	0,18	0,11	0,47	0,50	0,52	Não determinável
O _{app}	3	3	3	3	8	2
O _{cur}	3	3	3	3	8	Não determinável

Tabela 2 - Resultados do teste das composições de silicone

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de silicone compreendendo:

(a) ao menos um polidiorganossiloxano terminado em cetoxi-
mossilano da fórmula geral (I)



5 onde

R^1 e $\text{R}^{1'}$ são cada um independentemente uma alquila ou alque-
nila não-substituída ou substituída ou radical arila, preferencialmente metila;

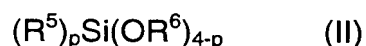
R^2 é independentemente em cada ocorrência uma alquila ou al-
quenila não-substituída ou substituída ou radical arila;

10 R^3 e R^4 são cada um radical arila;

n representa valores de 20 a 3000, preferencialmente valores de
100 a 1600;

e m é ou 0 ou 1; e

(b) ao menos uma alcoxissilano da fórmula geral (II)



15 onde

R^5 independentemente em cada ocorrência é uma alquila ou al-
quenila não-substituída ou substituída ou radical arila ou um radical da fór-
mula $-(\text{R}^7-\text{O})_q-\text{R}^8$,

onde

20 R^7 é um alquileno, mais particularmente um $(\text{C}_2 - \text{C}_4)$ alquileno;

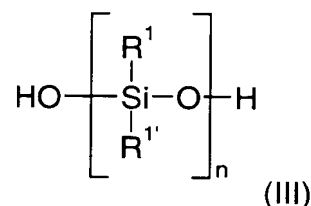
R^8 é um radical alquila, e q representa um valor entre 1 e 5,
preferencialmente metila ou vinila;

R^6 independentemente em cada ocorrência é H ou é um radical
alquila, e p é ou 0 ou 1.

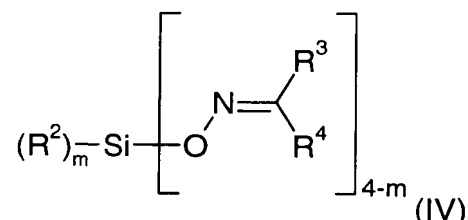
25 2. Composição de silicone, de acordo com a reivindicação 1, ca-
racterizada pelo fato de que o polidiorganossiloxano terminado em cetoxi-

mossilano da fórmula geral (I) é obtido reagindo-se:

ao menos um polidiorganossiloxano terminado em hidróxi da fórmula geral (III)



com ao menos um cetoximossilano da fórmula geral (IV)

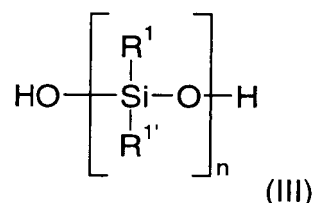


- 5 3. Composição de silicone, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, caracterizada pelo fato de que $\text{R}^1 = \text{R}^{1'}$, mais particularmente $\text{R}^1 = \text{R}^{1'} = \text{metila}$.
4. Composição de silicone, de acordo com qualquer uma dasdas reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que R^2 é metila, ou vini-
10 la, ou é fenila.
5. Composição de silicone, de acordo com qualquer uma dasdas reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que $m = 0$.
6. Composição de silicone, de acordo com qualquer uma dasdas reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que R^3 é metila e R^4 é
15 metila ou etila ou isobutila, preferencialmente $\text{R}^3 = \text{metila}$ e $\text{R}^4 = \text{etila}$.
7. Composição de silicone, de acordo com qualquer uma dasdas reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o alcoxissilano da fórmula (II) é viniltrimetoxissilano ou tetraetoxissilano ou uma mistura des-
ses.
- 20 8. Composição de silicone, de acordo com qualquer uma dasrei- vindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a composição com- preende um promotor de aderência, mais particularmente, um alcoxissilano substituído por grupos amino-funcionais.
9. Composição de silicone, de acordo com qualquer uma dasdas

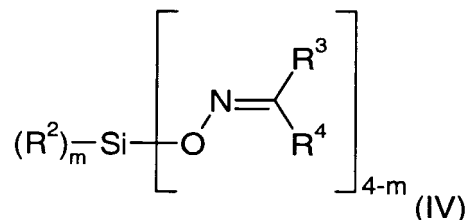
reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a composição de silicone, além de ao menos um polidiorganossiloxano terminado em cetoximossilano da fórmula geral (I) e além de ao menos um alcoxissilano da fórmula geral (II), compreende adicionalmente ao menos um plastificante, ao menos um catalisador, e ao menos uma carga.

10. Processo para preparar uma composição de silicone, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, compreendendo as etapas de:

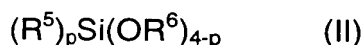
(a) reagir ao menos um polidiorganossiloxano terminado em hidróxi da fórmula geral (III)



com ao menos um cetoximossilano da fórmula geral (IV)



(b) adicionar ao menos um alcoxissilano da fórmula geral (II)



11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o plastificante é usado na etapa (a) de reagir.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que os aditivos adicionais tais como catalisadores, cargas, reguladores reológicos ou promotores de aderência, por exemplo, são adicionados simultaneamente com a etapa (b) ou após a etapa (b).

13. Método de selagem, compreendendo as etapas de:

- aplicar uma composição de silicone como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 9 entre um substrato **S1** e um substrato **S2**,
- curar a composição de silicone por contato com umidade, os substratos **S1** e **S2** sendo iguais ou diferentes um do outro.

14. Método, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que ao menos um dos substratos, **S1** ou **S2**, é vidro, cerâmica de vidro, concreto, cimento, tijolo, telha, cerâmica, gesso, uma pedra natural tal como granito ou mármore; um metal ou uma liga tal como alumínio, aço, metal não ferroso, metal galvanizado; madeira, plásticos tais como PVC, polycarbonato, PMMA, poliéster, resina epóxi, revestimento em pó, esmalte, uma tinta e ou acabamento, mais particularmente um acabamento automotivo.

15. Artigo compreendendo ao menos uma composição de silicone curada em umidade como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 9.

16. Artigo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o artigo é uma estrutura de construção, um produto industrial ou um meio de transporte, mais particularmente uma construção, ou uma parte dessa.

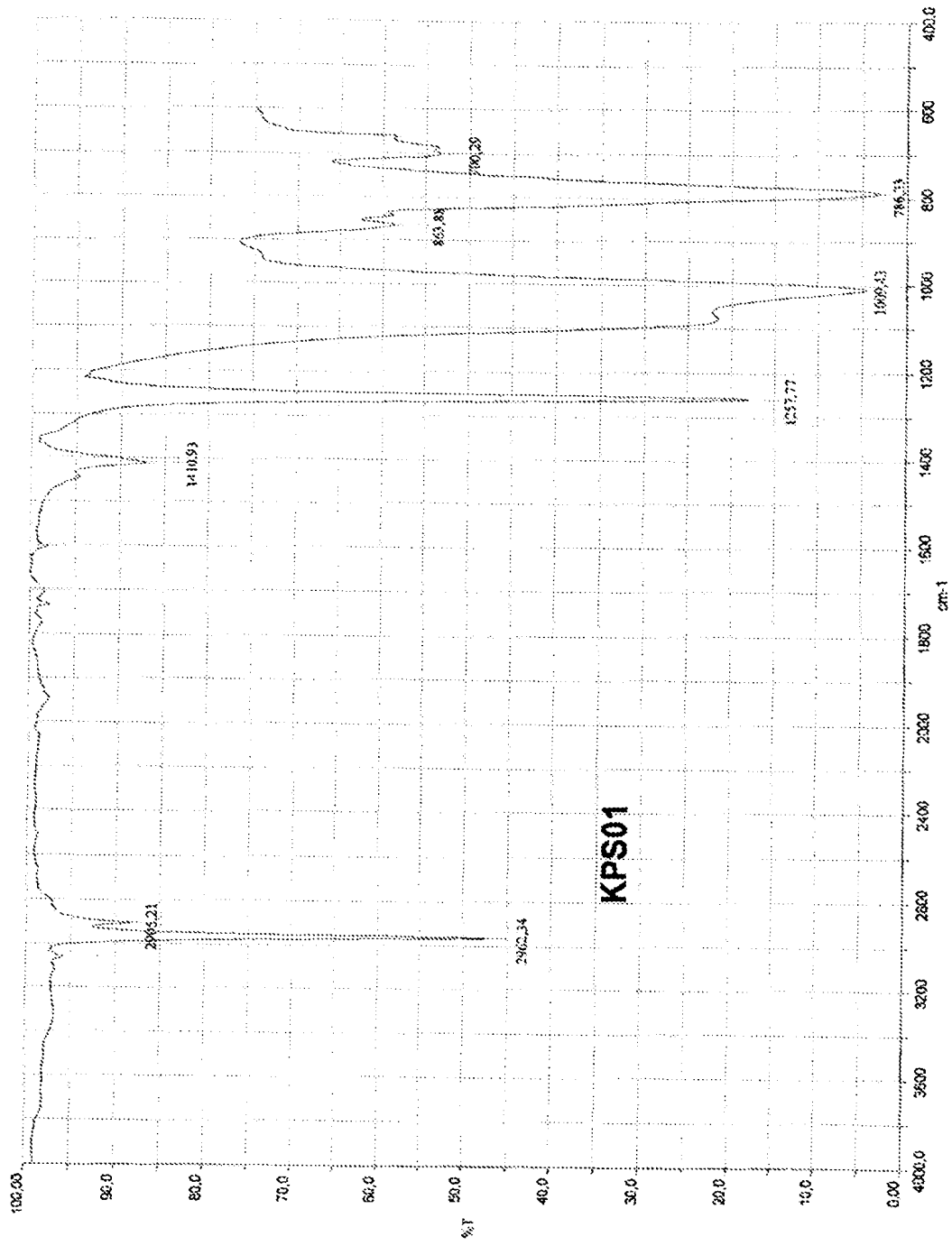


FIG. 1

RESUMO

Patente de Invenção: "**COMPOSIÇÃO DE SILICONE**".

5 A presente invenção refere-se a composições de silicone que compreendem ao menos um polidiorganossiloxano terminado em cetoximossilano e também ao menos um alcoxissilano. Essas composições são reticuladas neutramente e combinam um baixo odor com alta aderência e boa estabilidade de armazenamento.