



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 287 938**

51 Int. Cl.:  
**C08L 83/04** (2006.01)  
**C08K 5/057** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **96303986 .2**  
86 Fecha de presentación : **03.06.1996**  
87 Número de publicación de la solicitud: **0747443**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **11.12.1996**

54 Título: **Método para sellar juntas con composiciones de organosiloxano curables por humedad.**

30 Prioridad: **08.06.1995 GB 9512347**  
**17.04.1996 GB 9607985**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.12.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.12.2007**

73 Titular/es: **DOW CORNING S.A.**  
**Parc Industriel**  
**7180 Seneffe, BE**

72 Inventor/es: **De Buyl, François y**  
**Leempoel, Patrick**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 287 938 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

Método para sellar juntas con composiciones de organosiloxano curables por humedad.

5 Esta invención se ocupa de un método de sellar juntas con composiciones de organosiloxano curables por humedad, que son curables formando elastómeros, y también se refiere al uso de tales composiciones como materiales sellantes en dicho método.

10 Son bien conocidas las composiciones de organosiloxano que curan dando sólidos elastoméricos. Típicamente, tales composiciones se obtienen mezclando un polidiorganosiloxano que tiene grupos terminales reactivos, generalmente grupos silanol, con un agente reticulante de silano para el polidiorganosiloxano, por ejemplo un alcoxisilano, un acetoxisilano, un oximosilano o un aminosilano. Estos materiales son curables frecuentemente al exponerse a la humedad atmosférica a temperatura ambiente.

15 Una aplicación importante de las composiciones curables anteriormente descritas es su uso como sellantes. En el uso como sellantes, es importante que la composición sea capaz de curar en capas comparativamente gruesas para proporcionar un cuerpo elastomérico que tenga un espesor mayor que aproximadamente 2 mm. Es frecuentemente deseable que la composición cure lo suficientemente rápido para proporcionar un sello acústico en varias horas, pero no tan rápidamente que la superficie no pueda mecanizarse en la configuración deseada poco después de la aplicación.  
20 Entre los atributos específicamente deseables para tales composiciones están una velocidad rápida de curado de la superficie, buena elasticidad de la película formada y ausencia de pegajosidad superficial después del curado durante aproximadamente 24 horas. También, se ha deseado durante mucho tiempo tener un producto transparente, translúcido o "transparente como el agua" que retenga su translucidez y ausencia de color durante el uso.

25 Para alcanzar la velocidad deseada de curado de las composiciones de silicona curadas con alcoxisilano, se ha convertido en una práctica emplear ciertos compuestos orgánicos de titanio como catalizadores para la reacción de condensación. Algunos de estos compuestos de titanio son aptos para reaccionar con metoxisilano para formar un precipitado blanco en las composiciones que los contienen, y esto provoca una alteración del color y restringe la capacidad de curado de la composición. También, los compuestos de titanio más generalmente preferidos para este propósito son  
30 los derivados de alcoholes primarios o secundarios, por ejemplo alcohol isopropílico, alcohol n-bútilico. Sin embargo, los compuestos de titanio empleados en la práctica a menudo son inadecuados para promover un curado suficientemente rápido y/o en profundidad, y es una práctica emplear un agente quelante, por ejemplo un acetilacetato, como acelerador y estabilizante del compuesto de titanio. El acetilacetato se puede mezclar con el compuesto de titanio o hacerse reaccionar con él para proporcionar un complejo. Estos materiales que contienen acetato conducen inevitablemente a un producto de silicona curado que tiene un matiz amarillo. Se ha buscado durante muchos años una solución al problema del amarilleo, pero antes de la presente invención no se ha sabido cómo lograr las características de velocidad de curado deseada junto con el no amarilleo de los materiales curados por alcoxisilano.  
35

40 La patente europea EP0164470 describe una composición líquida de organopolisiloxano curable por la humedad y un procedimiento de revestimiento para revestir la composición de organopolisiloxano. La composición de organopolisiloxano se usa como revestimiento liberador del adhesivo para un respaldo de etiquetas, y el curado del organopolisiloxano puede llevar tan poco tiempo como 5 segundos. El organopolisiloxano contiene una gran cantidad de un éster de titanio, tal como titanato de tetraisopropilo.

45 La patente europea EP0638622 describe una composición de revestimiento de organosiloxano curable por la humedad para el uso como revestimientos adaptables a las formas para componentes electrónicos y tarjetas de circuitos. Las composiciones son catalizadas por un compuesto de organotitanio. Los autores de la invención han encontrado ahora, sorprendentemente, que si se emplea un miembro seleccionado de una cierta clase restringida de compuestos de un elemento que tiene una valencia de 4 y seleccionado del Grupo IVB de la Tabla Periódica (por ejemplo titanio) se pueden proporcionar composiciones de silicona curadas por alcoxisilano, curables a temperatura ambiente en presencia de  
50 humedad atmosférica a una velocidad deseada y hasta un grosor deseado sin la presencia de acelerador/estabilizante de acetilacetato, y proporcionar productos curados translúcidos, "transparentes como el agua".

55 La presente invención proporciona, en uno de sus aspectos, un método de formar una masa elastomérica entre superficies que es adherente al menos a dos de tales superficies, método que comprende introducir entre las superficies una masa de una composición curable por humedad que comprende (A) el producto obtenible mezclando un material polimérico que tiene no menos que dos grupos enlazados a silicio que son grupos hidroxilo o alcoxi, y un curativo de alcoxisilano, y (B) un material catalítico para catalizar la reacción de condensación entre el material polimérico y el alcoxisilano, caracterizado porque el material catalítico comprende un compuesto acorde con la fórmula general  
60  $M[OR]_x[OR']_y$ , donde M representa un metal que tiene una valencia de 4 seleccionado del Grupo IVB de la Tabla Periódica, x tiene un valor medio de 0 a 1, y tiene un valor medio de 3 a 4 y  $x + y = 4$ , R' representa un grupo hidrocarbonado alifático monovalente o terciario y R representa un grupo isopropilo o un grupo hidrocarbonado alifático lineal monovalente que tiene de 1 a 6 átomos de carbono que es diferente de R'.

65 Los productos elastoméricos curados de dichas composiciones y el uso de tales composiciones para sellar juntas, cavidades y similares están también incluidos dentro del alcance de esta invención.

## ES 2 287 938 T3

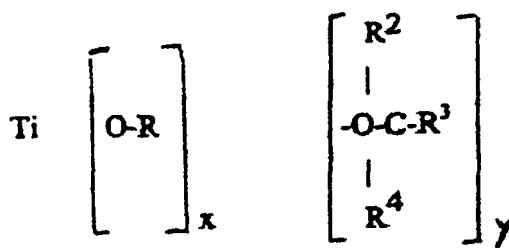
En una composición acorde con el método de la invención, el material polimérico es acorde con la fórmula general X-A-X, donde A puede ser cualquier cadena molecular orgánica o de siloxano deseada, por ejemplo una cadena de polioxialquileo o más preferiblemente una cadena de polidiorganosiloxano, y por tanto incluye preferiblemente unidades siloxano R''<sub>s</sub>SiO<sub>4-s/2</sub> en las que R'' representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo un grupo metilo, un grupo vinilo o un grupo fenilo, o un grupo alquilo fluorado, y s tiene un valor de 0, 1 ó 2. Los materiales preferidos son materiales lineales, es decir, s = 2 para todas las unidades. Los materiales preferidos tienen cadenas de polidiorgano-siloxano acordes con la fórmula general -(R''<sub>2</sub>SiO)<sub>t</sub>- en la que cada R'' representa un grupo metilo y t tiene un valor de aproximadamente 200 a aproximadamente 1500. Los materiales adecuados tienen viscosidades del orden de aproximadamente 500 mPa.s a aproximadamente 200.000 mPa.s. Los grupos X del material polimérico son grupos hidroxilo o alcoxi y se pueden seleccionar, por ejemplo, entre -R''<sub>2</sub>SiOH, -R''Si(OR<sup>5</sup>)<sub>2</sub>, -Si(OR<sup>5</sup>)<sub>3</sub>, -R''<sub>2</sub>SiOR<sup>5</sup> ó -R''<sub>2</sub>SiR'''SiR'''<sub>p</sub>(OR<sup>5</sup>)<sub>3-p</sub> donde R'' es como se mencionó anteriormente, (y es preferiblemente metilo), R''' es un grupo hidrocarbonado divalente que puede estar interrumpido por uno o más espaciadores de siloxano que tienen hasta seis átomos de silicio, R<sup>5</sup> es un grupo alquilo u oxialquilo en el que los grupos alquilo tienen hasta 6 átomos de carbono y p tiene el valor 0, 1 ó 2.

En un método acorde con la invención, el curativo de alcoxisilano es de la fórmula general R''<sub>4-n</sub>Si(OR<sup>5</sup>)<sub>n</sub> en la que R'' y R<sup>5</sup> son como se mencionó anteriormente y n tiene un valor de 2, 3 ó 4. Los silanos preferidos son aquellos en los que R'' representa metilo, etilo o vinilo, R<sup>5</sup> representa metilo o etilo y n es 3. Los ejemplos de silanos operativos son metiltrimetoxisilano (MTM), viniltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano y viniltrietoxisilano. Se emplea una cantidad suficiente de este silano para asegurar una estabilidad adecuada de la composición durante el almacenamiento y una reticulación adecuada de la composición cuando se expone a la humedad atmosférica.

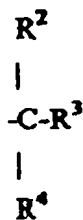
El compuesto acorde con la fórmula general M[OR]<sub>x</sub>[OR']<sub>y</sub>, preferiblemente no está presente como precipitado en la composición. Parece importante que el grupo R' tenga una estructura voluminosa para minimizar la tendencia del compuesto a asociarse para alcanzar un número de coordinación de 6, es decir, mantener la complejidad molecular del alcóxido metálico igual a 1 o al menos sustancialmente así, y preferiblemente hay varios de tales grupos. Por tanto, en los compuestos seleccionados, los autores de la invención disponen que la identidad y proporción de los grupos R' sean tales que cualquier tendencia de los grupos ligando unidos al átomo de titanio a asociarse con los de moléculas vecinas sea reducida comparada con la alcanzada cuando se emplean los catalizadores de titanato más usuales. En los materiales preferidos R' representa C(R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>), en el que cada uno de R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representa preferiblemente una cadena alifática monovalente que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los materiales más preferidos son aquellos en los que x = 0 e y = 4 y todos los grupos R' son grupos alifáticos terciarios.

Aunque M puede representar cualquiera de los elementos del Grupo IVB, los elementos preferidos son el titanio y el hafnio, siendo el más preferido el titanio.

Por tanto, los compuestos preferidos son acordes con la fórmula general



es decir, R' representa



Los materiales más preferidos son aquellos en los que dos o más de R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan grupos metilo, siendo uno cualquiera restante un grupo etilo, es decir, aquellos en los que R' representa C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ó C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. El compuesto se puede emplear en cantidades catalíticas convencionales, es decir, de aproximadamente 0,2 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del material polimérico. Estos compuestos de titanio son materiales de titanatos de

## ES 2 287 938 T3

alcoxilo altamente ramificados, y se pueden preparar antes de componerse en la composición curable. Algunos de los materiales preferidos también se pueden preparar *in situ* en la composición. La preparación de los materiales antes de su incorporación en la composición se puede llevar a cabo haciendo reaccionar tetraclorotitanio (TiCl<sub>4</sub>) o tetrakisopropoxititanio (TiPT) con un alcohol secundario ramificado o terciario seleccionado. Los materiales preferidos son los alcoholes terciarios, p.ej. terc-butanol (R' es C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (denominado en la presente memoria <sup>1</sup>BuOH) y alcohol 5 terc-amílico (R' es C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (denominado en la presente memoria <sup>1</sup>AmOH). El subproducto de la reacción, p.ej., HCl o alcohol isopropílico, se retira preferiblemente del medio de reacción para obtener el titanato de terc-alcoxilo deseado. En el método de intercambio de alcoxi, el material de partida se selecciona preferiblemente para asegurar una retirada fácil del alcohol desplazado por desvolatilización a vacío. Por tanto, el alcohol desplazado debe 10 tener un punto de ebullición más bajo que el alcohol por el que es reemplazado. Por consiguiente, no todos los titanatos de alcoxilo son adecuados para el uso con todos los alcoholes secundarios o terciarios preferidos, como será evidente a partir de la inspección de los puntos de ebullición de los alcoholes que se pueden considerar. Por ejemplo, los puntos de ebullición del isopropanol, terc-butanol, alcohol terc-amílico y n-butanol son 82°C, 83°C, 102°C y 118°C respectivamente. Se espera que la reacción del alcohol terc-amílico sea favorable con titanato de tetrakispropilo (TiPT), 15 titanato de tetraetilo (TEtT) o titanato de tetrametilo (TMeT), mientras que la reacción del alcohol terc-butílico es sólo favorable con TMeT. Los autores de la invención han encontrado que se puede hacer reaccionar TiPT con alcohol terc-amílico para formar un compuesto de titanio del que se puede demostrar por espectroscopía <sup>13</sup>C y <sup>1</sup>H NMR que es Ti (O<sup>1</sup>Am)<sub>4</sub> con una pureza cercana a 100%. En comparación, la reacción de TiPT con alcohol terc-butílico para formar el compuesto de titanio Ti(O<sup>1</sup>Bu)<sub>4</sub> con la misma pureza es más difícil de conseguir. Por tanto, para esta reacción 20 particular,



los autores de la invención han encontrado que la reacción de intercambio de éster tiene que ser realizada hasta un grado tal que la pureza del compuesto sea igual o superior a 85% en moles de Ti-(O<sup>1</sup>Bu), con el fin de proporcionar un compuesto de titanio adecuado para el uso como catalizador en una composición acorde con esta invención, para conseguir la velocidad de curado rápida y el rendimiento de pérdida de pegajosidad de las capas de la composición de más que 2 mm de grosor en una escala de tiempo razonable. Por tanto, los autores de la invención prefieren que 25 los valores de x e y en la fórmula Ti[OiPr]<sub>x</sub>[O<sup>1</sup>Bu]<sub>y</sub> estén en los intervalos para x, de 0 a 0,6 y para y de 4 a 3,4. Los compuestos más preferidos son aquellos en los que x es 0 e y es 4.

Como se mencionó anteriormente, es posible preparar algunos de los catalizadores preferidos por una técnica *in-situ*. Esto se puede hacer añadiendo a una composición que incluye ciertos titanatos de tetraalcoxilo convencionales 35 seleccionados apropiadamente, durante la constitución de la composición, un alcohol terciario o secundario ramificado seleccionado de acuerdo con el criterio del punto de ebullición mencionado anteriormente. Preferiblemente, en este aspecto, el titanato de tetraalcoxilo comprende titanato de tetra-isopropilo y el alcohol altamente ramificado comprende alcohol amílico terciario, aunque también se puede usar alcohol t-butílico si se usa un procedimiento a temperatura más alta (Ø 60°C) y separación. Con el fin de proporcionar una composición que exhibe un espectro de propiedades en términos de reología, curado, propiedades mecánicas, adhesión y apariencia, los autores de la invención prefieren emplear no menos que 4 equivalentes molares de alcohol terc-amílico por mol del titanato convencional 40 empleado.

Las composiciones usadas en el método acorde con la presente invención que contienen los materiales catalíticos preferidos pero no co-catalizador ni agente quelante curan a una velocidad aceptablemente rápida y dan productos de reacción elastoméricos translúcidos o transparentes como el agua, bien curados, en grosores mayores que 2 mm. Si se desea un curado más rápido, se puede añadir a la mezcla un quelato, por ejemplo, un acetilacetato. Se pueden emplear los materiales de acetilacetato usados convencionalmente como aceleradores/estabilizantes para los catalizadores de titanio, por ejemplo acetoacetato de etilo y acetoacetato de metilo, pero estos también conducen al 50 amarilleo del producto.

Las composiciones usadas en el método de esta invención pueden contener como constituyentes opcionales otros ingredientes que son convencionales a la formulación de sellantes elastoméricos de silicona y similares. Por ejemplo, las composiciones normalmente contendrán una o más cargas extensoras o reforzantes, finamente divididas, tales como 55 sílices pirógenas y precipitadas de alta área superficial, cuarzo triturado, tierras de diatomeas, carbonato de calcio, sulfato de bario, óxido de hierro, dióxido de titanio y negro de humo. La proporción de tales cargas empleadas dependerá de las propiedades deseadas de la composición de elastómero que se forma y del elastómero curado. Normalmente, el contenido de carga de la composición estará dentro del intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 150 partes en peso por 100 partes en peso del material polimérico.

Otros ingredientes que se pueden incluir en las composiciones son co-catalizadores para aumentar la velocidad de curado de la composición, pigmentos, plastificantes, agentes (usualmente compuestos de organosilicio) por ejemplo 65 cargas, aditivos reológicos para mejorar la capacidad de mecanizado de la composición y sustancias para la mejora de la adhesión, por ejemplo  $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano. Los co-catalizadores adecuados son bien conocidos en la técnica, e incluyen las sales metálicas de ácidos carboxílicos, por ejemplo octoato de plomo y dilaurato de dibutilestano, diacetato de dibutilestano y octoato estannoso. Otro ingrediente convencional que se puede emplear como plastificante y para reducir el módulo del elastómero curado es un polidimetilsiloxano que tiene grupos terminales triorganosiloxi en los que los sustituyentes orgánicos son p.ej. metilo, vinilo o fenilo, o combinaciones de estos grupos.

## ES 2 287 938 T3

Tales polidimetilsiloxanos tienen normalmente una viscosidad a 25°C de aproximadamente 100 a aproximadamente 100.000 mPa.s y se pueden emplear en cantidades de hasta aproximadamente 80 partes por 100 partes en peso del material polimérico.

5 Las composiciones usadas en el método de esta invención se pueden preparar mezclando los ingredientes en cualquier orden y empleando cualquier equipo de mezcla adecuado. Se prefiere, de manera general, añadir el compuesto de titanio después de mezclar entre sí el material polimérico y el silano curativo, y añadir después de esto el alcohol terciario, si se va a realizar una preparación *in-situ* del catalizador de compuesto de titanio de la invención. Cualquier ingrediente adicional opcional se puede incorporar en cualquier etapa de la operación de mezcla, pero se añade preferiblemente después del catalizador. Después de la mezcla, las composiciones se pueden almacenar en condiciones  
10 sustancialmente anhidras, por ejemplo en recipientes sellados, hasta que sean requeridas para su uso.

Las composiciones usadas en el método acorde con la invención se pueden formular como formulaciones que constan de una sola parte, que son estables en el almacenamiento pero que curan durante la exposición a la humedad atmosférica, y se pueden emplear en diversas aplicaciones, por ejemplo como materiales de revestimiento, calafateo y encapsulado. Sin embargo, son particularmente adecuadas para sellar juntas, cavidades y otros espacios en artículos y estructuras que están sujetos a movimiento relativo. Son, por tanto, particularmente adecuadas como sellantes de acabados brillantes y para sellar estructuras de construcción. Tienen propiedades de curado deseadas para proporcionar sellos curados de módulo suficientemente bajo para la mayor parte de las normas industriales, y un alargamiento a la rotura que es suficientemente elevado para la mayor parte de las normas industriales.  
15  
20

Para que la invención pueda entenderse mejor, a continuación sigue una descripción de composiciones sellantes ilustrativas seleccionadas cuya descripción ilustra la invención por medio de ejemplos. En la descripción todas las partes se expresan en peso y todas las viscosidades son a 25°C.  
25

### Ejemplo 1

Se preparó una mezcla maestra de una composición sellante mezclando a temperatura ambiente, en ausencia de humedad, 70 partes de material polimérico (Polímero A), 4 partes de metiltrimetoxisilano (MTM), 6,6 partes de sílice, 1 parte de aditivo reológico (B) y 13 partes de polidimetilsiloxano con bloques terminales trimetilsililo, fluido, de viscosidad 100 mPa.s (PDMS). El material polimérico fue un polidimetilsiloxano de la fórmula  $(OR^5)_3Si-R'''-SiR''_2-(R''_2SiO)_t-SiR''_2-R'''-Si(OR^5)_3$  en la que  $R^5$  representa etilo,  $R'''$  representa  $C_2H_4$ ,  $R''$  representa metilo y  $t$  tiene un valor tal que el polímero tiene una viscosidad de aproximadamente 60.000 mPa.s.  
30  
35

Se preparó una composición comparativa mezclando 94,6 partes de la mezcla maestra, 1 parte de metiltrimetoxisilano, 1,5 partes de titanato de tetra-n-butoxilo (TNBT), 0,3 partes de un acetoacetato de etilo como agente quelante y 0,25 partes de un promotor de la adhesión (una mezcla de  $\gamma$ -etilendiaminopropiltrimetoxisilano y  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxisilano).  
40

Se preparó una primera composición ilustrativa mezclando 94,6 partes de la mezcla maestra, 1 parte de metiltrimetoxisilano, 1,5 partes de titanato de tetra-terc-butoxilo ( $Ti-[O-C(CH_3)_3]_4$ ) (T<sup>1</sup>BT), y 0,25 partes del promotor de la adhesión (pero no acetoacetato de etilo). Se preparó una segunda composición ilustrativa mezclando 94,6 partes de la mezcla maestra, 1 parte de metiltrimetoxisilano, 1,75 partes de titanato de tetra-terc-amiloxilo ( $Ti-[O-C(C_2H_5)(CH_3)_2]_4$ ) (T<sup>1</sup>AMT), sin quelato, y 0,25 partes del promotor de la adhesión.  
45

Cada una de las composiciones se extruyó como una cuenta en un cartucho de 310 ml desde el mezclador y se almacenó en él durante 7 días. Se usó la composición de cada cartucho para proporcionar muestras curadas, a partir de las cuales se determinaron diversas propiedades físicas según métodos de ensayo normalizados. El Tiempo de Formación de Película Superficial (SOT) se determinó como el periodo de tiempo durante el cual la superficie de una cuenta aplicada de la composición se pudo mecanizar o trabajar. El tiempo de formación de película superficial se midió dispersando el material para formar una capa de 0,32±0,08 cm de espesor sobre una superficie lisa, limpia, no porosa. La muestra se expuso a la humedad relativa (HR) de 50% a 25°C. A intervalos de un minuto se tocó la superficie ligeramente con la punta de un dedo y se retiró lentamente el dedo. Esto se repitió cada minuto hasta que la muestra no se adhirió a la punta del dedo. El tiempo en minutos transcurrido desde que se dispersa el material hasta que la superficie no se adhiere a la punta del dedo se registró como Tiempo de Formación de Película Superficial. El Tiempo de Pérdida de Pegajosidad (TFT) se determinó como el periodo de tiempo transcurrido después de la extrusión de una cuenta de la composición hasta que la superficie ya no fue pegajosa al tacto. El tiempo de pérdida de pegajosidad se midió dispersando el material de 2 mm de espesor sobre una superficie lisa, limpia, no porosa. La muestra se expuso a 50% de HR a 22°C. A intervalos de 5 minutos o menos se depositó una tira limpia de polietileno sobre una superficie fresca de la muestra y se retiró suavemente. El tiempo en minutos transcurrido entre el esparcimiento de la muestra y la retirada limpia de la tira de la superficie se anotó como el tiempo de pérdida de pegajosidad. La elasticidad de la película superficial se determinó extruyendo una cuenta de la composición sobre un sustrato -exponiéndolo a las condiciones ambientales, es decir, típicamente 50% de HR y 25°C. Después de un periodo de tiempo dado, típicamente 2 horas, durante el cual se ha dejado curar la cuenta, la elasticidad de la película superficial se evalúa tirando/empujando con los dedos la película que se ha formado durante estas primeras dos horas de curado. La resistencia de la película superficial a la rotura y su recuperación elástica fue evaluada y clasificada.  
50  
55  
60  
65

## ES 2 287 938 T3

### Clasificación:

0 = deficiente, y significa que la película superficial que se ha formado es tan fina que se rompe a la primera acción de empuje/tiro;

1 = media, y significa que se forma algo de película superficial, lo bastante sólida para resistir algunos movimientos primeros de empuje/tiro;

2 = buena a excelente, y significa que se formó una película superficial muy elástica durante las primeras dos horas de curado bajo las condiciones ambientales de curado, y que se puede repetir la acción de empuje/tiro varias veces sin observarse rotura de la película superficial. La recuperación elástica de la película superficial es también muy buena en ese caso.

La pegajosidad superficial después de 24 horas se determinó esparciendo el material como para el ensayo de SOT y de TFT. El material se mantuvo simplemente en su lugar sobre la superficie limpia y lisa, no porosa, durante 24 horas después de que ha sido expuesta a las condiciones ambientales de curado. Después, la pegajosidad superficial fue evaluada aplicando la palma de la mano sobre la superficie expuesta al aire.

### Clasificación:

0 = mala, es decir, muy pegajosa después de las 24 horas de curado: el material se queda pegado en la mano;

1 = media, es decir, pegajoso: se siente el material pegajoso a la mano, pero la fuerza de adhesión entre el material y la mano es demasiado pequeña para dejar que la muestra permanezca pegada a la mano;

2 = excelente, es decir, casi no pegajoso al tacto después de las 24 horas de curado, y el material está totalmente curado en la superficie. Se determinó la profundidad de curado (CID) como el espesor en mm de la composición que se encontró que se había curado hasta un estado elastomérico durante el envejecimiento a la temperatura y humedad ambientales durante un período especificado. El color del material curado se determinó a partir de muestras de la composición no curada. Antes de realizar los ensayos, estas muestras se sometieron a un envejecimiento acelerado en el cartucho a 70 grados C durante 1 semana. Después, las composiciones se aplicaron entre dos placas de vidrio (usando un dispositivo para la medición del color asociado con un equipo Macbeth Color Eyes) bajo las condiciones ambientales de 23 grados C y 50% de humedad relativa. El color se midió de dos maneras, a saber, por evaluación visual con la muestra entre las placas de vidrio contra una superficie blanca con el fin de enfatizar el color transparente como el agua (en las Tablas "transparente" significa "incoloro" o "transparente como el agua") de los ejemplos ilustrativos y la decoloración amarillenta de la composición comparativa, y en segundo lugar por medición óptica. La segunda y más cuantitativa manera de medir el efecto de decoloración fue obtener un valor numérico (Db) del amarilleo en una escala amarilla/azul, es decir, cuanto más amarilla es la composición, más positivo es el valor Db, mientras que cuanto más azul es la composición, menos positivo es el valor Db. Es importante comparar los valores Db (índice de amarilleo) para composiciones de una opacidad similar (es decir, % de luz transmitida a través de la muestra) con el fin de evitar la influencia de la dispersión de la luz debida a la presencia de la carga reforzante usada en la composición. El Índice de Amarilleo (YI) se define según el método de ensayo ASTM D1925, que describe el amarilleo en una escala amarillo/azul: los valores negativos (-)YI indican una formulación más azulada/transparente, mientras que los valores positivos (+)YI indican una composición más amarillenta. El ensayo se realizó en cuanto a los valores Db. Los resultados se muestran en la Tabla.1

(Tabla pasa a página siguiente)

# ES 2 287 938 T3

TABLA 1

5	Propiedad	Composición		
		Comparativa	Primera Ilustrativa	Segunda Ilustrativa
10	Velocidad de curado			
	SOT (min)	17	9	20
	TFT (min)	38	41	50
15	CID 48 h - mm	2	2,1	NT
20	Elasticidad de la película	2	2	2
	Pegajosidad superficial	2	2	2
25	Color			
30	Visual, por reflexión	amarillo	transparente	transparente
35	Numérico, por Equipo Colour Eye			
40	D bb	8	3,7	3,6
	% de opacidad	77,5	77,5	77,4
45	YI	+8,2	-10,9	-10,5

A partir de estos resultados puede verse que las composiciones ilustrativas que emplean los compuestos de titanio seleccionados sin agente quelante se curan de una manera comparable a la composición Comparativa, pero se considera que los materiales curados son transparentes y no amarillean.

55

60

65

## ES 2 287 938 T3

### Ejemplo 2

Se prepararon composiciones mezclando entre sí lotes de ingredientes empleados en las composiciones del Ejemplo 1 pero en las cantidades mostradas en la Tabla 2. Las composiciones se evaluaron como en el Ejemplo 1 y los resultados se muestran en la Tabla 3. El agente quelante usado fue acetoacetato de etilo y el co-catalizador usado fue dilaurato de dibutilestaño.

TABLA 2

Material	Composición			
	Comparativa		Ilustrativa	
	Segunda	Primera	Tercera	Cuarta
Polímero A	70	70	70	70
Fluido	13	13	13,4	13
MTM	5,2	5,2	5,2	5,2
TNBT	1,5	1,5	0	0
T <sup>1</sup> BT	0	0	1,5	0
T <sup>1</sup> AMT	0	0	0	1,89
Agente quelante	0,3	0	0	0
Silice	6	6	6	6
Aditivo reológico	1	1	1	1
Promotor de la adhesión	0,25	0,25	0,25	0,25
Dilaurato de dibutilestaño	-	0,08	-	-

# ES 2 287 938 T3

TABLA 3

Propiedad	Composición			
	Comparativa		Ilustrativa	
	Segunda	Primera	Tercera	Cuarta
Velocidad de curado				
SOT (min)	65	72	60	10
TFT (min)	112	165	110	20
CID 24 h (mm)	2,51	2,51	2,94	3,19
Elasticidad de la película	1	0	2	2
Pegajosidad superficial	2	0	2	2
Color				
Visual, por reflexión	amarillo	transparente	transparente	transparente
Numérico, por equipo Colour Eye				
D bb	8,57	3,5	3,7	4,2
% de opacidad	71	70	71	70
YI	+8,9	-10,7	-14,5	-10,3

Como puede verse a partir de estos resultados, la composición Comparativa 2, que contenía TNBT y un quelato, fue un producto amarillo. La composición Comparativa 3 no contenía quelato y fue un producto transparente, pero el sistema catalítico, incluyendo el co-catalizador, fue inadecuado para conseguir un curado comparable y se decoloró con el envejecimiento bajo las condiciones ambientales. Las composiciones ilustrativas tercera y cuarta, que contenían los compuestos de titanio preferidos, fueron transparentes y curaron de un modo aceptable.

### Ejemplo 3

Se preparó una segunda mezcla maestra de composición sellante mezclando a temperatura ambiente, en ausencia de humedad, 70 partes de un segundo polímero (A2) 5,5 partes de metiltrimetoxisilano (MTM), 8 partes de sílice de pirólisis, 13 partes de PDMS, 0,6 partes del promotor usado en los Ejemplos 1 y 2 y 1 parte del aditivo reológico. El segundo polímero A2 fue el mismo que el primer material polimérico (A) pero  $\eta$  tenía un valor tal que el polímero tenía una viscosidad de aproximadamente 80.000 mm<sup>2</sup>/s.

Se mezclaron diversas proporciones de compuestos de titanio con esta mezcla maestra como se presenta en la Tabla 4.

Estos compuestos de titanio se produjeron haciendo reaccionar titanato de tetraisopropilo, Ti(OiPr)<sub>4</sub>, con alcohol butílico terciario para formar los compuestos de titanio Ti(OiPr)<sub>x</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>y</sub>. El intercambio de alcoxi se realizó y repitió de modo suficiente para proporcionar diversos compuestos en los que los valores de  $\underline{x}$  e  $\underline{y}$  variaron.

## ES 2 287 938 T3

Los productos fueron separados y usados como catalizador.

Las composiciones se ensayaron como se bosquejó anteriormente y como sigue.

5 La penetración (mm/10) se midió vertiendo una muestra de la composición sin curar en una copa. El puntero de un penetrómetro se bajó hacia la superficie y su profundidad de penetración a través de la superficie durante 3 segundos se registró como la Penetración.

10 La formación de hilos de la sustancia (“stringing”) (mm) se midió usando un recipiente llenado con la muestra y montado sobre una abrazadera inferior de un tensiómetro y una boquilla montada en una abrazadera superior. Para medir la formación de hilos se movió la abrazadera inferior para hacer que la boquilla se sumergiera en la muestra hasta una profundidad de 20 mm. Después, la abrazadera inferior se impulsó hacia abajo a 1000 mm por minuto.

15 Se midió el Módulo 100% (MPa), el Alargamiento a la Rotura (%) y la Resistencia a la Tracción (MPa) usando una lámina gruesa de 2 mm de espesor estándar de ensayo moldeada y curada de cada composición, que había sido curada por exposición a la atmósfera a temperatura ambiente sobre una superficie plana durante al menos 7 días. Se cortaron bandas de la muestra curada y se estiraron hasta la rotura en un tensiómetro, y se registraron las distintas medidas.

20 La dureza (Shore A) se midió usando una muestra curada del material y un durómetro, y la escala se leyó dentro de los 2 segundos después de que el pie estuvo en contacto firme con la muestra.

La Opacidad (L)% se midió usando un equipo Colour Eye para ver la transparencia de una muestra de 6 mm de espesor interpuesta entre dos placas de vidrio en comparación con la matriz polimérica sola.

25 Como puede verse a partir de los resultados mostrados en la Tabla 4, las composiciones B4 y B5 tuvieron un curado excelente, es decir, un tiempo corto de formación de película superficial y de pérdida de pegajosidad, una rápida formación de una película superficial altamente elástica en la fase temprana del curado y una composición totalmente exenta de pegajosidad al tacto después de las primeras 24 horas de curado, y excelentes propiedades de no amarilleo. En estas composiciones, los valores para  $\bar{x}$  en la fórmula general  $Ti(OiPr)_x(O^tBu)_y$  fueron 0,56 y 0,12, y  
30 los valores para  $\bar{y}$  fueron 3,44 y 3,88 respectivamente, donde  $(\bar{x} + \bar{y}) = 4$ . Cuando  $\bar{y}$  es menor que 3,40, se obtuvieron productos transparentes pero las composiciones mostraron un curado menos rápido para una condición exenta de pegajosidad (TFT) y un desarrollo mucho más lento de una película superficial elástica y sólida (SOT). El intervalo aceptable de propiedades parece disponible cuando  $\bar{y} = 3$  (B3). Cuando  $\bar{y}$  es menor que 3,00, y típicamente  $\bar{y} = 2,00$   
35 y 1,00 (composición B2 y B1 respectivamente), se obtuvo también un producto transparente, pero la composición mostró un curado mucho menos rápido hasta un material exento de pegajosidad -si lo fue- y se observó un aumento de la elasticidad de la película superficial muy deficiente. También, las composiciones B4 y B5 mostraron una buena adhesión a diversos sustratos.

40

(Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

## ES 2 287 938 T3

TABLA 4

Composición	B1	B2	B3	B4	B5
Reactivo	Partes	Partes	Partes	Partes	Partes
Polimero A2	70	70	70	70	70
Fluido	13	13	13	13	13
MTM	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Titanato	2,10	2,20	2,2	2,34	2,38
Ti(OiPr) <sub>x</sub> (O <sup>t</sup> Bu) <sub>y</sub>					
x =	3,00	2,00	1,0	0,56	0,12
y =	1,00	2,00	3,0	3,44	3,88
Aditivo reológico	1	1	1	1	1
Sílice pirógena	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Propiedades físicas					
• SOT	38	35	10	4,5	4,5
• TFT	40*	40*	20	10	10
• Elasticidad de la película superficial	0	0	1	2	2
• Pegajosidad después de 24 horas	0	0	1	2	2
• CID a 25°C; 50% de HR	3	3	2,7	2,8	2,5
• Formación de hilos	83	80	82	59	54
• Penetración	193	156	181	186	180
• Resist. a la tracción	1,5	1,5	1,9	2	1,7
• Módulo 100	0,58	0,64	0,64	0,63	0,65
• Alarg. a la rotura	287	280	328	356	305
• Dureza	24	25	25	26	27
Color Visual	Transparente/ blanco	Transparente/ blanco	Transparente/ blanco	Transparente/ blanco	Transparente/ blanco

\* Película superficial de calidad deficiente y pegajosidad eliminada después de 24 horas

## ES 2 287 938 T3

### Ejemplo 4

Los ingredientes de la segunda mezcla maestra de la composición sellante se mezclaron en un procedimiento discontinuo. También se incluyó en los materiales titanato de tetraisopropilo y alcohol amílico terciario, en las proporciones mostradas en la Tabla 5. En estas composiciones se añadió el alcohol antes del TiPT, con la excepción de A5, en que se invirtió el orden de adición. Las composiciones se ensayaron como se hace referencia en los Ejemplos precedentes, y los resultados se presentan en la Tabla 5. La composición Comparativa C contenía una mezcla de 1,5 partes de TnBT y 0,30 partes de acetoacetato de etilo como catalizador. Como puede verse, la composición C fue amarilla y la composición A1 no se curó particularmente bien. Las otras, particularmente las composiciones A3 y A5, demostraron excelentes características de curado, así como ser transparentes como el agua. Se obtuvieron resultados similares cuando los ingredientes fueron suministrados a un extrusor de doble husillo y mezclados en él, con temperaturas de aproximadamente 60°C y extracción del alcohol formado como subproducto del extrusor. Se asumió que los compuestos  $Ti(OiPr)_x(O^iAm)_y$  se formaron *in situ*, con  $\underline{x} < 0,6$  e  $\underline{y} > 3,4$ , donde  $\underline{x} + \underline{y} = 4$ .

TABLA 5

Composición	C	A1	A2	A3	A5
<b>Reactivo</b>	<b>Partes</b>	<b>Partes</b>	<b>Partes</b>	<b>Partes</b>	<b>Partes</b>
Polímero A	70	70	70	70	70
Fluido	13	13	13	13	13
MTM	4	4		4	4
Alcohol terc-amílico	ND	0,00	1,86	3,72	3,72
N equiv =	ND	0	4	8	8
Catalizador TiPT	-	1,50	1,50	1,50	1,50
$Ti(OiPr)_x(O^iAm)_y$					
x =	ND	4	1,0	0,4	0,4
y =	ND	0	3,0	3,6	3,6
<b>Aditivo</b>					
reológico	1	1	1	1	1
Sílice	8	8	8	8	8
Promotor de la adhesión	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
	<b>Propiedades físicas</b>				
• SOT	80	35	4	1,2	2
• TFT	90	45	15	7	7
• Elasticidad de la película superficial	0	0	1	2	2
• Pegajosidad después de 24 horas	0	0	1	2	2
• CID	3,8	4,5	4,3	4,2	4,5
• Formación de hilos	61	77	56	39	57
• Penetración	107	146	137	142	143
• Tracción	1,99	1,50	1,55	1,80	1,46
• Módulo 100	0,65	0,46	0,52	0,54	0,53
• Alarg. a la rotura	350	393	402	434	375
• Dureza	25	-	-	-	-
Color	Amarillo	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente
Opacidad	86	83	86	83	80

## REIVINDICACIONES

1. Un método de sellar juntas, cavidades y otros espacios en artículos y estructuras que están sujetos a movimiento relativo, formando una masa elastomérica entre superficies, masa elastomérica que es adherente al menos a dos de tales superficies, comprendiendo dicho método introducir entre las superficies una masa de una composición curable por humedad capaz de curar formando un cuerpo elastomérico, que comprende (A) el producto obtenible mezclando un material polimérico que tiene no menos que dos grupos enlazados a silicio que son grupos hidroxilo o alcoxi y un curativo de alcoxisilano, y (B) un material catalítico para catalizar la reacción de condensación entre el material polimérico y el alcoxisilano, **caracterizado** porque el material catalítico comprende un compuesto según la fórmula general  $M[OR]_x[OR']_y$  donde M representa un metal que tiene una valencia de 4 seleccionado del Grupo IVB de la Tabla Periódica, x tiene un valor medio de 0 a 1, y tiene un valor medio de 3,0 a 4,0 y  $(x + y) = 4$ , R' representa un grupo hidrocarbonado alifático terciario o secundario ramificado, monovalente, y R representa un grupo hidrocarbonado alifático lineal monovalente que tiene 1 a 6 átomos de carbono que es diferente de R'.

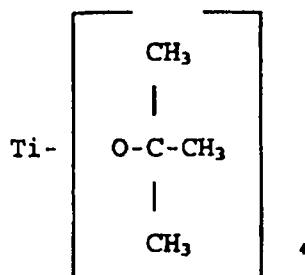
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que M representa titanio.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que R' representa  $C(R^2R^3R^4)$ , en el que cada uno de  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  representa una cadena alifática monovalente que tiene 1 a 6 átomos de carbono.

4. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que R' se selecciona del grupo que consiste en butilo terciario y amilo terciario.

5. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R representa el grupo isopropilo.

6. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el material catalítico consiste únicamente en



7. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el material polimérico es un polidiorganosiloxano al menos sustancialmente lineal que tiene grupos terminales  $\text{SiMe}_2\text{OH}$  ó  $\text{SiMe}_2\text{R}''$  '  $\text{Si}(\text{OR}''')_3$ , en el que R''' es un grupo hidrocarbonado divalente que puede estar interrumpido por uno o más espaciadores de siloxano que tienen hasta seis átomos de silicio.

8. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el alcoxisilano es metiltrimetoxisilano.

9. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la composición comprende una carga finamente dividida.

10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la carga finamente dividida es predominantemente sílice.

11. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que (A) se mezcla con un compuesto de tetraalcoxítanio y un alcohol terciario, compuesto y alcohol que reaccionan para formar B *in situ*.

12. Uso de una composición curable por humedad como masa elastomérica sellante entre dos superficies a las cuales es adherente, comprendiendo dicha composición curable por humedad:

a) el producto obtenible mezclando un material polimérico que tiene no menos que dos grupos enlazados a silicio que son grupos hidroxilo o alcoxi y un curativo de alcoxisilano, y

b) un material catalítico para catalizar la reacción de condensación entre el material polimérico y el alcoxisilano, **caracterizado** porque el material catalítico comprende un compuesto acorde con la fórmula general  $M[OR]_x[OR']_y$ , donde M representa un metal que tiene una valencia de 4 seleccionado del Grupo IVB de la Tabla Periódica, x tiene un valor medio de 0 a 1, y tiene un valor medio de 3,0 a 4,0 y  $x + y = 4$ , R'

## ES 2 287 938 T3

representa un grupo hidrocarbonado alifático terciario monovalente y R representa un grupo isopropilo o un grupo hidrocarbonado alifático lineal monovalente que tiene 1 a 6 átomos de carbono que es diferente de R';

5 siendo usada dicha masa elastomérica para sellar juntas, cavidades y otros espacios en artículos y estructuras que están sujetos a movimiento relativo.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65